



Étude et développement d'un procédé de traitement des odeurs par oxydation à l'ozone : application aux effluents gazeux d'usines de production de superphosphate

Leticia Vitola Pasetto

► To cite this version:

Leticia Vitola Pasetto. Étude et développement d'un procédé de traitement des odeurs par oxydation à l'ozone : application aux effluents gazeux d'usines de production de superphosphate. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2019. Français. ⟨NNT : 2019INPT0061⟩. ⟨tel-04167418⟩

HAL Id: tel-04167418

<https://theses.hal.science/tel-04167418v1>

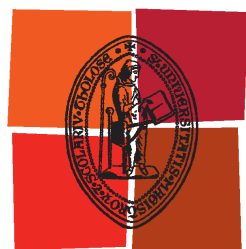
Submitted on 20 Jul 2023

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.



HAL Authorization



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme LETICIA VITOLA PASETTO

le jeudi 18 juillet 2019

Titre :

Etude et développement d'un procédé de traitement des odeurs par oxydation à l'ozone. Application aux effluents gazeux d'usines de production de superphosphate.

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

Directeur(s) de Thèse :

MME MARIE-HÉLÈNE MANERO

MME VALERIE SIMON

Rapporteurs :

M. DOMINIQUE WOLBERT, ECOLE NATIONALE SUP DE CHIMIE DE RENNES

M. FREDERIC THEVENET, IMT LILLE DOUAI

Membre(s) du jury :

M. JEAN-MICHEL GUILLOT, ENS Mines- IMT Alès, Président

M. FRÉDÉRIC VIOLLEAU, EI PURPAN, Membre

M. LAURENT WILLAIN, GROUPE ROULLIER, Invité

Mme ISABELLE POLAERT, INSA ROUEN, Membre

Mme MARIE-HÉLÈNE MANERO, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

Mme VALERIE SIMON, TOULOUSE INP, Membre

RÉSUMÉ

Dans le procédé de production d'engrais à base de superphosphate, l'attaque de la roche phosphatée par l'acide sulfurique génère des sous-produits gazeux odorants. Bien que leurs émissions se situent dans les limites réglementaires, les usines d'engrais à base de superphosphate sont susceptibles de causer des nuisances olfactives pour les riverains. Cette thèse propose d'étudier la faisabilité d'un procédé de traitement des odeurs par l'ozonation en phase gazeuse homogène.

Une première étape de priorisation des composés chimiques ayant le potentiel odorant le plus important a été réalisée. Ce classement a été effectué à partir d'un rapport technique fourni par notre partenaire industriel basé sur une campagne de mesure olfactométrique et de caractérisation chimique des gaz émis par la cheminée d'une usine de production des engrais superphosphate. À partir du calcul de la valeur d'activité odorante (OAV), deux familles de composés ont été ciblées : les composés soufrés – représentés par le sulfure d'hydrogène (H_2S), le sulfure d'éthylméthyle (MES) et le disulfure de diméthyle (DMDS) – et les aldéhydes (représentés par le propanal et le butanal).

Deux techniques analytiques (GC/FID et SIFT/MS) ont été mises en œuvre afin d'évaluer les performances d'élimination de ces composés, la difficulté d'analyser une matrice gazeuse contenant de l'ozone ayant été mise en évidence. Ainsi, une interférence de l'ozone sur l'analyse des aldéhydes par GC/FID a été identifiée. La technique SIFT/MS a, quant à elle, nécessité un développement important.

L'ozonation d'effluents gazeux modèles a été réalisée en suivant l'élimination des composés cibles dans différentes conditions de fonctionnement (temps de résidence, température du réacteur, concentration en ozone et taux d'humidité) dans un domaine expérimental compatible avec les contraintes industrielles.

Les composés soufrés ont présenté des taux d'élimination élevés, particulièrement dans le cas de H_2S , dont les conversions ont atteint environ 80%. Les monosulfures (MES) et disulfures organiques (DMDS) se sont montrés moins réactifs à l'ozone, puisque les conversions sont restées assez faibles (de l'ordre de 30% pour un ratio O_3 /soufrés similaire). Dans la gamme de conditions opératoires utilisées, ni l'humidité, ni le temps de résidence dans le réacteur n'ont montré d'influence considérable. La concentration d'ozone s'avère être le paramètre du procédé le plus influant, ayant un effet positif sur les taux de conversion des trois composés soufrés étudiés. Parallèlement, pour le DMDS, une augmentation de la température du réacteur a aussi amélioré la conversion. De manière globale, les taux de conversion les plus importants ont été obtenus pour les ratio O_3 /soufrés et la température du réacteur les plus élevés. À l'inverse, même lorsque les conditions de réaction les plus favorables ont été appliquées (température et concentration d'ozone les plus élevées), les aldéhydes se sont montrés non réactifs vis-à-vis de l'ozone.

Malgré les faibles conversions obtenues, l'utilisation du SIFT/MS a permis d'identifier les principaux sous-produits de la réaction ozone-composés soufrés en phase gazeuse comme étant le méthyléthylsulfoxyde (MESO), le méthyléthylsulfone (MESO_2), le diméthyl thiosulfinate (DMSOS), les isomères de diméthyl thiosulfonate (DMSO_2S), le diméthyl disulfoxyde ($\text{DM}(\text{SO})_2$) et également le dioxyde (SO_2) et le trioxyde de soufre (SO_3).

Le procédé de traitement des odeurs par ozonation directe des gaz en sortie de cheminée industrielle apparaît donc difficilement envisageable en raison de la faible efficacité d'élimination des composés malodorants démontrée dans nos essais. En revanche, cette technique couplée avec une absorption chimique pourrait s'avérer intéressante pour éliminer les nuisances olfactives avec une bonne efficacité.

ABSTRACT

In the superphosphate-based fertilizers production process, the attack of phosphate rock by sulfuric acid generates odorous gaseous by-products. Although their emissions are within regulatory limits, superphosphate fertilizer plants are likely to cause odor nuisance to residents. This thesis proposes to study the feasibility of a process of odor treatment by ozonation in homogeneous gas phase.

A first step of prioritization of the chemical compounds with the most important odorous potential has been realized. This ranking was established from a technical report provided by our industrial partner based on a campaign of olfactometric measurement and chemical characterization of the gases emitted by the chimney of a superphosphate fertilizer production plant. From the calculation of the odor activity value (OAV), two families of compounds were targeted: sulfur compounds - represented by hydrogen sulphide (H_2S), ethylmethyl sulphide (MES) and dimethyl disulfide (DMDS) - and aldehydes (represented by propanal and butanal).

Two analytical techniques (GC/FID and SIFT/MS) were applied in order to evaluate the elimination performance of these compounds, the difficulty of analyzing a gaseous matrix containing ozone having been demonstrated. Thus, ozone interference on GC/FID analysis of aldehydes has been identified. The SIFT/MS technique, in turn, required significant development.

The ozonation of model gaseous effluents was carried out following the elimination of the target compounds under different operating conditions (residence time, reactor temperature, ozone concentration and moisture) in an experimental field compatible with the industrial constraints.

The sulfur compounds exhibited high removal rates, particularly in the case of H_2S , whose conversions reached about 80%. Organic monosulfides (MES) and disulfides (DMDS) were less reactive to ozone, as conversions remained quite low (around 30% for the same level of O_3 /sulfur ratio). In the range of operating conditions used, neither the moisture nor the residence time in the reactor showed considerable influence. The ozone concentration is the most influential process parameter, having a positive effect on the conversion rates of the three sulfur compounds studied. Meanwhile, for DMDS, an increase in reactor temperature also improved the conversion. Overall, the highest conversion rates were obtained for the highest O_3 /sulfur ratios and reactor temperature. Conversely, even when the most favorable reaction conditions have been applied (highest temperature and ozone concentration), the aldehydes have been inert to ozone.

Despite the low conversions obtained, the use of SIFT/MS has identified the main by-products of the ozone-sulfur compounds gas phase reaction as methylethylsulfoxide (MESO), methylethylsulfone (MESO_2), dimethyl thiosulfinate (DMSOS), isomers of dimethyl thiosulfonate (DMSO_2S), dimethyldisulfoxide ($\text{DM}(\text{SO})_2$) and also sulfur dioxide (SO_2) and trioxide (SO_3).

The odors treatment process by direct ozonation of the gases at the outlet of industrial chimney thus appears difficult to consider because of the low efficiency of malodorous compounds elimination demonstrated in our tests. On the other hand, this technique coupled with chemical absorption could be interesting to eliminate the olfactory nuisances with a good efficiency.

PRODUCTION CIENTIFIQUE

Publications

L. Vitola Pasetto, R. Richard, J.-S. Pic, M.-H. Manero, F. Violleau, V. Simon, Hydrogen sulphide quantification by SIFT/MS: highlighting the influence of gas moisture, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (2019). doi: [1080/03067319.2019.1650919](https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1650919)

L. Vitola Pasetto, V. Simon, R. Richard, J.-S. Pic, F. Violleau, M.-H. Manero, Aldehydes gas ozonation monitoring: interest of SIFT/MS versus GC/FID. *Chemosphere*, 235 (2019), 1107 – 1115. doi: [10.1016/j.chemosphere.2019.06.186](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.186)

L. Vitola Pasetto, V. Simon, R. Richard, J.-S. Pic, F. Violleau, M.-H. Manero, A catalyst-free process for gas ozonation of reduced sulfur compounds. *Chemical Engineering Journal* (soumis le 17/07/2019 – en cours de révision).

L. Vitola Pasetto, R. Richard, J.-S. Pic, M.-H. Manero, F. Violleau, V. Simon, Ozone quantification by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry: influence of humidity and manufacturing gas of ozone generator. *Analytical Chemistry* (soumis le 23/07/2019 – en cours de révision).

Conférences dans des congrès internationaux

Innovative analytical method to measure ozone in gas phase. L. Vitola Pasetto, M.H. Manero, R. Richard, J.S. Pic, V. Simon, F. Violleau. 24th World Congress & Exhibition of the International Ozone Association (IOA24) – Nice, France, 20-25 juillet, 2019.

By-products identification of ozone-aldehydes reaction in gas phase. L. Vitola Pasetto, M.H. Manero, F. Violleau, R. Richard, J.S. Pic, V. Simon. 40th International Conference on Environmental & Food Monitoring (ISEAC-40) – Santiago de Compostela, Espagne, 19-22 juillet, 2018.

Ozonation of aldehydes in gas phase. L. Vitola Pasetto, V. Simon, J.S. Pic, R. Richard, F. Violleau, M.H. Manero. 23rd International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil (AOTs-23) – Clearwater Beach, États-Unis, 13-16 novembre, 2017.

Conférences dans des congrès nationaux

Traitement des COV et des composés soufrés à l'ozone en phase gaz. L. Vitola Pasetto, V. Simon, J.S. Pic, R. Richard, F. Violleau, M.H. Manero. 17^{ème} congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP 2019) – Nantes, France, 15-17 octobre, 2019.

Communication par affiche

Oxidation of odorous molecules in the gas emitted from fertilizer plants. L. Vitola Pasetto, V. Simon, J.S. Pic, F. Violleau, M.H. Manero. 2nd Summer School on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes and Training School on Advanced Treatment Technologies and Contaminants of Emerging Concern – Porto, Portugal, 10-14 juillet, 2017.

REMERCIEMENTS

Escolhi fazer os agradecimentos na linda língua portuguesa para que as minhas raízes também pudessem fazer parte desse momento tão especial na minha vida.

Agradeço meus orientadores pela oportunidade que eles me ofereceram. Oportunidade de aprender, aplicar, desenvolver e compartilhar competências técnicas para que eu pudesse concluir a tese da melhor maneira possível. Como diz o escritor e pedagogo brasileiro Rubem Alves, “*Ensinar é um exercício de imortalidade. De alguma forma continuamos a viver naqueles cujos olhos aprenderam a ver o mundo pela magia da nossa palavra. O professor, assim, não morre jamais*”. Levarei cada um de vocês comigo. Faço um agradecimento em especial à Marie-Hélène e à Valérie pela paciência, pela atenção e pela confiança que vocês me transmitiram em todos os momentos.

Fui abençoada por ter sido acolhida em um laboratório sensacional, com uma estrutura de ponta que nos impulsiona a fazer o nosso melhor. Fui rodeada por pessoas especiais que mesmo não fazendo parte tecnicamente do projeto, contribuíram com o apoio e com o incentivo. Os momentos de descontração nas tão francesas *pauses-café* e nos almoços no saudoso showroom por várias vezes levantaram a minha moral quando eu mais precisava. Por isso, agradeço muito aos meus colegas: Pedro, Imane, Sébastien Pécate e Wahl, Sidahmed, Vincent, Anastasia, Katia, Pierre, Lucas, Marco, Magno, Lauren, Silvia, Michelle, Eduardo, Carlos e Juliano e em especial, aqueles em que eu tive o privilégio de dividir o bureau 2-r4-1: Sandy, German, Pei San, Yandi, Margot e Thibaut. Sem esquecer dos técnicos de laboratório, em particular, Jean-Louis Nadalin. Por fim, a alma do LGC, Alain Philip, que é um exemplo de alegria e de doação ao próximo.

Gostaria de agradecer imensamente a minha família, minha base de tudo. Agradeço pela compreensão, pelo incentivo, pela educação e por todo o amor que vocês me deram até aqui. Para que eu pudesse realizar essa enorme e penosa etapa na minha vida, vocês – Pai e Mãe – tiveram que abrir mão de muitas coisas, de fazer escolhas difíceis e se esforçar muito. Agradeço do fundo do meu coração. Amo muito vocês, Mãe, Pai, Ana e Camila. E por isso, dedico essa tese de doutorado a vocês quatro.

Com amor,

Leticia.

TABLE DES MATIÈRES

<i>Liste des figures</i>	<i>xiii</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>xvii</i>
<i>Nomenclature</i>	<i>xix</i>
INTRODUCTION GÉNÉRALE	21
CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	29
I.1 Problématique des odeurs et des composés odorants	29
I.1.1 Définitions et nature	29
I.1.2 Origines, nuisances et réglementations des odeurs.....	31
I.1.2.1 Origines de pollution olfatives	31
I.1.2.2 Nuisances olfatives et législation	31
I.1.2.3 Règlementation en France	33
I.1.3 Métrologie des odeurs et des composés odorants.....	35
I.1.3.1 Approche sensorielle	35
I.1.3.2 Approche senso-instrumentale	37
I.1.3.3 Approche instrumentale.....	38
I.1.4 Procédés classiques de traitements des odeurs	58
I.1.4.1 Colonne de lavage chimique/absorption réactive	59
I.1.4.2 Procédé d'adsorption	59
I.1.4.3 Oxydation thermique	60
I.1.4.4 Systèmes biologiques	61
I.1.4.5 Comparaison des procédés classiques	62
I.1.4.6 Procédés émergents	64
I.2 Procédés de traitements des effluents gazeux utilisant l'ozone	67
I.2.1 Propriétés et réactivité de la molécule O ₃	67
I.2.1.1 Propriétés.....	67
I.2.1.2 Oxydation à l'ozone	68
I.2.2 Mise en œuvre des procédés utilisant O ₃	76
I.2.2.1 Génération de l'ozone.....	76
I.2.2.2 Santé et sécurité.....	76
I.2.2.3 Analyse de la concentration d'ozone.....	77
I.2.3 Procédés d'ozonation de gaz malodorants en phase liquide.....	79
I.2.3.1 Lavage chimique oxydant (Absorption réactive)	79
I.2.4 Procédés d'ozonation de gaz malodorants en phase gazeuse	81
I.2.4.1 Les procédés d'ozonation gazeuse en phase hétérogène	81
I.2.4.2 Les procédés d'ozonation en phase homogène.....	84
I.3 Conclusion	86
CHAPITRE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES	89
II.1 Choix des composés cibles	89

TABLE DES MATIÈRES

II.2 Système expérimental	97
II.2.1 Description du pilote	97
II.2.1.1 Génération de l'effluent gazeux pollué et humide.....	99
II.2.1.2 Génération de l'ozone.....	101
II.2.1.3 Ozonation en phase gaz homogène	101
II.2.1.4 Méthodes analytiques	102
II.2.2 Choix des conditions opératoires.....	105
II.2.2.1 Conditions industrielles	105
II.2.2.2 Conditions opératoires du pilote expérimental.....	107
II.3 Plan d'expériences	110
CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES	115
III.1 Analyse de l'ozone par SIFT/MS	115
III.1.1 Présentation du travail	115
III.1.2 Article 1	118
III.2 Analyse des aldéhydes par GC/FID et SIFT/MS	133
III.2.1 Présentation du travail	133
III.2.2 Article 2	139
III.3 Analyse des composés soufrés par SIFT/MS	164
III.3.1 Analyse de H ₂ S.....	164
III.3.1.1 Présentation du travail	164
III.3.1.2 Article 3	165
III.3.2 Analyse de MES et de DMDS	180
III.4 Conclusion	183
CHAPITRE IV. ÉTUDE DU PROCÉDÉ D'OZONATION EN PHASE GAZEUSE HOMOGÈNE	187
IV.1 Ozonation des aldéhydes	187
IV.2 Ozonation des composés soufrés	189
IV.2.1 Ozonation de H ₂ S monopolluant	189
IV.2.2 Ozonation du mélange des composés soufrés.....	192
IV.2.2.1 Présentation du travail	192
IV.2.2.2 Article 4.....	194
IV.2.2.3 Effet de la concentration initiale [RSCs] _{IN} et du rapport [O ₃] _{IN} /[RSCs] _{IN}	218
IV.3 Application à l'usine de Tonnay-Charente	221
IV.4 Conclusion	226
CONCLUSION GÉNÉRALE	229
RÉFÉRENCES HORS ARTICLES	233
ANNEXE I. ÉTALONNAGE DES ALDÉHYDES EN GC/FID	249
ANNEXE II. CALCUL THÉORIQUE DE LA CONSTANCE CINÉTIQUE	253
ANNEXE III. TABLEAU DE CONVERSION D'UNITÉ DE CONCENTRATION EN PHASE GAZEUSE	257

LISTE DES FIGURES

Figure I.1- Distribution de seuils olfactifs pour différentes classes chimiques (soufrés, oxygénés, azotés, hydrocarbures et chlorés) en considérant un total de 223 substances (Nagata, 2003).....	30
Figure I.2- Représentation schématique des différentes approches pour la mesure des odeurs (Carre and Fanlo, 2006).....	35
Figure I.3- Schéma d'organisation de la méthode proposée par la norme NF EN 13725/octobre 2003 (Carre and Fanlo, 2006).....	36
Figure I.4- Schéma récapitulatif des méthodes de prélèvement, séparation et détection pour l'approche physico-chimique d'analyse des composés odorants soufrés/carbonylé.	40
Figure I.5- Schéma de fonctionnement du prélèvement (avec préconcentration) par absorption en solution (barbotage).....	41
Figure I.6- Principaux agents de dérivation : supports d'échantillonnage et solvants d'extraction associés. Schéma basé sur l'étude de Szulejko and Kim (2015).	46
Figure I.7- Mécanisme réactionnel entre un composé carbonylé et la DNPH (Ho et al., 2013)	47
Figure I.8- Mécanisme réactionnel de la réaction de dérivation entre le composé carbonylé et le réactif PFBHA (Bao et al., 2014).	48
Figure I.9- Mécanisme réactionnel de la réaction de dérivation entre le composé carbonylé et le réactif PFPH (Ho and Yu, 2004).	48
Figure I.10- Comparaison entre l'Équation I.10 et l'Équation I.12 en fonction des valeurs de $[P]/[I]$ et $k[A]t$ et l'erreur relative entre les deux expressions.....	51
Figure I.11- Représentation schématique du principe de fonctionnement du SIFT/MS..	53
Figure I.12- Schéma explicatif des procédés type end-of-pipe appliqués afin de traiter les odeurs, adapté de Carre and Fanlo (2006) et Le Cloirec et al. (2003).....	58
Figure I.13- Schéma des colonnes de lavage chimique. A) À garnissage et B) Laveurs de type Venturi (Le Cloirec et al., 2003).....	59
Figure I.14- Schéma d'une colonne d'adsorption à charbon actif (Le Cloirec et al., 2003).	60
Figure I.15- Schéma de fonctionnement de l'oxydation thermique (Le Cloirec et al., 2003).....	61
Figure I.16- Schéma des systèmes biologiques. A) Biolaveur. B) Filtre percolateur (lit bactérien) et C) Biofiltre (Carre and Fanlo, 2006).	61
Figure I.17- Comparaison entre les différentes technologies de traitement d'odeur pour les stations d'épuration. A) Demande de produits chimiques annuelle. B) Consommation d'énergie annuelle. C) Surface requise. D) Consommation d'eau. E) Coût d'opération (Estrada et al., 2011).....	64
Figure I.18- Modèles des réacteurs photocatalytiques utilisés pour le traitement de l'air. A) Plateau. B) Annulaire. C) Lit fixe. D) Monolithe (Boyjoo et al., 2017).	65
Figure I.19- Schéma général de fonctionnement d'un système à plasma froid (McAdams, 2001).....	66
Figure I.20- Schéma du mécanisme de réaction entre l'ozone et le sulfure d'hydrogène (Razumovskii and Zaikov, 1984).....	71
Figure I.21- Schéma du mécanisme réactionnel entre un monosulfure et l'ozone en phase liquide (Bailey, 1958).....	73
Figure I.22- Schéma du mécanisme réactionnel entre un disulfure et l'ozone en phase liquide (Bailey, 1958).....	74

LISTE DES FIGURES

Figure I.23- Schéma du mécanisme réactionnel entre l'ozone et les aldéhydes en phase liquide (Martinez, 1982).....	75
Figure I.24- Exemple d'installation de traitement des gaz par l'ozone en phase liquide : alimentation de l'ozone en tête de colonne (Kerc and Olmez, 2010).	79
Figure I.25- Autre exemple d'installation de traitement des gaz par l'ozone en phase liquide : alimentation en pied de colonne (Domeno et al., 2010).	80
Figure I.26- Mode opératoire de l'ozonation sur phase adsorbée : une première phase de piégeage et une deuxième phase d'ozonation en utilisant un réacteur de type lit fixe (Zhu et al., 2017).	82
Figure II.1- Comparaison entre les gammes d'ODT rapportées par plusieurs bases de données/articles pour 10 composés identifiés : sulfure d'hydrogène (H ₂ S), dioxyde de soufre (SO ₂), formaldéhyde (FA), acétaldéhyde (AA), propanal (PA), butanal (BA), acide acétique, sulfure de méthyléthyle (MES), disulfure de diméthyle (DMDS) et trisulfure de diméthyle (DMTS).	94
Figure II.2- Schéma du montage expérimental (FC = contrôle de débit, TI = indication de température, PI = indication de pression, TIC = indication et contrôle de température et MIC = indication et contrôle d'humidité).	98
Figure II.3- Photographie : A) Système d'humidification placé à côté du pilote d'ozonation. B) Écran du système automatique de contrôle/enregistrement de débits, humidité et température. C) Bulleur qui compose le système d'humidification.	100
Figure II.4- Concentration d'ozone en fonction du réglage de la puissance pour deux conditions de débit de gaz alimentant à l'ozoneur (0,5 L min ⁻¹ et 1,5 L min ⁻¹) et en utilisant l'air sec (○) et l'oxygène (▲).	101
Figure II.5- Photographie du réacteur d'oxydation à l'ozone (sans l'isolant), de 45 mm de diamètre interne et 16 cm de hauteur.	102
Figure II.6- Photographie de l'installation du GC/FID et SIFT/MS directement connectés au pilote d'ozonation.	103
Figure II.7- Système de traitement d'effluent gazeux implémenté dans l'usine de Tonnay-Charente (Groupe Roullier).	106
Figure III.1- Spectres de masse obtenus pour un échantillon d'air sans ozone (blanc) et en présence de 75 ppmv d'ozone généré à partir d'oxygène pur et à partir d'air sec pour différents ions précurseurs (A) : H ₃ O ⁺ (B) : NO ⁺ (C) : O ₂ ⁺	117
Figure III.2- Spectres de masse obtenus à partir de l'ion précurseur NO ⁺ à l'entrée et à la sortie du réacteur pendant l'ozonation de l'α-pinène.	136
Figure III.3- Différents types de groupement silanol présents à la surface du tube de silice fondue : libre (isolé), vicinal et germinal (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014).	137
Figure III.4- Mécanisme de l'oxydation du PMDS par l'ozone (généré par des lampes UV) (Fu et al., 2009).....	137
Figure III.5- Comparaison des spectres de masse obtenus pour différentes conditions d'humidité (Air sec : [H ₂ O] = 100 ppmv et Air à humidité extrême : ([H ₂ O] = 40000 ppmv) pour le mélange de composés soufrés contenant [H ₂ S] = 0,32 ± 0,01 ppmv ;[MES] = 1,21 ± 0,05 ppmv et [DMDS] = 2,4 ± 0,1 ppmv pour l'ion précurseur (A) H ₃ O ⁺ et (B) NO ⁺	181
Figure III.6- Variation de la concentration mesurée en fonction de l'humidité. (A) Pour [MES] _{consigne} fixée à 1,6 ± 0,1 ppmv. (B) Pour [DMDS] _{consigne} fixée à 3,8 ± 0,2 ppmv.	182

Figure IV.1- Ozonation d'H ₂ S avec une T _{réacteur} de 20 °C, [H ₂ S] _{IN} à 0,5 ppmv et ozone généré à partir d'oxygène. A) Conversion d'H ₂ S en fonction de [O ₃] _{IN} pour t _{RES} à 2 s et pour trois niveaux d'humidité (100 ppmv d'H ₂ O, 10000 ppmv d'H ₂ O et 20000 ppmv d'H ₂ O). B) Conversion d'H ₂ S en fonction du t _{RES} pour [O ₃] _{IN} à 5 ppmv, ([O ₃] _{IN} /[H ₂ S] _{IN} = 10) et [H ₂ O] à 100 ppmv.	190
Figure IV.2- Comparaison entre les concentrations de SO ₂ et SO ₃ mesurées à la sortie du réacteur ([SO ₂] _{OUT} et [SO ₃] _{OUT} , respectivement) avec la quantité d'H ₂ S ayant réagi (en ppmv) en fonction des différentes conditions de [O ₃] _{IN} pour [H ₂ S] _{IN} fixée à 0,5 ppmv. A) T _{réacteur} à 20 °C, [H ₂ O] à 100 ppmv et t _{RES} à 2 s. B) T _{réacteur} à 20 °C, [H ₂ O] à 10000 ppmv et t _{RES} à 2 s. C) T _{réacteur} à 20 °C, [H ₂ O] à 100 ppmv avec t _{RES} à 2 s (expérience 8 et 9), t _{RES} à 10 s (expérience 10) et t _{RES} à 20 s (expérience 11).	191
Figure IV.3- Taux de conversion d'H ₂ S, du MES et du DMDS en fonction du rapport molaire entre la concentration d'ozone ([O ₃] _{IN}) et la concentration totale[RSCs] _{IN} pour t _{RES} = 2 s et [H ₂ O] = 100 ppmv. A) Expériences effectuées à T _{réacteur} = 20 °C et pour trois niveaux de concentrations de composés soufrés. B) Expériences effectuées à T _{réacteur} = 60 °C pour le niveau de concentration le plus élevé.	218
Figure IV.4- Poids de chaque composé sur la composition de la Σ OAV dans les conditions initiales et après les quatre conditions d'ozonation présentées sur Tableau IV.3.	223
Figure IV.5- Évolution de l'abattement des odeurs (en considérant ou ne considérant pas l'ozone pour le calcul de Σ OAV _{OUT}) et de la demande en ozone (pour un débit d'effluent gazeux équivalent à 10000 m ³ h ⁻¹) en fonction du rapport molaire entre l'ozone et la somme de H ₂ S, MES et DMDS.	224
Figure A.1- Courbes de l'étalonnage obtenues par GC/FID pour l'analyse de propanal (PA) et butanal (BA) à partir de la génération d'une atmosphère gazeux.	251
Figure A.2 - Courbes d'étalonnage obtenues par GC/FID pour le propanal (PA) et le butanal (BA) à partir d'injection d'étalons liquides.	252
Figure A.3- Copie d'écran du logiciel ACD/ChemSketch® avec la simulation des propriétés de la molécule de sulfure de diméthyle (DMS). La valeur de α (soulignée dans le tableau) est donnée en cm ³ , ce qui est équivalent à 10 ²⁴ Å ³	254
Figure A.4- Copie d'écran du logiciel Avogadro® avec la simulation des propriétés de la molécule de sulfure de diméthyle (DMS). L'outil d'auto-optimisation de la structure moléculaire (AutoOptimization Settings) est dans le quadrant inférieur gauche de la figure.	254

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1- Exemples de composés odorants émis par quelques installations industrielles (ADEME, 2008; Carre and Fanlo, 2006).....	31
Tableau I.2- Les 5 approches appliquées afin de réguler les nuisances olfactives dans plusieurs exemples de réglementations de divers pays (Brancher et al., 2017).....	33
Tableau I.3- Concentrations d'odeur limites pour les sources diffuses (ADEME, 2008).	34
Tableau I.4- Débits d'odeur limites pour l'ensemble des sources canalisées (ADEME, 2008).....	34
Tableau I.5- Exemples des composés étudiés par absorption et les solutions associées (ADEME, 2008)	42
Tableau I.6- Type de détecteur utilisé pour analyser les composés soufrés et carbonylés et principe de fonctionnement.....	45
Tableau I.7- Exemples de limites de détection rapportées dans la littérature pour des composés soufrés et carbonylés lors d'études par chromatographie en phase gazeuse.....	45
Tableau I.8- Limites de détection rapportées dans la littérature consultée en employant les méthodes de dérivation pour analyser les composés carbonylés.....	48
Tableau I.9- Affinité protonique de quelques composés (Hansel et al., 1995; Hunter and Lias, 1998).50	
Tableau I.10- Exemples d'ions produits à partir des ions précurseurs H_3O^+ et NO^+ pour différentes familles de composés (Smith and Spanel, 2005).....	55
Tableau I.11- Résumé des techniques classiques : domaine d'application, avantages et inconvénients (ADEME, 2008).	63
Tableau I.12- Temps de demi-vie pour l'ozone en phase gazeuse et en phase aqueuse dans différentes conditions de température (Audran et al., 2018).	68
Tableau I.13- Exemples d'agents oxydants et leurs potentiels respectifs oxydants obtenus à pression atmosphérique et à 25 °C (Botelho da Silva et al., 2011; Brodu, 2012).....	68
Tableau I.14- Constantes de vitesse entre l'ozone et plusieurs familles de composés organiques en phase gazeuse (Du et al., 2007; Jiménez and Barnes, 2014; Oyama, 2000).....	70
Tableau I.15- Comparaison des conditions opératoires utilisées pour l'ozonation catalytique des composés odorants en phase gazeuse.	83
Tableau I.16- Résumé des résultats de l'ozonation homogène des composés soufrés réduits rapportés par Tuggle (1971). La concentration initiale des soufrés était comprise entre 10 et 2000 ppmv.	84
Tableau I.17- Conditions opératoires étudiées par Zhang and Pagilla (2013).	85
Tableau I.18- Résumé des résultats de l'ozonation homogène de l' H_2S rapportés par (Zhang and Pagilla, 2013).....	85
Tableau II.1- Caractérisation chimique de l'effluent gazeux de la cheminée de production de superphosphate - usine de Tonnay-Charente.....	90
Tableau II.2- Valeurs limites imposées par la réglementation pour l'usine de Tonnay- Charente (France).	91
Tableau II.3- Valeurs d'ODT (ppmv) pour chaque composé identifié dans l'effluent gazeux.	92

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.4- Valeurs d'OAV calculées pour l'effluent gazeux à la sortie de cheminée. Les lignes identifiées en gris exposent les composés cibles pour l'étude.	95
Tableau II.5- Quelques caractéristiques des composés odorants retenus.	96
Tableau II.6- Conditions opérationnelles de l'usine de Rio Grande (Brésil).	105
Tableau II.7- Conditions de la cheminée de l'usine de Tonnay-Charente (France).	106
Tableau II.8- Domaine expérimental applicable au pilote d'ozonation.	109
Tableau II.9- Exemples des plans d'expériences avec leurs avantages et inconvénients (Callao, 2014).	111
Tableau III.1- Masse d'ozone injecté dans la colonne GC : comparaison entre les conditions appliquées par ce travail, (Kastner et al., 2008) et (Kolar and Kastner, 2010).	134
Tableau III.2- Comparaison des conversions obtenues par GC/FID et SIFT/MS pour l'BA, l' α -pinène et l'heptane.	136
Tableau III.3- Paramètres cinétiques pour la quantification de MES et DMDS par SIFT/MS obtenus en utilisant comme gaz vecteur l'hélium (LabSyft®). Les valeurs en gras sont celles choisies pour quantifier les composés soufrés pendant les expériences d'ozonation.	180
Tableau III.4- Récapitulatif des caractéristiques analytiques obtenues par le SIFT/MS.	183
Tableau IV.1- Résultats de l'efficacité de l'ozonation du BA dans différentes conditions opératoires (ozone généré à partir de l'air du réseau).	188
Tableau IV.2- Valeurs des constantes pour les modèles ajustés dans la Figure IV.3.	219
Tableau IV.3- Étude théorique de l'abattement des odeurs de l'effluent gazeux de l'usine de Tonnay-Charente pour trois conditions de concentration d'ozone appliquées.	222
Tableau A.1- Conditions opératoires de la boucle d'échantillonnage de la GC.	250
Tableau A.2- Informations relatives à l'étalonnage en phase gazeuse de PA et BA.	250
Tableau A.3 - Concentrations des étalons liquides.	252
Tableau A.4- Valeurs de α et μ_D expérimentales et calculées pour H ₂ S, MES, DMS, DMDS, DMSO et DMSO ₂ et les valeurs des constantes cinétiques (kc) calculées par l'Équation I.13.	256
Tableau A.5- Tableau de conversion d'unité de concentration en phase gazeuse (ppmv vs mg m ⁻³).	257

NOMENCLATURE

Abréviations

ODT	Seuil olfactif (<i>odor detection threshold</i>)
COV	Composés organiques volatils
RSCs	Composés soufrés réduits (<i>reduced sulfur compounds</i>)
OAV	Valeur d'activité odorante (<i>odor activity value</i>)
ICMS	Ionisation chimique couplée à la spectrométrie de masse
GC	Chromatographie en phase gazeuse (<i>gas chromatography</i>)
SIFT/MS	Spectrométrie de masse par flux d'ions sélectionnés (<i>selected ion flow tube coupled with mass spectrometry</i>)
PTR/MS	Spectrométrie de masse par réaction de transfert de proton (<i>proton transfer reaction coupled with mass spectrometry</i>)
PVF	Fluorure de polyvinyle
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PET	Polyéthylène téréphthalate
SPME	Microextraction en phase solide
PDMS	Polydiméthylsiloxane
DVB	Divinylbenzène
CAR	Carboxen
BPE	1,2-bis- (4-pyridyl) éthylène
KI	Iodure de potassium
PEG	Polyéthylène glycol
MeSH	Méthyl mercaptan
EtSH	Éthyl mercaptan
MES	Méthyl éthyle sulfure
DMS	Diméthylsulfure
DMDS	Diméthyldisulfure
MEDS	Méthyl éthyle disulfure
DMTS	Diméthyl trisulfure
AA	Acétaldéhyde
PA	Propanal
BA	Butanal
DNPH	2,4-dinitrophénylhydrazine
PFBHA	o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine
PFPH	Pentafluorophénylhydrazine
ACN	Acétonitrile
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (États-Unis)
ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (France)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (États-Unis)
LD	Limite de détection
LQ	Limite de quantification
AOP	Procédé d'oxydation avancée (<i>advanced oxidation process</i>)
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> (États-Unis)
DM _{soufrés}	Débitmètre massique de la ligne des composés soufrés
DM _{airsec}	Débitmètre massique de la ligne d'air diluant sec
DM _{airhumide}	Débitmètre massique de la ligne d'air diluant humide
DM _{ozone}	Débitmètre massique de la ligne d'ozone
HR	Humidité relative

Symboles

$[C_{\text{odeur}}]$	Concentration d'odeur ($\text{ou}_E \text{ m}^{-3}$)
Q_{gaz}	Débit volumique d'un effluent gazeux ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$)
Q_{odeur}	Débit d'odeur ($\text{ou}_E \text{ h}^{-1}$)
$[C_i]$	Concentration du composé i (ppmv)
ODT_i	Seuil olfactif du composé i (ppmv)
OAV_i	Valeur d'activité odorante du composé i (adimensionnel ou $\text{ou}_E \text{ m}^{-3}$)
k	Constante cinétique ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
$[I]$	Intensité de l'ion précurseur I (cps)
$[A]$	Concentration d'un analyte A dans le tube d'écoulement - SIFT/MS (molécule cm^{-3})
t	Temps de réaction - SIFT/MS (ms)
$[P]$	Intensité de l'ion produit P (cps)
MM_i	Masse molaire de l'ion i ou composé i (g mol^{-1})
α	Polarisabilité d'un composé i ($\text{\AA}^3$)
μ_D	Moment dipolaire (Debye)
k_b	Constante de Boltzmann, calculé en divisant la constante de gaz parfaits par le numéro de Avogadro ($8,65 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ ou $1,102 \times 10^{-22} \text{ mTorr cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T_{ft}	Température dans le tube d'écoulement - SIFT/MS (K)
P_{ft}	Température dans le tube d'écoulement - SIFT/MS (mTorr)
φ_s	Débit d'échantillonnage - SIFT/MS (NmL min^{-1})
φ_c	Débit du gaz vecteur - SIFT/MS (NmL min^{-1})
t_m	temps d'acquisition de données - SIFT/MS (s),
b_μ	intensité moyenne de l'ion produit caractéristique du composé mesurée sur pour un blanc analytique pendant t_m
s	Sensibilité du SIFT/MS pour un composé i (cps ppbv^{-1}),
Q_{DMj}	Débit volumique associé à un débitmètre massique j (NmL min^{-1} ou NL min^{-1})
P_{vapeur}	Pression relative à la vapeur d'eau (Pa)
T_{dp}	Température de rosée ($^{\circ}\text{C}$)
$[\text{H}_2\text{O}]$	Concentration de vapeur d'eau dans une matrice gazeuse (ppmv)
T_{air}	Température de la ligne de l'air ($^{\circ}\text{C}$)
P_{air}	Température de la ligne de l'air (Pa)
$[i]_{\text{IN}}$	Concentration du composé i à l'entrée du réacteur (ppmv)
$[i]_{\text{OUT}}$	Concentration du composé i à la sortie du réacteur (ppmv)
$T_{\text{réacteur}}$	Température mesurée dans le réacteur ($^{\circ}\text{C}$)
Q_{PS}	Débit consigne de la pousse-seringue ($\mu\text{L h}^{-1}$)
T_{boite}	Température consigne pour le système d'humification ($^{\circ}\text{C}$)

INTRODUCTION GENERALE

Le secteur industriel est un acteur essentiel pour la réduction des effets nocifs de la pollution atmosphérique. Outre l'obligation de réduire les concentrations élevées des composés considérés comme polluants, il est nécessaire de s'attaquer à la pollution générant des nuisances olfactives. Ces nuisances constituent des gênes parmi les plus ressenties par la population et sont généralement associées à des sites industriels et de gestion de déchets.

Une des sources connues pour la génération des mauvaises odeurs est la fabrication des engrais, particulièrement les superphosphates. Ce type d'engrais minéral est généralement obtenu par une attaque acide de phosphates.

Cette attaque, en particulier lorsqu'elle est effectuée avec de l'acide sulfurique génère des sous-produits gazeux, tels que le sulfure d'hydrogène (H_2S), le dioxyde de soufre (SO_2) et des composés organiques volatils (COV). Certains de ces composés sont malodorants et, bien que leurs émissions se situent dans les limites réglementaires, les usines de fabrication des engrais superphosphates sont susceptibles de causer des nuisances olfactives pour les communautés riveraines.

Le système de traitement des effluents gazeux généralement mis en place dans la plupart des usines de fabrication de superphosphates permet de réduire efficacement les rejets de certains composés soufrés mais est peu efficace pour diminuer les rejets de composés organiques volatils. Un des traitements classiquement utilisés en France est composé de trois colonnes de lavage opérant en série : une absorption à l'eau, une absorption chimique avec oxydation par du permanganate de potassium et une absorption neutralisante basique. L'abattement d'odeurs résultant est de l'ordre de 75%, ce qui demeure insuffisant pour éliminer les gênes occasionnées à la population.

Récemment, une expérience d'injection directe d'ozone gazeux dans les effluents de la cheminée d'une usine brésilienne a permis de diminuer la concentration de certains COV, mais avec une efficacité moindre sur les teneurs en hydrogène sulfuré (H_2S) et dioxyde de soufre (SO_2). Malgré un système de traitement de l'effluent gazeux simple, une seule étape de lavage à l'eau, l'abattement d'odeurs a été d'environ 50%. Ainsi l'utilisation de l'ozone directement en phase gazeuse pourrait être une solution technique d'intérêt pour réduire les nuisances olfactives.

Ce travail de thèse, financé par la société Roullier et l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT), s'intéresse à la faisabilité d'un procédé de traitement des odeurs par l'ozonation en phase gazeuse homogène, s'inspirant de l'expérience menée à l'usine Roullier

de Rio Grande au Brésil. La faisabilité de l'ozonation directe comme procédé de traitement d'odeurs a été étudiée en tant que technique complémentaire au système déjà installé dans les usines françaises du Groupe Roullier.

Pour cela, un pilote de laboratoire adapté aux contraintes industrielles a été conçu et développé afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, les paramètres clés du procédé et afin d'évaluer les performances de ce traitement sur des effluents modèles. Cinq paramètres opératoires ont été étudiés : la concentration des polluants, la concentration d'ozone, la température, l'humidité de l'effluent gazeux et le temps de séjour dans le réacteur. De plus, l'identification et la quantification des sous-produits d'oxydation à l'ozone ont également été réalisées dans ce travail.

En association avec cette partie traitant du procédé, un volet analytique a donc été également développé. Deux techniques analytiques ont été utilisées : la chromatographie en phase gazeuse couplée avec un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) et la spectrométrie de masse par flux d'ions sélectionnés (SIFT/MS). Les performances de ces deux techniques ont été évaluées pour une application aux conditions industrielles (*i.e.*, en présence de forte humidité et d'ozone).

Ce manuscrit est organisé en 4 chapitres. Le *Chapitre I* présente, dans un premier temps, l'état de l'art sur la problématique associée aux effluents odorants, sur les techniques employées pour quantifier l'odeur et les composés odorants et sur les procédés de traitement d'odeurs classiques et émergents. Dans un deuxième temps, des exemples de procédés d'oxydation utilisant l'ozone, en phase homogène ou hétérogène, en phase liquide et gazeuse sont présentés.

Dans le *Chapitre II*, la composition chimique des effluents gazeux d'une usine de fabrication de superphosphate en France est détaillée. Elle permet à partir du calcul de la valeur d'activité odorante de hiérarchiser les composés odorants et de cibler ceux qui seront étudiés dans ce projet. Ce chapitre contient également les contraintes industrielles prises en compte pour la conception du pilote de laboratoire, la description du pilote expérimental et une présentation de la méthodologie expérimentale appliquée afin d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur la performance du procédé.

Les résultats expérimentaux et leurs analyses font l'objet du *Chapitre III* et du *Chapitre IV*. Tandis que le *Chapitre III* est dédié entièrement au volet analytique (plus particulièrement consacré à la technologie SIFT/MS), le *Chapitre IV* se focalise sur l'évaluation du procédé d'ozonation directe en phase gaz, présentant les résultats d'oxydation par l'ozone pour les familles des composés odorants (aldéhydes et composés soufrés) précédemment identifiées dans le *Chapitre II*. Le *Chapitre IV* contient aussi une simulation en condition réelle industrielle

du traitement des odeurs par l’ozonation en phase gazeuse homogène, fondée sur la méthodologie prédictive.

Enfin, une conclusion générale récapitule l’ensemble des principaux résultats obtenus dans cette étude puis donne des perspectives à envisager pour la mise en œuvre du procédé.

CHAPITRE I.

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre présente dans un premier temps la problématique associée aux effluents gazeux malodorants : la nature des odeurs, leurs origines, les liens odeurs/composition chimique, les nuisances occasionnées et quelques aspects réglementaires. Puis les principales techniques (classiques et émergentes) de quantification sont détaillées : les mesures sensorielles, senso-instrumentales et instrumentales. Par la suite, les principaux procédés classiques de traitement des odeurs sont présentés. Enfin, la synthèse bibliographique se concentre sur les procédés d'oxydation utilisant l'ozone, en phase homogène ou hétérogène, en phase liquide et gazeuse

CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	29
I.1 Problématique des odeurs et des composés odorants	29
I.1.1 Définitions et nature.....	29
I.1.2 Origines, nuisances et réglementations des odeurs.....	31
I.1.2.1 Origines de pollution olfatives.....	31
I.1.2.2 Nuisances olfatives et législation.....	31
I.1.2.3 Règlementation en France	33
I.1.3 Métrologie des odeurs et des composés odorants	35
I.1.3.1 Approche sensorielle	35
I.1.3.1.1 Olfactométrie.....	35
I.1.3.1.2 Méthode prédictive.....	37
I.1.3.2 Approche senso-instrumentale.....	37
I.1.3.3 Approche instrumentale.....	38
I.1.3.3.1 Mesure des composés volatils soufrés et des aldéhydes	39
I.1.3.3.1.1 Prélèvement.....	39
I.1.3.3.1.1.a Sans préconcentration.....	41
I.1.3.3.1.1.b Avec préconcentration.....	41
I.1.3.3.1.1.c Précautions requises	43
I.1.3.3.1.2 Analyse chromatographique	44
I.1.3.3.1.2.a Séparation.....	44
I.1.3.3.1.2.b Détection.....	44
I.1.3.3.1.3 Cas particulier des composés carbonylés : réaction de dérivation	46
I.1.3.3.1.4 Analyse par ionisation chimique couplée à la spec. de masse	49
I.1.3.3.1.4.a Généralités sur l'ionisation chimique	49
I.1.3.3.1.4.b Principe de fonctionnement du SIFT/MS	52
I.1.3.3.1.4.c Réactions avec les ions précurseurs positifs.....	54
I.1.3.3.1.4.d Réaction avec les ions précurseurs négatifs.....	56
I.1.3.3.1.4.e Calcul des limites de détection et de quantification	57
I.1.4 Procédés classiques de traitements des odeurs	58
I.1.4.1 Colonne de lavage chimique/absorption réactive	59
I.1.4.2 Procédé d'adsorption	59
I.1.4.3 Oxydation thermique	60
I.1.4.4 Systèmes biologiques	61
I.1.4.5 Comparaison des procédés classiques	62
I.1.4.6 Procédés émergents.....	64
I.1.4.6.1 Photocatalyse.....	64
I.1.4.6.2 Plasma froid/non-thermique.....	66

I.2 Procédés de traitements des effluents gazeux utilisant l’ozone	67
I.2.1 Propriétés et réactivité de la molécule O ₃	67
I.2.1.1 Propriétés	67
I.2.1.2 Oxydation à l’ozone.....	68
I.2.1.2.1 Réaction directe de l’ozone moléculaire avec les composés odorants	69
I.2.1.2.1.1 Vitesse de réaction en phase gazeuse.....	69
I.2.1.2.1.2 Mécanismes réactionnels	70
I.2.1.2.1.2.a En phase gaz	70
I.2.1.2.1.2.b En phase liquide	72
I.2.2 Mise en œuvre des procédés utilisant O ₃	76
I.2.2.1 Génération de l’ozone.....	76
I.2.2.2 Santé et sécurité	76
I.2.2.3 Analyse de la concentration d’ozone	77
I.2.2.3.1 Spectroscopie UV.....	77
I.2.2.3.2 Chimiluminescence	77
I.2.2.3.3 Iodométrie (KI).....	78
I.2.2.3.4 Colorimétrie indigo	78
I.2.3 Procédés d’ozonation de gaz malodorants en phase liquide	79
I.2.3.1 Lavage chimique oxydant (Absorption réactive).....	79
I.2.4 Procédés d’ozonation de gaz malodorants en phase gazeuse	81
I.2.4.1 Les procédés d’ozonation gazeuse en phase hétérogène	81
I.2.4.1.1 Ozonation catalytique.....	81
I.2.4.1.2 Procédé couplant adsorption et ozonation en phase adsorbée.....	82
I.2.4.2 Les procédés d’ozonation en phase homogène.....	84
I.3 Conclusion	86

CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Problématique des odeurs et des composés odorants

I.1.1 Définitions et nature

L'odorat est l'un des 5 sens présents chez l'être humain, qualifiant une odeur comme agréable (parfums) ou nauséabonde (malodorante) (Michel and Malard, 2005). Il permet de percevoir une odeur définie comme un « *attribut organoleptique perceptible par l'organe olfactif quand on respire certaines substances volatiles* » (ISO 5492 - NF EN 13725/octobre 2003).

L'odeur est une perception due à l'interaction physique entre des molécules et la muqueuse olfactive. Différentes étapes apparaissent dans le processus de réponse à un stimulus olfactif. Une fois aspirées par le nez, les molécules doivent en particulier se solubiliser dans le mucus (milieu aqueux) avant d'atteindre les membranes des cellules réceptrices (milieu lipidique). Ainsi, pour pouvoir parvenir aux récepteurs olfactifs, les molécules odorantes doivent présenter un certain nombre de caractéristiques : être volatiles, avoir un caractère hydrosoluble et liposoluble, avoir une faible masse moléculaire. Le cerveau reçoit un signal dont l'intensité varie en fonction du stimulus. Il établit alors une image odeur qu'il compare à la « carte mentale des odeurs » qu'il a établie et mémorisée tout au long de sa vie (Meierhenrich et al., 2005).

La perception sensorielle de l'odeur peut avoir quatre dimensions majeures. (i) L'intensité odorante, *i.e.* la grandeur de la sensation odorante pour une concentration de stimulus supérieure à celle correspondant au seuil de perception. Elle est généralement une fonction croissante de la concentration du mélange odorant. (ii) La persistance de l'odeur, définie comme la sensibilité de l'odeur à la dilution. Une odeur persistante est une odeur dont l'intensité reste quasiment constante même en diminuant la concentration de molécules. (iii) La qualité de l'odeur qui peut être définie comme la verbalisation de l'odeur à travers de la description en faisant référence à une odeur assez fréquemment rencontrée. (iv) Le ton hédonique associé à des critères d'appréciation personnels individuels (odeur agréable/désagréable) (Delva et al., 2017; EPA, 1992).

Le seuil olfactif ou le seuil de perception olfactif (ODT, *odor detection threshold*) est la valeur minimale de concentration du composé odorant détectable par, généralement, 50% de la population (NF EN 13725/octobre 2003). Cette propriété est spécifique à chaque molécule, ce qui permet de classer un composé comme odorant ou non odorant. Dans ses études, Nagata (2003) a identifié que les seuils olfactifs des composés d'une même famille respectaient un profil de distribution normale, dont le sommet représente un seuil olfactif moyen de la famille

de composés. Ces distributions sont représentées dans la *Figure I.1*, pour 223 substances classées en 5 familles chimiques : soufrés, oxygénés, azotés, hydrocarbures et chlorés. Le seuil olfactif moyen des composés soufrés est plus faible [10-100 pptv] que celui des composés oxygénés [1-10 ppbv], lui-même plus faible que celui des composés azotés [10-100 ppbv], des hydrocarbures [0,1-1 ppmv] et des composés chlorés [1-10 ppmv].

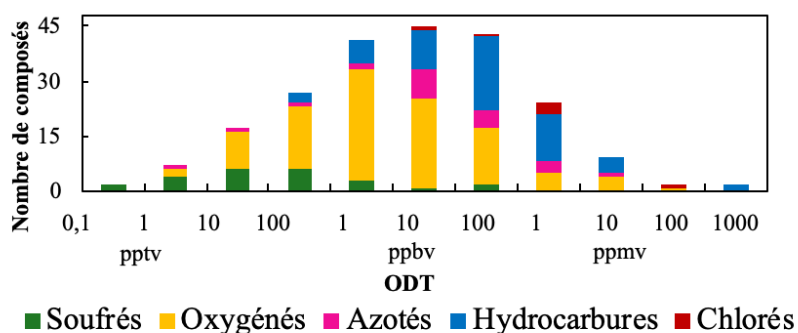


Figure I.1- Distribution de seuils olfactifs pour différentes classes chimiques (soufrés, oxygénés, azotés, hydrocarbures et chlorés) en considérant un total de 223 substances (Nagata, 2003).

Selon l'ADEME (2008), un effluent odorant est généralement constitué par au moins trois familles de composés – soufrés oxygénés et azotés – et représentés majoritairement par des composés organiques volatils (COV), mais aussi par des composés inorganiques, tels que le sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'ammoniac (NH_3).

Dans la famille des soufrés, les composés soufrés réduits (RSC), où l'atome de soufre est à l'état d'oxydation -II ou -I, sont reconnus pour leur forte odeur à faible concentration. Ils comprennent des composés inorganiques, comme H_2S , et des composés organiques, comme les mercaptans (groupe RSH), les sulfures (groupe RSR), disulfures (groupe RSSR) et trisulfures (groupe RSSSR). Pour la famille des composés oxygénés, ce sont les aldéhydes et les acides carboxyliques (acides gras volatils) qui présentent les valeurs d'ODT les plus faibles. Les composés azotés sont surtout constitués par NH_3 , les amines (organiques aliphatiques) et les indoles (organiques aromatiques) (Carre and Fanlo, 2006; Leonardos et al., 1969).

I.1.2 Origines, nuisances et réglementations des odeurs

Dans le contexte industriel, les gaz odorants peuvent être émis par trois types de source : (i) un rejet canalisé, tel qu'une cheminée d'extraction des effluents ; (ii) un rejet diffus, situé dans un bâtiment ventilé naturellement et (iii) un rejet diffus issu d'une source surfacique, telle qu'un bassin d'une station d'épuration, un biofiltre ou un amas de déchets (ADEME, 2008).

I.1.2.1 Origines de pollution olfatives

Les sources de pollutions olfactives sont très diverses, comprenant le secteur de l'industrie manufacturière et la gestion des déchets urbains, agricoles et agroalimentaires. Au plan industriel, les secteurs suivants sont considérés comme les plus polluants : la pétrochimie, la sidérurgie, les industries inorganiques telles que la production d'engrais, d'acides phosphorique et sulfurique, de la soude et de la chaux et les industries organiques telles que la papeterie, l'industrie textile, les teintureries industrielles, la production de plastiques et de caoutchouc (Carre and Fanlo, 2006). Le *Tableau I.1* regroupe les composés odorants émis pour quelques exemples d'installations industrielles.

Tableau I.1- Exemples de composés odorants émis par quelques installations industrielles (ADEME, 2008; Carre and Fanlo, 2006).

Source	Composés odorants
Pétrochimie	SO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , hydrocarbures, acides organiques, aldéhydes et mercaptans
Sidérurgie	Soufrés, azotés, hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures aromatiques et phénols
Industrie chimique inorganique	NH ₃ , aldéhydes, SO ₂ , H ₂ S
Industrie chimique organique	SO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , hydrocarbures, acides organiques, aldéhydes et soufrés

Ces rejets gazeux peuvent gêner la communauté riveraine en raison de la génération de nuisances olfactives. En Europe, les plaintes relatives à la pollution par les odeurs sont très nombreuses, en deuxième position derrière celles concernant les nuisances sonores (ADEME, 2008; Cariou et al., 2016).

I.1.2.2 Nuisances olfatives et législation

L'estimation de l'impact olfactif d'une installation industrielle peut être faite par deux méthodes. La plus simple est basée sur la détermination du débit d'odeurs (OER, *odor emission rate*) défini comme le produit de la concentration d'odeurs par le débit d'effluent gazeux émis

par la source (dans le cas d'une source canalisée). La méthode OER est généralement associée à une simulation de données topographiques et météorologiques du site afin d'estimer la dilution des odeurs dans l'environnement en utilisant un modèle de dispersion (Brancher et al., 2017; Invernizzi et al., 2016). La deuxième méthode, appelée FIDOL (*frequency, intensity, duration, offensiveness, location*), représente mieux la complexité de la nuisance olfactive et par conséquent, prévoit mieux l'acceptabilité d'une odeur par la communauté riveraine. Elle intègre 5 facteurs : (i) la fréquence d'exposition à l'odeur ; (ii) l'intensité, corrélée avec la concentration d'odeurs ; (iii) la durée des épisodes d'odeurs, (iv) la nature agressive ou désagréable de l'odeur et (v) la localisation, car en fonction du voisinage, l'acceptabilité peut être différente (Brancher et al., 2017; Guillot and Luillery, 2017; Invernizzi et al., 2016; Rappert and Müller, 2005).

Puisque les nuisances olfactives génèrent des conflits avec la communauté riveraine, la plupart des pays industrialisés intègrent dans leurs législations des mesures afin de réguler la pollution par les odeurs. Selon l'étude réalisée par Brancher *et al.* (2017), les critères adoptés afin de réguler les nuisances olfactives ne sont ni normalisés ni harmonisés au niveau international. Diverses approches sont utilisées telles que des conditions maximales admissibles en termes de : (i) concentration d'odeurs dans l'air ambiant et des composés chimiques individuels (c'est la norme d'impact maximum); (ii) distance entre la source émettrice et les récepteurs (c'est la norme de éloignement minimal) ; (iii) taux d'émission (débit) maximum pour les odeurs et les produits chimiques individuels (c'est la norme d'émission maximale); (iv) nombre de plaintes (c'est la norme de niveau maximal de gêne olfactive) et (v) application des meilleures technologies disponibles (MTD) avec un niveau minimal de performance d'abattement d'odeurs (c'est la norme MTD).

Le *Tableau I.2* présente des exemples de législations pour des pays qui appliquent ces 5 approches. Certaines réglementations combinent plusieurs approches pour réguler la pollution olfactive. En Allemagne, par exemple, les normes de l'impact maximum et la MTD sont appliquées. Selon la Directive allemande sur les odeurs dans l'air ambiant (GOAA) datée du 29 février 2008, la limite d'exposition aux odeurs est fixée à 0,25 ou_E m⁻³ pendant 90% du temps pour les zones résidentielles et aires mixtes et à 0,25 ou_E m⁻³ pendant 85% du temps pour les zones industrielles, commerciales et agricoles (Brancher et al., 2017). Toutefois, en tant que membre de l'Union Européenne, l'Allemagne est aussi soumise à la directive 2010/75/UE du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles « *dont un de ses principes directeurs est le recours aux meilleures techniques disponibles (MTD) afin de prévenir les pollutions de toutes natures. Elle impose aux États membres de fonder les conditions d'autorisation des installations concernées sur les performances des MTD* ».

Tableau I.2- Les 5 approches appliquées afin de réguler les nuisances olfactives dans plusieurs exemples de réglementations de divers pays (Brancher et al., 2017).

Critères adoptés - norme		Pays
(i) impact maximum	Concentration d'odeurs	Canada (juridictions), Chili, Colombie, États-Unis (juridictions), Panama, Paraná (Brésil), Angleterre, Allemagne, Autriche, Lombardie (Italie), Pouilles (Italie), Irlande, Pays-Bas, Israël, Taiwan, Hong Kong, Corée du sud, Chine, Japon, Australie (juridictions), Hongrie, Belgique (juridictions), Catalogne (Espagne), Danemark et France.
	Composés chimiques individuels	Canada (juridictions), Colombie, États-Unis (juridictions), São Paulo (Brésil), Panama, Corée du sud, Japon, Australie (juridictions), Danemark et Pouilles (Italie).
(ii) éloignement minimal	-	Etats-Unis (juridictions), Paraná (Brésil), Autriche, Pays-Bas, Australie (juridictions), Belgique (juridictions), Danemark, Canada (juridictions), Allemagne et Hong Kong.
(iii) émission maximale	Odeurs	France, Italie (juridictions), Chine, Australie (juridictions) et Danemark.
	Composés chimiques individuels	Chili, Panama, Brésil (fédéral), Pouilles (Italie), Chine, Japon et Australie (juridictions).
(iv) niveau maximal de gêne olfactive	Nombre de plaintes	États-Unis (juridictions) et Nouvelle-Zélande.
(v) meilleures techniques disponibles (MTD)	-	Union Européenne, Canada (juridictions), États-Unis (juridictions), Australie (juridictions), Nouvelle Zélande, Arabie Saoudite et Colombie.

I.1.2.3 Règlementation en France

La réglementation française actuelle s'appuie sur la loi LAURE (Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Énergie) du 30 décembre 1996 qui intègre les nuisances olfactives dans la problématique de la pollution atmosphérique, en particulier dans l'Article 2 : « ...constitue une pollution atmosphérique l'introduction par l'homme directement ou indirectement dans l'atmosphère ou les espaces clos de substances de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, (...) à provoquer des nuisances olfactives excessives ».

L'arrêté du 7 janvier 2002 relatif aux installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à déclaration, dans la rubrique n° 2170 (fabrication des engrais, supports de culture à partir de matières organiques et mettant en œuvre un procédé de compostage) présente les limites de concentrations d'odeurs pour les sources diffuses (Tableau I.3) et sources canalisées (Tableau I.4).

Tableau I.3- Concentrations d'odeur limites pour les sources diffuses (ADEME, 2008).

Éloignement des tiers (m)	Concentration d'odeur (ou_E m⁻³)^a
100	250
200	600
300	2000
400	3000

^a Grandeur exprimée en unité d'odeurs par m³ (ou_E m⁻³) et définie par la norme NF EN 13725/octobre 2003.

Tableau I.4- Débits d'odeur limites pour l'ensemble des sources canalisées (ADEME, 2008).

Éloignement (m)	Débit d'odeur (10⁶ ou_E h⁻¹)^a
0	1
5	3,6
10	21
20	180
30	720
50	3600
80	18000
100	36000

^a Débit d'odeur défini conventionnellement comme étant le produit du débit d'air rejeté exprimé en m³ h⁻¹ par le facteur de dilution au seuil de perception (détails page 35).

Pour le cas des ICPE soumises à autorisation (telles que installations de combustion, carrières, cimenteries, papeteries, verreries et cristalleries, installations de traitements, de stockage ou de transit de résidus urbains ou industriels, établissements d'élevage, de revêtement métallique ou de traitement de surface, préparation et conditionnement de vin, et traitement et dépôt des sous-produits d'origine animale), l'arrêté du 2 février 1998 accompagné par la circulaire du 17 décembre 1998 présente les débits maximaux d'odeurs en fonction de la hauteur de la source canalisée, équivalents à ceux fixés pour les ICPE soumises à déclaration (*Tableau I.4*). Toutefois, le préfet peut prescrire des conditions plus sévères que celle décrites dans cet arrêté (ADEME, 2008)

Plus récemment, l'Arrêté du 22 avril 2008 fixant les règles techniques auxquelles doivent satisfaire les installations de compostage soumises à autorisation, accompagné par l'Arrêté du 27 juillet 2012, Article 2, fixent « *la concentration d'odeur imputable à l'installation ne doit pas dépasser la limite de 5 ou_E m⁻³ plus de 175 heures par an, soit une fréquence de dépassement de 2 % dans un rayon de 3 000 mètres des limites clôturées de l'installation au niveau des zones d'occupation humaine listées à l'article 3 (habitations occupées par des tiers, stades ou terrains de camping agréés ainsi que zones destinées à l'habitation par des documents d'urbanisme opposables aux tiers, établissements recevant du public à l'exception de ceux en lien avec la collecte et le traitement des déchets)* ».

I.1.3 Métrologie des odeurs et des composés odorants

Trois approches peuvent être mises en œuvre pour l'étude des nuisances olfactives et des composés odorants : l'approche sensorielle, l'approche senso-instrumentale et l'approche instrumentale (Giungato et al., 2018).

La première vise à qualifier et quantifier une odeur et conduit à des connaissances au niveau de la gêne olfactive par une mesure/estimation de l'intensité et de la concentration d'odeurs, tandis que la deuxième est plutôt recommandée pour la surveillance d'une atmosphère odorante. L'approche physico-chimique (instrumentale) quant à elle permet d'identifier et de quantifier les composés volatils de manière spécifique ; elle s'avère indispensable pour le choix et le dimensionnement d'un procédé de traitement d'effluents gazeux (Carre and Fanlo, 2006). Ces trois approches sont ainsi complémentaires (*Figure I.2*). Le choix de l'approche dépend des informations recherchées.

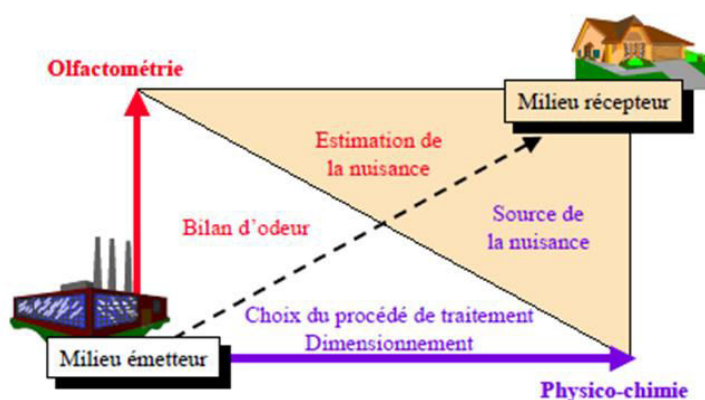


Figure I.2- Représentation schématique des différentes approches pour la mesure des odeurs (Carre and Fanlo, 2006).

I.1.3.1 Approche sensorielle

I.1.3.1.1 Olfactométrie

La mesure d'odeur par olfactométrie dynamique est décrite en Europe par la norme NF EN 13725/octobre 2003 (« Détermination de la concentration d'une odeur par olfactométrie dynamique »). Elle concerne la mesure de la concentration massique au seuil de détection des substances odorantes pures en mg m^{-3} ou des mélanges en unité d'odeur par m^3 ($\text{ou}_E \text{ m}^{-3}$). L'unité d'odeur européenne (ou_E) est la quantité de substance(s) odorante(s) qui, évaporée dans 1 m^3 de gaz neutre dans des conditions normalisées (à 20°C et 1 atm), déclenche une réponse

physiologique chez un jury de nez. Elle correspond à un seuil de détection (perçu par 50% du jury).

La norme NF EN 13725/octobre 2003 se base sur l'utilisation d'un groupe de personnes (appelé jury de nez ou jury d'odeur). Ces personnes sont choisies selon deux critères : la sensibilité à l'odeur d'un gaz de référence : le *n*-butanol, pour une gamme de concentration donnée et une perception constante dans le temps. Le jury doit comporter au minimum 4 personnes.

Le principe de la mesure réalisée par olfactométrie dynamique consiste à diluer l'échantillon odorant dans de l'air pur (non odorant) jusqu'à ce que son odeur soit perçue par le jury (*Figure I.3*). On définit à partir d'essais successifs une estimation du facteur de dilution pour lequel le seuil de détection olfactif est atteint pour 50% des individus composant le jury (Guillot and Luillery, 2017).

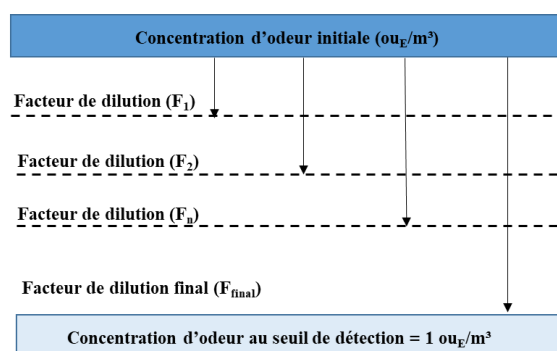


Figure I.3- Schéma d'organisation de la méthode proposée par la norme NF EN 13725/octobre 2003 (Carre and Fanlo, 2006).

La concentration d'odeur du mélange initial (exprimé en $\text{ou}_E \text{ m}^{-3}$) est le produit du facteur de dilution par $1 \text{ ou}_E \text{ m}^{-3}$ (qui est la concentration d'odeur au seuil de détection), calculé selon l'Équation I.1. Le débit d'odeur (Q_{odeur} en $\text{ou}_E \text{ h}^{-1}$) est alors calculé à partir de la concentration d'odeur (Équation I.3) (Guillot and Luillery, 2017) :

$$[C_{\text{odeur}}]_{\text{initial}} (\text{ou}_E \text{ m}^{-3}) = \text{Facteur} [C_{\text{odeur}}]_{\text{seuil de détection}} (\text{ou}_E \text{ m}^{-3}) \quad (\text{I.1})$$

$$Q_{\text{odeur}} (\text{ou}_E \text{ h}^{-1}) = [C_{\text{odeur}}]_{\text{initial}} (\text{ou}_E \text{ m}^{-3}) Q_{\text{gaz}} (\text{m}^3 \text{ h}^{-1}) \quad (\text{I.2})$$

Pour calculer la valeur de seuil olfactif de la substance pure, la méthode décrite par la norme NF EN 13725/octobre 2003 est aussi appliquée. Pour cela, il faut que la valeur de concentration initiale soit connue (Michel and Malard, 2005).

I.1.3.1.2 Méthode prédictive

Une méthode prédictive fondée sur le calcul de la valeur d'activité odorante (OAV - *Odor Activity Value*) est également très utilisée pour estimer la concentration d'odeur d'un mélange dont la concentration des différents composés est connue (Blazy et al., 2015; Cariou et al., 2016; Feilberg et al., 2010; Parker et al., 2012; Rappert and Müller, 2005; Wu et al., 2016, 2015).

La valeur d'activité odorante est définie comme étant le rapport entre la concentration d'un composé i ($[C_i]$ en unité de concentration comme ppmv ou mg m^{-3}) par sa valeur d'ODT (dans la même unité que la concentration) (*Équation I.3*). Elle constitue un indicateur pour hiérarchiser les composés odorants au sein d'un mélange (Anet et al., 2013; Sivret et al., 2016). Plus l'OAV d'un composé est élevée, plus son impact olfactif est potentiellement important.

La valeur d'activité odorante apparaît comme une valeur adimensionnelle. Cependant, elle peut être aussi interprétée comme étant le facteur de dilution théorique nécessaire pour atteindre le seuil de détection du composé i de façon similaire à la norme NF EN 13725/octobre 2003. L'OAV représente alors la concentration d'odeur générée par le composé i en $\text{ou}_E \text{ m}^{-3}$ (Blazy et al., 2015).

$$\text{OAV}_i = \frac{[C_i]}{\text{ODT}_i} \quad (\text{I.3})$$

La valeur de l'activité odorante d'un mélange (et par conséquent, la concentration d'odeur du mélange) peut être estimée en calculant la somme des valeurs d'activité odorante de chaque constituant ($\sum \text{OAV}$) (*Équation I.4*). Toutefois, cette méthode additive néglige les très probables phénomènes d'exaltation et d'inhibition associés aux composés odorants (l'odeur ne résulte pas de phénomènes additifs), ce qui peut conduire à une mauvaise représentation de la valeur réelle (Parker et al., 2012). D'autre part, le calcul de l'OAV est très affecté par les incertitudes sur les mesures de concentration et sur les valeurs d'ODT (Cariou et al., 2016).

$$\sum \text{OAV} = \text{OAV}_1 + \text{OAV}_2 + \text{OAV}_3 \dots + \text{OAV}_n \quad (\text{I.4})$$

Afin de pallier cet inconvénient, Blazy *et al.* (2015) et Rincón *et al.* (2019), proposent par exemple d'assimiler la valeur de l'activité odorante d'un mélange à celle du composé présentant la valeur la plus élevée (composé le plus odorant), puisque en l'absence d'effets synergiques, le stimulus olfactif devrait provenir du composé le plus odorant.

I.1.3.2 Approche senso-instrumentale

Les nez électroniques sont des dispositifs composés de réseaux de capteurs associés à un dispositif de traitement des données (microprocesseur). Selon la nature des composés volatils

présents dans la matrice gazeuse, les capteurs réagissent de manière plus ou moins importante (Guillot, 2016). Le microprocesseur relie ensuite l’empreinte électronique (générée par les capteurs) à une odeur donnée, *via* un traitement mathématique (Sambemana, 2012). Tout comme le nez humain, le nez électronique génère une empreinte globale de la matrice gazeuse, sans détailler sa composition, le réseau de capteurs étant comparable aux récepteurs olfactifs et l’interprétation réalisée par le cerveau humain à celle générée par le microprocesseur (Clarke, 2012).

Plusieurs types de capteurs chimiques sont disponibles : à base d’oxyde métallique, de polymères conducteurs, à quartz piézo-électrique, à effet de champ, électrochimiques et par photo-ionisation. Ils sont choisis selon l’application visée et souvent utilisés en association afin d’être capables d’analyser simultanément plusieurs familles de composés (Deshmukh et al., 2015).

Les nez électroniques sont capables de réaliser des mesures en temps réel, de manière assez simple et à faible coût (par rapport aux techniques physico-chimiques). En revanche, ils ne permettent pas d’identifier et de quantifier les composés volatils puisque la réponse est une empreinte globale interprétable seulement par le microprocesseur. En plus, ils sont sujets à des problèmes d’interférence et d’empoisonnement lorsque plusieurs composés sont présents dans la matrice gazeuse (Deshmukh et al., 2015). Les nez électroniques doivent être calibrés régulièrement en raison d’une dérive du signal ; cette étape peut être longue et fastidieuse (Clarke, 2012).

I.1.3.3 Approche instrumentale

De manière générale, deux familles de techniques instrumentales sont utilisées pour caractériser les composés volatils : les techniques dites « *offline* » et les techniques dites « *online* ».

Les premières associent deux étapes : une étape de prélèvement avec préconcentration *via* un support sélectif vis-à-vis des composés ciblés ou un prélèvement global, suivie d’une étape d’analyse en différé, le plus souvent par méthode chromatographique afin de qualifier et quantifier les composés présents dans le mélange complexe prélevé.

Les secondes comprennent une étape de prélèvement intégré au dispositif d’analyse, avec ou sans concentration, immédiatement suivie de l’étape d’analyse. C’est le cas en particulier d’analyseurs spécifiques basés sur un principe de mesure optique (spectrophotométrie d’absorption, fluorescence,...) mais aussi des techniques d’ionisation chimique couplée à la spectrométrie de masse (ICMS).

Notons que la chromatographie en phase gazeuse (GC) est la technique analytique la plus utilisée (Aragón et al., 2000; Dewulf et al., 2002; Helmig, 1999; Woolfenden, 2010a) pour les analyses *offline*. En associant une grande diversité de phases stationnaires et de détecteurs, elle se présente comme une technique analytique compatible avec toutes les familles de composés odorants (composés soufrés, oxygénés, azotés, aromatiques, hydrocarbures, ...) (Aragón et al., 2000; Dewulf et al., 2002). Elle peut aussi être configurée en mode *online* grâce à une boucle d'injection (volume = 10 à 1000 μL) (Catalan et al., 2006; Kim, 2006; Pedersen- Bjergaard et al., 1992). Le dispositif d'injection peut être automatisé et permettre par exemple le suivi en continu d'un procédé.

L'ICMS apparait comme une alternative pour l'étude qualitative et quantitative des composés volatils. La spectrométrie de masse par flux d'ions sélectionnés (SIFT/MS) et la spectrométrie de masse par réaction de transfert de proton (PTR/MS) constituent des exemples et sont largement utilisées dans la littérature afin d'analyser une vaste gamme de COV pour de nombreux domaines d'application : environnement, médecine, biologie et alimentaire (Lindinger et al., 1998; Smith and Spanel, 2005). Grâce à leur principe de fonctionnement, ces deux techniques présentent l'avantage d'une analyse continue, puisqu'elles emploient une injection directe de l'échantillon gazeux dans le spectromètre de masse.

1.1.3.3.1 Mesure des composés volatils soufrés et des aldéhydes

Cette partie est focalisée sur la présentation de techniques utilisées pour le suivi des concentrations de composés soufrés et des aldéhydes : composés ciblés dans la thèse. Les principales techniques analytiques permettant de les étudier sont résumées dans la *Figure I.4*. Notons que les composés soufrés sont particulièrement réactifs vis-à-vis d'agents oxydants et s'adsorbent sur la plupart des matériaux. Pour cette raison, des précautions doivent être prises à chaque étape du protocole analytique (prélèvement, préconcentration et analyse) notamment par l'utilisation de matériaux désactivés tels que les matériaux Sulfinert® ou Silconert® (Pandey and Kim, 2009; Wardencki, 2000).

1.1.3.3.1.1 Prélèvement

Le prélèvement est souvent associé au transport d'un échantillon ou à une étape de préconcentration indispensable quand les composés sont présents à l'état de traces (Krol et al., 2010; Woolfenden, 2010a).

CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Métrologie des odeurs et des composés odorants

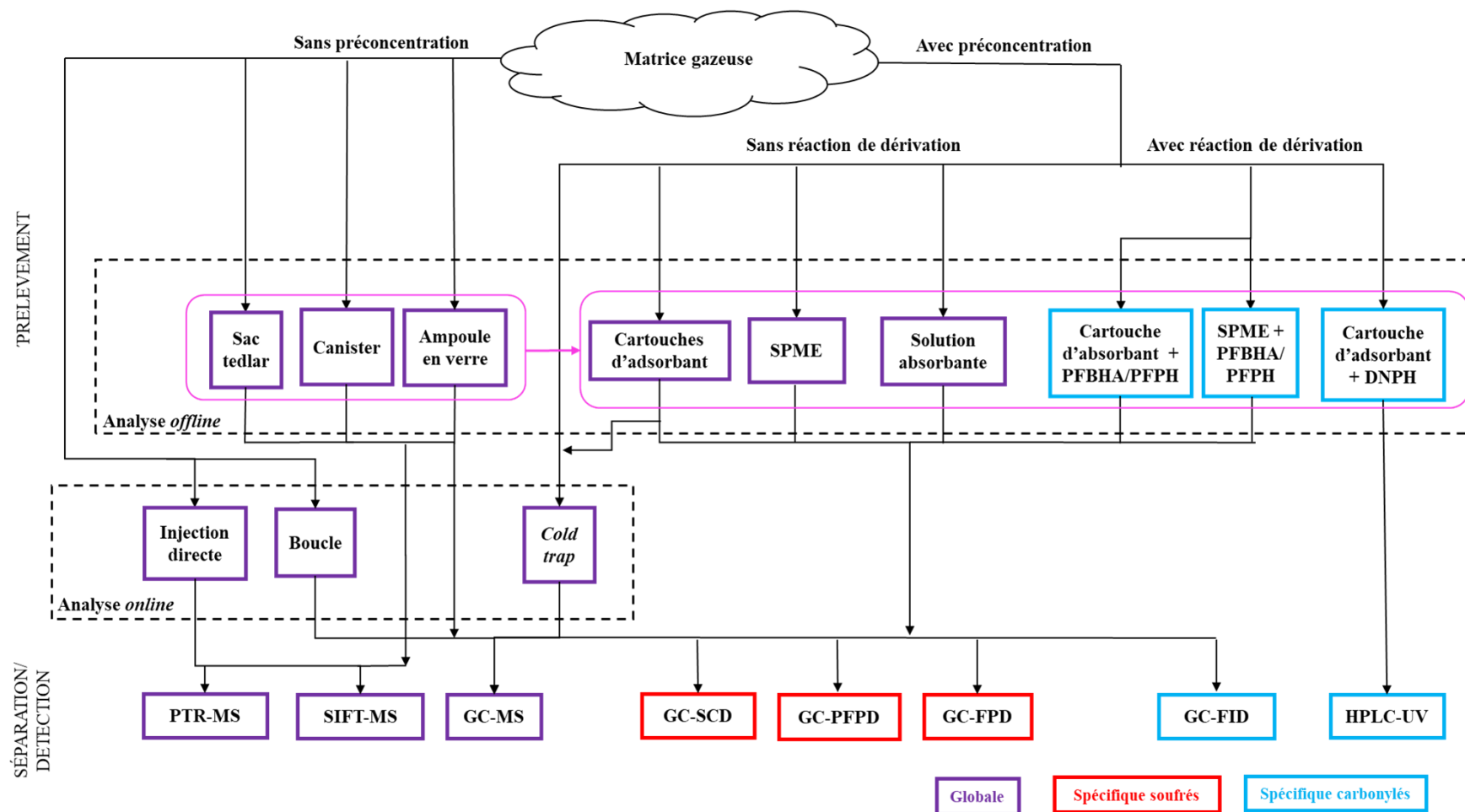


Figure I.4- Schéma récapitulatif des méthodes de prélèvement, séparation et détection pour l'approche physico-chimique d'analyse des composés odorants soufrés/carbonylés.

I.1.3.3.1.1.a Sans préconcentration

L'échantillonnage peut être réalisé *via* l'utilisation de sacs en matériau polymère inerte, connus sous le nom commercial Tedlar®, Téflon®, Mylar® (fabriqués en fluorure de polyvinyle - PVF ; polytétrafluoroéthylène - PTFE, ou en polyéthylène téréphthalate - PET), des ampoules en verre ou des canisters (dont les parois en acier inoxydable sont désactivées) (Król et al., 2010; Pandey and Kim, 2009).

Ce type de prélèvement est simple à mettre en œuvre ; en revanche, il n'est pas recommandé pour toutes les matrices gazeuses. Certains composés sont, en effet, parfois très réactifs – tels que H_2S – et sont facilement adsorbés sur les parois ou absorbés dans les condensats, ce qui rend le mélange gazeux instable au cours du temps. Pour cette raison, des tests préliminaires sont nécessaires pour évaluer la stabilité des composés odorants afin de garantir l'intégrité du mélange et la fiabilité des résultats, surtout en présence d'oxydant (comme l'ozone) et d'humidité (Haerens et al., 2016; Szulejko and Kim, 2015).

I.1.3.3.1.1.b Avec préconcentration

Trois méthodes de préconcentration sont très utilisées : la préconcentration en phase liquide (barbotage), sur cartouches d'adsorbant et la microextraction en phase solide (SPME).

- Préconcentration en phase liquide

Elle est fondée sur le transfert des composés (de manière plus ou moins sélective) de la matrice gazeuse vers une phase liquide, par solubilisation ou par réaction chimique. Un schéma de principe est présenté dans la *Figure I.5*. Suite au prélèvement, les solutions sont analysées par diverses techniques telles que la chromatographie ionique et la spectrophotométrie. Quelques exemples de solutions absorbantes sont présentés dans le *Tableau I.5*.

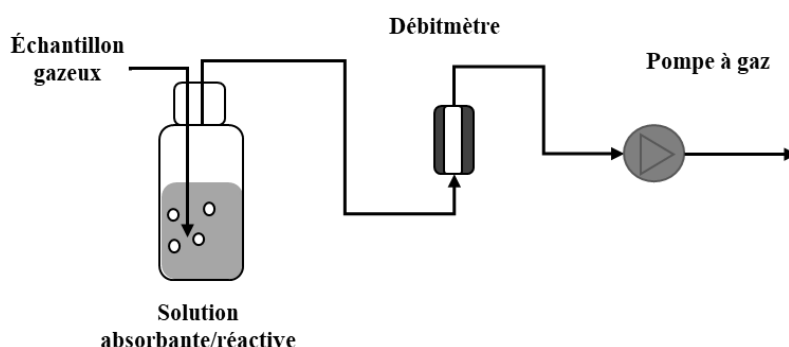


Figure I.5- Schéma de fonctionnement du prélèvement (avec préconcentration) par absorption en solution (barbotage).

Tableau I.5- Exemples des composés étudiés par absorption et les solutions associées (ADEME, 2008)

Composés à piéger	Solutions absorbantes
SO ₂	Eau oxygénée
NH ₃ et amines	Solution acide
Acides organiques	Solution basique
Aldéhydes et cétones	Bisulfite de sodium (NaHSO ₃) et dinitrophénylhydrazine (DNPH) en milieu acide
H ₂ S et mercaptans	Chlorure mercurique (HgCl ₂), acétate de cadmium (Cd(CH ₃ COO) ₂) et sulfate de cadmium (CdSO ₄)

- Préconcentration sur cartouche d'adsorbant

Le prélèvement sur adsorbant(s) constitue la méthode la plus utilisée pour la préconcentration des composés organiques volatils. L'atmosphère à analyser est aspirée au moyen d'une pompe au travers d'une cartouche (en verre ou en inox) remplie d'adsorbant(s) (Woolfenden, 2010a). Les composés échantillonnés sont récupérés suite à une désorption thermique dans une autre cartouche d'adsorbant appelée piège froid (*cold trap*), de dimensions plus petites, refroidie par effet Peltier généralement à une température négative. Lorsque la désorption initiale est terminée, la seconde cartouche est chauffée de façon très rapide pour réaliser une injection ponctuelle dans la colonne chromatographique *via* une ligne de transfert. Notons qu'une configuration des thermodésorbeurs peut permettre d'échantillonner l'atmosphère directement sur le piège froid et ainsi d'effectuer une analyse en ligne (Kim et al., 2006; Sivret et al., 2016; Wang et al., 2015).

Les adsorbants doivent avoir une capacité d'adsorption importante vis-à-vis des composés étudiés tout en étant caractérisés par des rendements de désorption élevés. L'adsorption doit être quantitative, le volume prélevé doit être inférieur au volume de perçage. Carbotrap B, Carbotrap 349, Carbopack C, Carboxen 1000 et Tenax TA sont quelques exemples d'adsorbants utilisés pour l'étude des composés soufrés réduits et des composés carbonylés (particulièrement les aldéhydes) (Biard, 2009 ; Brown et al., 2015 ; Kim et al., 2014 ; Kim, 2005 ; Pal and Kim, 2008).

- Microextraction en phase solide

La microextraction en phase solide (SPME) est une technique de concentration de l'échantillon. L'unité de SPME est constituée d'une fibre de silice fondue, enrobée d'un matériau polymère mélangé parfois avec un adsorbant solide. La fibre, initialement dans l'aiguille d'une seringue, est exposée pendant l'échantillonnage à l'atmosphère étudiée. Les composés sont ensuite désorbés thermiquement dans un injecteur chromatographique GC (Haberhauer-Troyer C. et al., 1999; Lestremat et al., 2003; Li and Shooter, 2004). Notons qu'il existe aussi un dispositif conçu pour une injection en HPLC (Merkle et al., 2015).

La nature de la phase de la fibre et son épaisseur (souvent entre 65 à 100 μm) sont choisies en fonction de la polarité et de la masse molaire des composés d'intérêt. Les fibres peuvent être couvertes d'un seul ou de plusieurs matériaux tels que des polymères poreux (polydiméthylsiloxane - PDMS, divinylbenzène - DVB, ...) et des tamis moléculaires carbonés (carboxen - CAR). L'échantillonnage de composés soufrés et carbonylés est réalisé généralement au moyen de fibres PDMS (100 μm), DVB-PDMS (65 μm) ou CAR-PDMS (75 et 85 μm) (Haberhauer-Troyer C. et al., 1999 ; Lestremat et al., 2003 ; Lo et al., 2008).

1.1.3.3.1.1.c Précautions requises

En optant pour l'utilisation d'une étape de préconcentration, quelques précautions doivent être prises. En effet, la présence d'eau dans l'atmosphère étudiée peut être la source de nombreux artefacts : elle peut, par exemple, conduire à la diminution de la capacité d'adsorption d'absorbants hydrophiles (particulièrement ceux à base de charbon actif) et/ou se condenser dans le système d'échantillonnage (à température ambiante ou à une température inférieure dans le cas de l'utilisation d'un *cold trap*). L'introduction d'eau dans la colonne GC se traduit généralement par une diminution des performances chromatographiques (variation des temps de rétention, diminution de l'efficacité de la colonne et de la résolution) (Beghi and Guillot, 2007; Haberhauer-Troyer et al., 1999; Król et al., 2010; Woolfenden, 2010b). Aussi, une étape d'élimination de l'eau est souvent requise au moyen d'un desséchant (chlorure de calcium, sulfate de magnésium et carbonate de sodium) ou d'une membrane Nafion® (Beghi and Guillot, 2007; Szulejko and Kim, 2015).

Tout comme l'humidité, la présence d'ozone peut générer des interférences lors de l'utilisation d'adsorbants et de fibres SPME. L'ozone peut réagir avec ces derniers (Tenax® TA, Tenax® GR, Carboxen® B, entre autres) et favoriser leur décomposition chimique et/ou réagir avec les analytes précédemment adsorbés, entraînant une sous-estimation voire aussi une surestimation de la concentration des COV (Lee et al., 2006; McClenny et al., 2001; Nicolas, 2006). Afin de réduire ces interférences, une étape d'élimination de l'ozone est préconisée, *via* l'utilisation d'iodure de potassium (KI) ou de 1,2- bis- (4- pyridyl) éthylène (BPE) positionnés dans une cartouche en amont du support d'échantillonnage. Cependant, ces composés peuvent également interagir avec les COV, de sorte que des tests préliminaires sont indispensables pour évaluer les pertes de composés et valider la méthode d'échantillonnage (Lee et al., 2006; Nicolas, 2006).

La réaction ou décomposition des composés étudiés peut se produire lors de l'étape de prélèvement (avec et sans dérivation de l'échantillon) mais également lors du stockage du support d'échantillonnage (Haberhauer-Troyer et al., 1999).

1.1.3.3.1.2 Analyse chromatographique

1.1.3.3.1.2.a Séparation

Après la phase d'injection chromatographique (GC) vient la phase de séparation. La finalité de cette étape est de séparer les composés présents dans un mélange à partir de leur différence d'affinité avec la phase stationnaire contenue dans la colonne. Les colonnes capillaires (250 à 320 μm de diamètre) de type polysiloxane sont les plus utilisées (Dettmer- Wilde and Engewald, 2014).

Bien que polaires, les composés carbonylés ont été analysés dans la grande majorité des articles consultés au moyen d'une phase stationnaire du type non-polaire ou à faible polarité (100% de diméthylpolysiloxane ou 5% de phenyl + 95% de diméthylpolysiloxane). Ces phases stationnaires ont été aussi utilisées pour l'analyse des composés soufrés, mais avec une épaisseur de phase généralement plus importante (5 μm) en comparaison avec celles pour l'analyse des carbonylés (1 μm) (Catalan et al., 2006; Domeno et al., 2010; Huffel et al., 2012; Kim, 2005; Lestremau et al., 2003; Pal and Kim, 2008). Une phase stationnaire polaire du type polyéthylène glycol (PEG) peut être également utilisée afin de quantifier les composés carbonylés (Szulejko and Kim, 2015).

Seule l'étude menée par Klasson *et al.* (2003) indique une réactivité de l'ozone dans la colonne chromatographique avec une phase stationnaire (GS-Q composée d'homopolymère divinylbenzène poreux). La méthodologie analytique suivie dans l'étude a conduit à une surestimation de la concentration en CO_2 mesurée grâce à un détecteur à conductibilité thermique. L'étude a concerné une plage de concentrations en ozone extrêmement large (1400 à 32600 ppmv d' O_3).

1.1.3.3.1.2.b Détection

Les composés soufrés sont généralement étudiés par des détecteurs spécifiques tandis que les composés carbonylés sont plutôt par des détecteurs universels pour les composés organiques. Ces deux familles de composés peuvent aussi être analysées par spectrométrie de masse, qui est considérée comme un détecteur universel (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014). Le *Tableau I.6* présente les différents détecteurs associés à chaque famille de composés odorants.

Tableau I.6- Type de détecteur utilisé pour analyser les composés soufrés et carbonylés et principe de fonctionnement.

Détecteur	Type	Composés	Références
Spectrométrie de masse (MS)	Universel	Soufrés et carbonylés	(Domeno et al., 2010; Kastner et al., 2005; Kolar and Kastner, 2010; Lo et al., 2008)
Ionisation de flamme (FID)	Universel (pour organiques)	Carbonylés	(Kastner et al., 2008; Kolar and Kastner, 2010)
Émission atomique (AED)	Spécifique	Soufrés	(Haberhauer-Troyer C. et al., 1999; Pedersen-Bjergaard et al., 1992)
Photométrie de flamme (FPD)	Spécifique	Soufrés	(Biard, 2009; Moreira et al., 2004)
Photométrie de flamme pulsée (PFPD)	Spécifique	Soufrés	(Catalan et al., 2006; Kim, 2006, 2005; Lestremau et al., 2003; Vega et al., 2014)
Chimiluminescence de soufre (SCD)	Spécifique	Soufrés	(Miller and Bruno, 2003; Sivret et al., 2016; Wang et al., 2015; Yan, 2002)

Les limites de détection d'un système analytique dépendent non seulement du détecteur employé mais aussi de la méthode de préconcentration choisie. Le *Tableau I.7* présente des exemples de limites de détection rapportées dans la littérature pour des méthodes analytiques basées sur la GC pour quelques exemples de composés soufrés, tels que H₂S, méthyl éthyle sulfure (MES), diméthylsulfure (DMDS), méthyl éthyle disulfure (MEDS) et diméthyl trisulfure (DMTS) ; et carbonylés, tels que acétaldéhyde (AA), propanal (PA) et butanal (BA). Le contexte de nuisance olfactive en particulier exige souvent des limites de détection analytique très faibles, puisque l'évaluation des procédés de traitement d'odeurs et même de l'impact olfactif est souvent associé aux seuils olfactifs des composés cibles, qui peuvent être très bas.

Tableau I.7- Exemples de limites de détection rapportées dans la littérature pour des composés soufrés et carbonylés lors d'études par chromatographie en phase gazeuse.

Référence	Méthode d'échantillonnage/préconcentration	Méthode d'analyse	Limites de détection (ppbv)								
			AA	PA	BA	H ₂ S	SO ₂	MES	DMDS	MEDS	DMTS
(Pal and Kim, 2008)	<i>Cold trap</i> (Carbopack C/Carbopack B; Carbopack B/Carboxen 1000)	GC/FID	0,74	0,52	0,35	-	-	-	-	-	-
(Kim et al., 2014)	Cartouches d'adsorbants (Carbopack X; Tenax TA/Carbopack B)	GC/MS	5,37	0,34	0,05	-	-	-	-	-	-
(Sivret et al., 2016)	<i>Cold trap</i> (U-T6SUL)	GC/SCD	-	-	-	2,95	-	0,64	0,05	-	0,07
(Wang et al., 2015)	<i>Cold trap</i> (U-T6SUL-2S)	GC/SCD	-	-	-	3,7	-	0,22	0,04	-	0,03
(Catalan et al., 2006)	Boucle d'injection	GC/PFPD	-	-	-	9,8	12,4	-	2,8	-	-
(Lestremau et al., 2003)	SPME	GC/PFPD	-	-	-	0,71	-	-	0,01	-	-

I.1.3.3.1.3 Cas particulier des composés carbonylés : réaction de dérivation

L'échantillonnage des composés carbonylés atmosphériques est aussi réalisé par dérivation de l'échantillon. En raison de leur réactivité, en particulier pour les composés carbonylés à courte chaîne carbonée (tels que formaldéhyde, acétaldéhyde), une étape de stabilisation de l'échantillon est recommandée (Kim et al., 2014; Van Leeuwen et al., 2004).

Cette méthode de dérivation est basée sur une réaction chimique entre les aldéhydes et un réactif, suivie d'une étape d'extraction chimique (ou thermique). Plusieurs réactifs de dérivation sont disponibles, lesquels peuvent être associés à diverses méthodes d'échantillonnage (*Figure I.6*) et d'analyse (Szulejko and Kim, 2015). Trois principaux réactifs de dérivation sont rapportés dans la littérature : 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) ; le o- (2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine (PFBHA) et le pentafluorophénylhydrazine (PFPH).

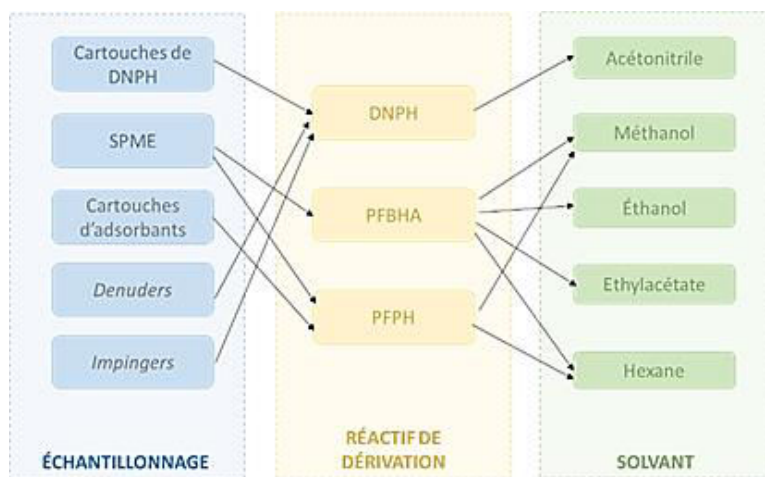


Figure I.6- Principaux agents de dérivation : supports d'échantillonnage et solvants d'extraction associés. Schéma basé sur l'étude de Szulejko and Kim (2015).

La méthode à base de DNPH est la plus utilisée. Elle est préconisée par l'ASTM (*Method 5197 Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds in Air*), par l'EPA (*Method TO-11A*) et par l'ADEME (ADEME, 2008; Szulejko and Kim, 2015). Comme décrit par la *Figure I.6*, l'échantillonnage peut être fait en utilisant des cartouches, *impingers* (tubes à bulles) ou *denuders* (filtre enduit généralement de polymère de styrène-divinylbenzène), dans lesquels la DNPH est généralement déposée sur un gel de silice acidifié ou dans une solution acidifiée. L'analyse de l'extrait est réalisée par chromatographie liquide couplée à une détection par spectrophotométrie UV (HPLC/UV), où les produits de dérivation sont détectés à la longueur d'onde de 360 nm. Le solvant d'extraction choisi est souvent l'acétonitrile (ACN), puisqu'il ne

conduit pas à la formation de molécules interférentes et solubilise complètement les dérivés aldéhyde-hydrazone (Szulejko and Kim, 2015). Le mécanisme réactionnel impliqué est décrit dans la *Figure I.7*.

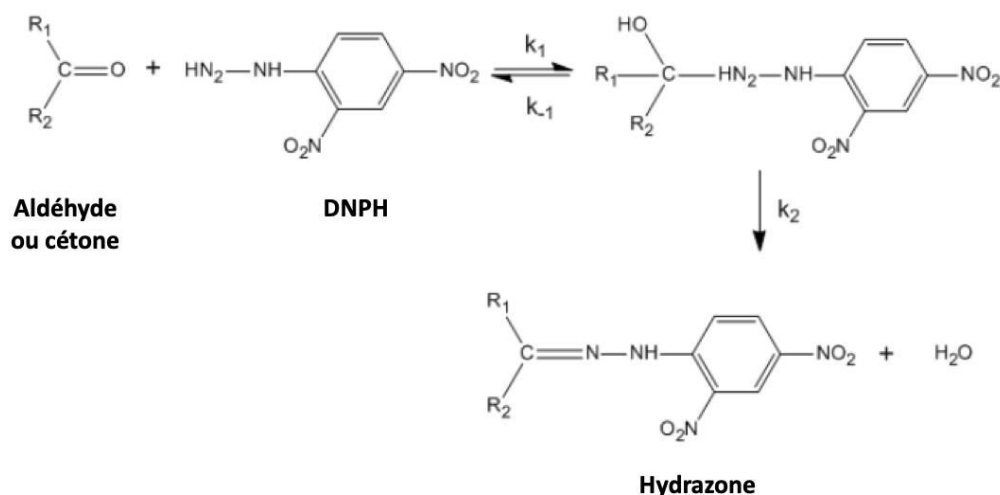


Figure I.7- Mécanisme réactionnel entre un composé carbonylé et la DNPH (Ho et al., 2013)

L'échantillonnage des composés carbonylés peut être aussi fait par fibre SPME (PDMS-CAR-DVB, PDMS-CAR et PDMS-DVB) ou par cartouche d'absorbant (Tenax® TA) imprégnées avec le réactif de dérivation PFBHA ou PFPH (Bourdin and Desauziers, 2014; Ho and Yu, 2004; Szulejko and Kim, 2015; Zhu et al., 2015). Les produits de la réaction de dérivation – les oximes pour le PFBHA (*Figure I.8*) et les hydrazones pour le PFBH (*Figure I.9*) – sont analysés par GC/FID ou GC/MS. Après le contact avec l'atmosphère en présence des composés carbonylés, les produits de la réaction de dérivation sont directement désorbés dans l'injecteur de la GC ou par un thermodésorbeur. Les fibres SPME sont imprégnées par voie sèche (exposées à l'espace de tête d'un flacon fermé contenant l'agent de dérivation solide) ou humide (exposées à l'espace de tête d'un flacon avec l'agent de dérivation dans une solution aqueuse) (Bourdin and Desauziers, 2014; Ho and Yu, 2004).

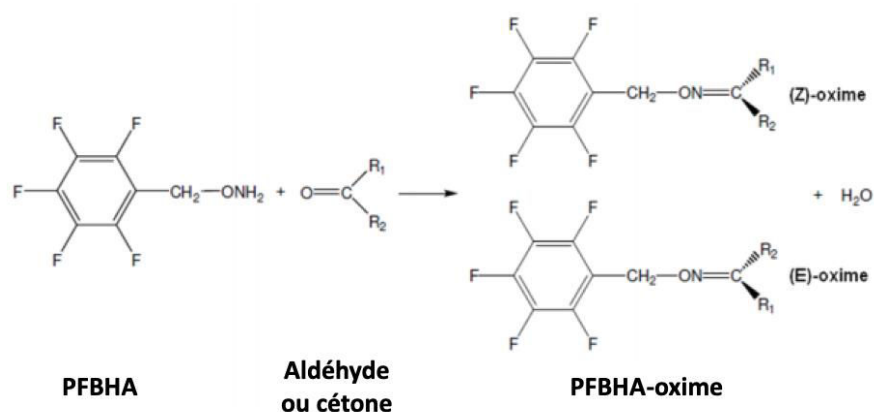


Figure 1.8- Mécanisme réactionnel de la réaction de dérivation entre le composé carbonyle et le réactif PFBHA (Bao et al., 2014).

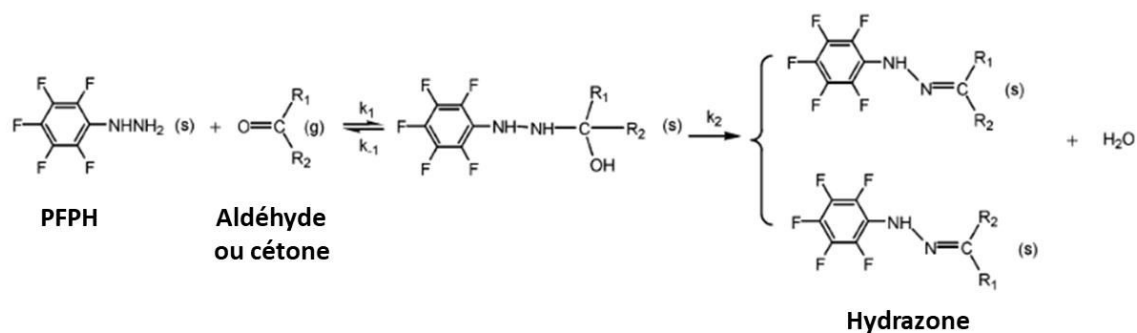


Figure 1.9- Mécanisme réactionnel de la réaction de dérivation entre le composé carbonyle et le réactif PFPH (Ho and Yu, 2004).

Les limites de détection obtenues en utilisant les méthodes de dérivation sont recensées dans le *Tableau 1.8* pour trois exemples d'aldéhydes : acétaldéhyde (AA), propanal (PA) et butanal (BA).

Tableau 1.8- Limites de détection rapportées dans la littérature consultée en employant les méthodes de dérivation pour analyser les composés carbonyles.

Article	Méthode d'échantillonnage/ préconcentration	Méthode d'analyse	Limites de détection (ppbv)		
			AA	PA	BA
(Szulejko and Kim, 2015)	DNPH (cartouche)/ACN	HPLC/UV	0,65	0,92	0,82
(Hull, 1985)	DNPH (cartouche)/ ACN acidifié	HPLC/UV	0,16	0,16	0,16
(Ho and Yu, 2004)	PFBH (Tenax TA)	TD-GC/MS	0,10	0,04	0,10
(Ho and Yu, 2004)	DNPH (cartouche)/ACN	HPLC/UV	0,58	0,21	0,31

I.1.3.3.1.4 Analyse par ionisation chimique couplée à la spectrométrie de masse

I.1.3.3.1.4.a Généralités sur l'ionisation chimique

Les méthodes basées sur l'ionisation chimique couplée avec la spectrométrie de masse (ICMS) (SIFT/MS et PTR/MS) permettent d'étudier une grande variété de composés volatils (carbonylés, soufrés, aromatiques et hydrocarbures) présents dans l'air ambiant (même humide) de manière simultanée, en temps réel et avec des limites de détection de l'ordre de quelques pptv (Lindinger et al., 1998; Smith and Spangel, 2005). Le principe de cette technique est fondé sur l'ionisation chimique sélective des composés gazeux présents dans l'air, à l'exclusion des plus abondants comme N₂, O₂ et Ar (Smith and Spangel, 2011). Ce type d'ionisation est considéré comme doux, car il produit moins de fragments en comparaison avec l'ionisation par l'impact électronique. Ainsi, les spectres de masse obtenus sont moins complexes, ce qui rend possible l'analyse en ligne sans utiliser une méthode séparative (Lindinger et al., 1998).

L'ICMS a commencé à être appliquée dans le domaine analytique à partir des années 1990 avec l'utilisation de H₃O⁺ comme ion réactif d'ionisation (Lindinger et al., 1998). Ce dernier transfère un proton à la molécule étudiée (représentée par A dans l'Équation I.5) et les ions produits sont postérieurement détectés par un spectromètre de masse, où la quantification est uniquement fondée sur l'abondance de l'ion AH⁺ (Lindinger et al., 1998; Smith and Spangel, 2005).



Cette réaction est énergétiquement possible pour tous les composés ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau, soit 691 kJ mol⁻¹ (Hunter and Lias, 1998) (*Tableau I.9*). L'affinité protonique des principaux constituants de l'atmosphère (N₂, O₂, Ar, CO₂) étant inférieure à celle de l'eau, ces derniers ne réagissent pas avec les ions H₃O⁺ et n'interfèrent donc pas avec la mesure.

Quand l'humidité de la matrice gazeuse est élevée (*i. e.* grande concentration en H₂O), l'étude de composés ayant une affinité protonique légèrement supérieure à celle de l'eau peut s'avérer toutefois difficile ; c'est le cas en particulier de l'H₂S (705 kJ mol⁻¹) et du formaldéhyde (712 kJ mol⁻¹) (Hunter and Lias, 1998). À titre d'exemple, la réaction de protonation du formaldéhyde (*Équation I.6*) entre en compétition avec la réaction inverse, *Équation I.7*. La constante de vitesse de la réaction inverse est bien inférieure à la constante de vitesse de la réaction de protonisation du formaldéhyde (Hansel et al., 1997). Néanmoins, la concentration en eau dans la chambre de réaction étant fortement supérieure à celle du formaldéhyde, dans ces conditions, la réaction inverse n'est pas négligeable par rapport à la réaction directe. Le

transfert des protons entre H_3O^+ et le formaldéhyde est moins efficace et dépend donc de l'humidité de l'air échantillonné (Hansel et al., 1997).

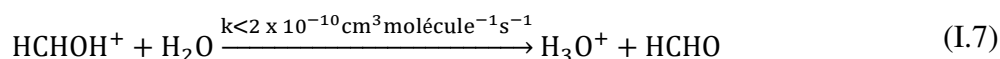
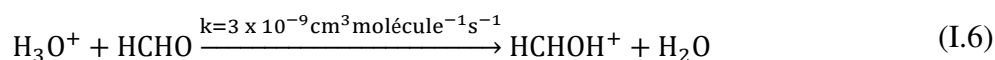


Tableau I.9- Affinité protonique de quelques composés (Hansel et al., 1995; Hunter and Lias, 1998).

Composé	Affinité protonique (kJ mol^{-1})
Eau	691,0
Hélium	178,0
Argon	370,0
O_2	421,0
N_2	494,0
CO_2	541,0
Ozone	625,5
Formaldéhyde	712,0
Acétaldéhyde	768,5
Propanal	786,0
Butanal	792,7
Pentanal	796,6
Acide formique	742,0
Acide acétique	783,7
Acide propanoïque	797,2
H_2S	705,0
SO_2	672,3
MES	846,5
DMS	830,9
DMDS	815,3

La vitesse d'une réaction entre un ion et un composé neutre (telle que décrite par l'Équation I.5) est représentée par le déclin de l'intensité de l'ion au cours du temps (t en s) et en fonction de la concentration du composé neutre ($[A]$ en molécule cm^{-3}), comme décrite par l'Équation I.8, dont $[I]_0$ représente l'intensité de l'ion précurseur au moment initial ($t = 0$) et $[I]$ à un temps de réaction t dans le tube d'écoulement et k la constante cinétique de la réaction d'ionisation (en $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Smith and Spanel, 2011; Syft Technologies, 2004).

$$\ln \left(\frac{[I]_0}{[I]} \right) = k[A]t \quad (\text{I.8})$$

Pour un système mono-constituant et pour m/z inférieur à 100, la variation de $[I]_0$ peut être expliquée par la génération de l'ion produit, dont l'intensité $[P]$ peut être estimée selon l'Équation I.9. Dans cette situation, l'Équation I.8 est alors équivalente à l'Équation I.10 :

$$[P] = [I]_0 - [I] \quad (I.9)$$

$$\frac{[P]}{[I]} = \frac{1 - e^{-k[A]t}}{e^{-k[A]t}} \quad (I.10)$$

Lorsque la concentration du composé A tend vers zéro ($k[A]t$ tend aussi vers zéro), l'Équation I.10 peut être approximée par l'Équation I.12 via l'Équation I.11. Comme le montre la Figure I.10, le rapport $[P]/[I]$ présente un comportement linéaire en fonction de $k[A]t$ pour des valeurs inférieures à 0,4 (valeur où l'erreur relative entre l'expression exponentielle par rapport à l'expression linéaire est équivalent à 23%). Par conséquent, l'Équation I.12 ne permet de calculer la concentration du composé neutre que dans ce domaine, soit pour des faibles concentrations (Lindinger et al., 1998; Smith and Spänhoff, 2011).

$$\lim_{k[A]t \rightarrow 0} \frac{(1 - e^{-k[A]t})}{e^{-k[A]t}} = k[A]t \quad (I.11)$$

$$\frac{[P]}{[I]} = k[A]t \quad (I.12)$$

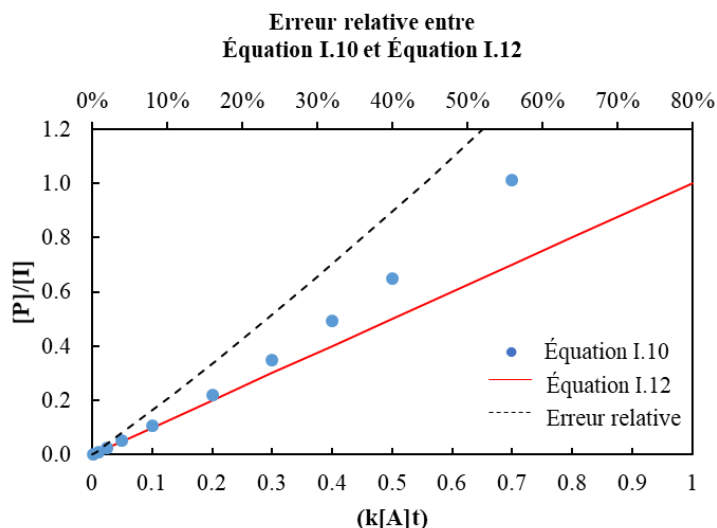


Figure I.10- Comparaison entre l'Équation I.10 et l'Équation I.12 en fonction des valeurs de $[P]/[I]$ et $k[A]t$ et l'erreur relative entre les deux expressions

Les constantes cinétiques (k) d'ionisation sont présentes pour plus de 1000 composés dans la base de données du logiciel LabSyft® (logiciel intégré au SIFT/MS permettant d'afficher et d'analyser les données générées par l'instrument et de personnaliser des analyses). Dans les cas où k n'est pas disponible, il est possible de l'estimer à partir de la constante de collision (k_c) calculée selon le modèle de Langevin (ion-dipôle induit) (Harrison, 1992) à partir de l'Équation I.13 :

$$k_c (\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}) = K_{\text{CAP}} k_L (\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}) \quad (\text{I.13})$$

La constante k_L est reliée à la polarisabilité (α en $\text{\AA}^3$), à la masse molaire du composé neutre ($\text{MM}_{\text{neutre}}$ en g mol^{-1}) et à la masse molaire de l'ion précurseur (MM_{ion} en g mol^{-1}) (R'Mili et al., 2018) selon l'Équation I.14:

$$k_L (\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}) = 2,34 \times 10^{-9} \sqrt{\frac{\alpha}{\text{MM}_{\text{ion}} \text{MM}_{\text{neutre}}}} \quad (\text{I.14})$$

La valeur de k_L est souvent pondérée par un coefficient K_{CAP} (Équation I.13) calculé à partir du moment dipolaire du composé (μ_D en Debye), de la constante de Boltzmann (k_b) équivalent à $8,65 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ et de la température du milieu réactionnel (équivalent à la température dans le tube d'écoulement, T_{ft} en K), selon la méthode proposée par Su (1988) et décrite par l'Équation I.15.

$$K_{\text{CAP}} = \begin{cases} \frac{(x + 0,5090)^2}{10,526} + 0,9754 ; x < 2 \\ 0,4767x + 0,6200 ; 2 < x < 3 \\ 0,5781x + 0,3165 ; 3 < x < 35 \\ 0,6201x - 1,15 ; 35 < x < 60 \\ 0,6347x - 2,029 ; x \geq 60 \end{cases} \quad (\text{I.15})$$

avec $x = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\alpha k_b T_{\text{ft}}}{\mu_D}}}$

I.1.3.3.1.4.b Principe de fonctionnement du SIFT/MS

Le schéma de fonctionnement du SIFT/MS est présenté dans la Figure I.11. Huit différents ions précurseurs sont générés par décharge microonde : trois ions positifs (H_3O^+ , NO^+ et O_2^+) et cinq ions négatifs (NO_2^- , NO_3^- , O_2^- , HO^- and O^-) (Hera et al., 2017; Smith and Spanel, 2011). Les ions sont sélectionnés à partir d'un premier filtre de masse quadripolaire, afin d'être envoyés de manière séquentielle, au travers d'une interface Venturi, dans le tube d'écoulement (*flow tube*) à l'aide d'un gaz vecteur (azote ou hélium). L'échantillon est aussi introduit dans le tube d'écoulement, lequel est maintenu dans des conditions de pression et température constantes. Lorsque plusieurs composés sont présents dans l'échantillon, chacun d'entre eux réagit de manière indépendante avec l'ion précurseur sélectionné et génère un ion produit, qui est étudié dans un deuxième spectromètre de masse quadripolaire associé à un détecteur à multiplicateur d'électrons (Smith and Spanel, 2005; SyftTechnologies, 2004).

Tout comme les spectromètres de masse classiques, le SIFT/MS possède deux modes d'acquisition de données : le mode SCAN et le mode MIM (*multiple ions monitoring*). En mode SCAN, le deuxième analyseur balaie une plage de ratio m/z comprise entre 15 et 250, et calcule l'intensité de signal (en *counts per second*, cps) pour chaque valeur de m/z . Des informations relatives à la composition de l'échantillon ainsi qu'une analyse semi-quantitative peuvent également être obtenues en mode SCAN si les paramètres cinétiques sont connus. En mode MIM, seuls des ions produits précurseurs et des ions caractéristiques des composés ciblés font l'objet d'une acquisition de données. Ce mode conduit à une meilleure sélectivité et sensibilité que le précédent et à une incertitude de mesure plus faible (Olivares et al., 2011; Smith and Spanel, 2005).

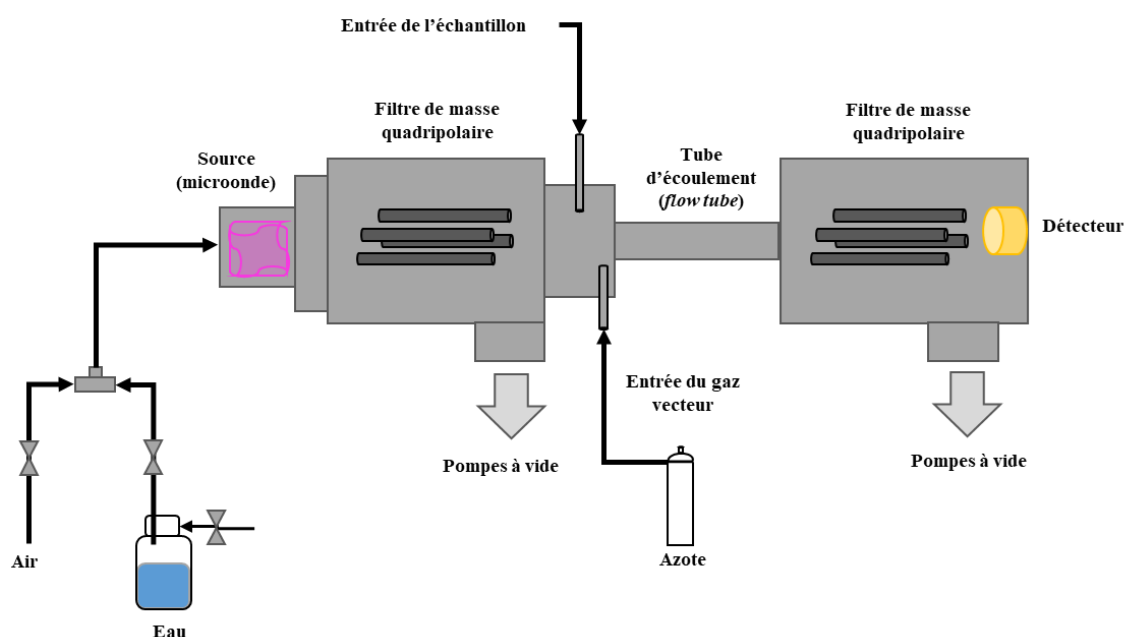


Figure I.11- Représentation schématique du principe de fonctionnement du SIFT/MS..

La concentration du composé dans le tube d'écoulement ($[A]$ obtenue par l'Équation I.12) est utilisée afin de calculer la concentration du composé dans l'échantillon ($[A]_{\text{sample}}$) à partir de l'Équation I.16 en fonction des conditions opératoires du tube d'écoulement (Smith and Spanel, 2005; SyftTechnologies, 2004).

$$[A]_{\text{échantillon}} = [A] \frac{T_{\text{ft}} k_b 10^6 (\varphi_s + \varphi_c)}{P_{\text{ft}} \varphi_s} \quad (\text{I.16})$$

Avec $[A]_{\text{échantillon}}$, concentration du composé dans l'échantillon (ppmv),

$[A]$, concentration du composé dans le tube d'écoulement (molécule cm^{-3}),

P_{ft} , pression dans le tube d'écoulement (mTorr),

T_{ft} , température dans le tube d'écoulement (K),

φ_c , débit du gaz vecteur (NmL min^{-1}),

φ_s , débit d'échantillonnage (NmL min^{-1}),

k_b , constante de Boltzmann, équivalent à $1,102 \times 10^{-22} \text{ mTorr cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

I.1.3.3.1.4.c Réactions avec les ions précurseurs positifs

Dans le SIFT/MS, trois ions positifs sont disponibles : H_3O^+ , NO^+ et O_2^+ et chacun présente des mécanismes de réaction spécifiques. Les réactions d'ionisation des ions précurseurs peuvent être classées en réactions principales et réactions secondaires.

Une réaction d'ionisation entre un ion précurseur et un analyte constitue une réaction principale. Elle peut se produire selon différentes voies réactionnelles et conduire à plusieurs ions caractéristiques. La quantification de l'analyte requiert alors la connaissance d'un autre paramètre : le rapport d'embranchement (*branching ratio*), qui correspond à la probabilité d'obtention des différents ions produits. Une réaction secondaire est souvent liée à la génération de clusters en présence d'humidité ; ces derniers peuvent se comporter comme un ion précurseur ou réagir avec des ions caractéristiques et produire d'autres clusters.

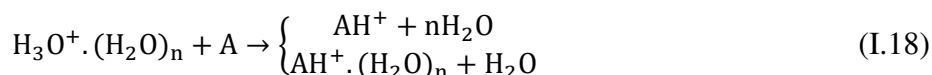
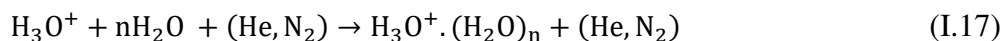
- Réactions avec H_3O^+

La majorité des composés organiques sont ionisés par H_3O^+ *via* un transfert de proton non-dissociatif exothermique (*Équation I.5*). L'exothermie de la réaction est calculée par la différence entre l'affinité protonique du composé organique et celle de l'eau. Quand la valeur dépasse 1 eV ($\sim 100 \text{ kJ mol}^{-1}$), *i.e.* pour les valeurs d'affinité protonique supérieures à 791 kJ mol^{-1} , l'ion produit AH^+ peut être partiellement ou complètement dissocié (Smith and Spangel, 2011). Dans le *Tableau I.10*, le mécanisme d'ionisation par H_3O^+ pour quelques familles de composés organiques est présenté.

Tableau I.10- Exemples d'ions produits à partir des ions précurseurs H_3O^+ et NO^+ pour différentes familles de composés (Smith and Spanel, 2005).

Famille organique	H_3O^+	NO^+
Alcools	$(AH)^+ ; (A-OH)^+$	$(A-H)^+ ; (A-OH)^+$
Diols	$(AH)^+ ; (A-OH)^+$	$(A-H)^+ ; (A-OH_3)^+$
Phénols	$(AH)^+$	A^+
Aldéhydes	$(AH)^+ ; (A-OH)^+$	$(A-H)^+$
Cétones	$(AH)^+$	$(NO.A)^+ ; A^+$
Acides carboxyliques	$(AH)^+ ; (A-OH)^+$	$(NO.A)^+ ; (A-OH)^+$
Esters	$(AH)^+ ; (A-OR)^+$	$(NO.A)^+ ; (A-OR)^+$
Éthers	$(AH)^+ ; (A-OR)^+ ; (A-R)^+$	$(A-H)^+$
Organo-sulfures	$(AH)^+$	A^+
Amines	$(AH)^+ ; (A-NH_2)^+$	$A^+ ; (A-H)^+$
Hydrocarbures aliphatiques	Alcanes = $(H_3O.A)^+$ Alcènes = $(AH)^+$	Alcanes = $(A-H)^+$ Alcènes = A^+
Hydrocarbures aromatiques	$(AH)^+$	A^+
Monoterpènes	$(AH)^+ ; (A-R)^+$	$A^+ ; (A-R)^+$
Halocarburés aliphatiques	$(AH)^+ ; (H_3O.A)^+ ; (A-X)^+ ; ((A-X).OH)^+$	$(A-X)^+ ; A^+ ; (NO.A)^+$
Halocarburés aromatiques	$(AH)^+ ; (A-X)^+$	$(A-X)^+ ; A^+ ; (NO.A)^+$

Dans le cas de l'analyse d'un échantillon humide, la génération de *clusters* (tels que $H_3O^+.(H_2O)_{n=1,2,3,4}$) est très significative, les *clusters* étant parfois même plus intenses que l'ion précurseur H_3O^+ . Les *clusters* sont formés par une réaction impliquant un tiers corps tel que les atomes de gaz vecteur (He ou N_2) (Équation I.17). Ils sont très réactifs, en particulier vis-à-vis des COV polaires, ce qui peut amener non seulement à la formation d'un *cluster* impliquant le composé à analyser (A) mais également à la production d'un ion AH^+ tout comme la réaction d'ionisation avec H_3O^+ (Équation I.18) (Spanel and Smith, 2000).



Par conséquent, pour l'étude d'un échantillon humide, il est nécessaire de modifier les paramètres cinétiques pour le calcul de la concentration (Équation I.12) en intégrant les ions précurseurs (représentés par $[I_1]$, $[I_2]$ et $[I_n]$ dans l'Équation I.19) et les ions produits ($[P_1]$ et $[P_2]$). Notons que chaque ion précurseur possède une constante cinétique spécifique (k_1 , k_2 et k_n dans l'Équation I.19).

$$[A] = \frac{[P_1] + [P_2]}{t ([I_1] k_1 + [I_2] k_2 + [I_n] k_n)} \quad (I.19)$$

La quantification des composés volatils par les méthodes ICMS reste alors fiable même en présence d'une forte humidité, sans avoir la nécessité d'utiliser des dispositifs pour éliminer l'eau.

- Réactions avec NO^+

L'ion précurseur NO^+ réagit généralement selon cinq mécanismes principaux (Smith and Spangel, 2011) qui, selon les composés, peuvent se produire (ou pas) de manière simultanée (*Tableau I.10.*). Il peut y avoir :

- (i) Transfert de charge : responsable de la génération de l'ion produit (A^+). Il est possible seulement lorsque l'énergie d'ionisation du composé est plus faible que celle de la molécule de NO (9,26 eV) ;
- (ii) Réaction d'abstraction d'ion hydrure (H^-) : génère des ions produits du type $(\text{A-H})^+$;
- (iii) Transfert d'ion hydroxyde (OH^-) : génère des ions produits du type $(\text{A-OH})^+$;
- (iv) Transfert d'ion alkoxyde/alcoolate (OR^-) : génère des ions produits du type $(\text{A-OR})^+$;
- (v) Association ion-molécule : génère des ions produits du type $(\text{A.NO})^+$.

Tout comme l'ion H_3O^+ , NO^+ en présence d'humidité génère des *clusters* avec l'eau *via* une réaction avec un tiers corps (*Équation I.17*). Toutefois, les *clusters* $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1, 2$ sont beaucoup moins significatifs en comparaison aux *clusters* de l'ion H_3O^+ (rarement l'intensité de l'ion $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})$ représente plus de 10% de celle de l'ion NO^+) (Smith and Spangel, 2011).

- Réactions avec O_2^+

Les réactions d'ionisation impliquant l'ion précurseur O_2^+ et les composés organiques génèrent souvent plusieurs espèces ioniques, puisque la molécule d' O_2 possède une énergie d'ionisation plus importante (12,06 eV). Si bien que lorsque plusieurs composés sont présents dans l'échantillon gazeux, le spectre est complexe ; il résulte de la superposition de nombreux pics et l'interprétation est difficile. Cependant, l'ion précurseur O_2^+ est encore intéressant car il réagit (*via* transfert de charge non-dissociatif) avec des petites molécules, telles que le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO_2), l'ammoniac (NH_3) et le disulfure de carbone (CS_2) (Smith and Spangel, 2011).

I.1.3.3.1.4.d Réaction avec les ions précurseurs négatifs

La gamme des ions précurseurs disponibles sur l'analyseur SIFT/MS a été élargie récemment à cinq ions négatifs (NO_2^- , NO_3^- , O_2^- , HO^- et O^-), ce qui a permis d'élargir la liste des composés

analysables par cette technique (Hera et al., 2017). Toutefois, les paramètres cinétiques nécessaires à leur quantification ne sont pas encore connus et/ou intégrés dans la base de données du LabSyft® (version 1.6.2).

Notons que des travaux ont fait l'objet d'études de réactions ion négatif/molécule dans un contexte très différent : étude de l'atmosphère terrestre, étude des ionosphères planétaires et des nuages interstellaires. Ces études peuvent être utilisées comme une source d'informations intéressante pour la quantification des composés par SIFT/MS, en prenant bien évidemment en compte la différence des conditions expérimentales (Smith and Spangel, 2011). C'est en particulier le cas de l'étude de Fahey *et al.* (1982) qui ont calculé les constantes de vitesse de la réaction d'ionisation entre O_2^- et les *clusters* $O_2^-(H_2O)$ avec O_3 , NO , SO_2 et CO_2 .

1.1.3.3.1.4.e Calcul des limites de détection et de quantification

Une méthode de calcul de la limite de détection (LD) et de la limite de quantification (LQ) pour le SIFT/MS a été publiée pour Milligan *et al.* (2007). Ces valeurs peuvent être obtenues à partir des Équation 1.20 et l'Équation 1.21, respectivement. La limite de détection est calculée en considérant un niveau de confiance égal à trois écarts-types au-dessus du bruit de fond et la limite de quantification représente la concentration la plus faible qui peut être mesurée avec une précision de $\pm 20\%$ (Francis et al., 2009).

$$LD_{ppbv} = \frac{3\sqrt{b_{\mu}t_m}}{s t_m} \quad (I.20)$$

$$LQ_{ppbv} = \frac{25 + 5\sqrt{25 + 4 b_{\mu}t_m}}{2 s t_m} \quad (I.21)$$

Avec t_m , temps de l'acquisition de données (s),

b_{μ} , intensité moyenne de l'ion produit caractéristique du composé mesuré pour un blanc analytique pendant t_m (cps, *counts per second*),

s , sensibilité (cps ppbv⁻¹), *i.e.* rapport entre l'intensité du signal (de l'ion produit caractéristique) et la concentration du composé étudié. Elle est obtenue en divisant [P] par [A]_{échantillon}.

I.1.4 Procédés classiques de traitements des odeurs

Le choix d'un procédé de traitement des odeurs est souvent basé sur l'identification des composés chimiques et du potentiel de nuisance olfactive. Selon Rappert and Müller (2005), le contrôle des odeurs commence généralement par la caractérisation de la source en trois étapes : (i) l'identification des sources d'odeurs; (ii) le calcul du taux d'émission d'odeurs et le classement des sources en fonction de ce paramètre afin de définir les priorités de traitement; et (iii) l'identification de la nature des composés odorants afin de sélectionner le procédé de traitement des odeurs le mieux adapté. De plus, dans la plupart des études, le développement et l'évaluation de la performance de technologies de traitement des odeurs sont faits à partir de l'analyse chimique de l'effluent gazeux, en suivant la concentration des composés identifiés comme odorants (Sivret et al., 2016; Yang et al., 2015).

Dans le contexte industriel, deux principales voies technologiques du type *end-of-pipe* (en bout de tuyau) sont appliquées afin de minimiser l'impact négatif causé par les composés odorants : les procédés destructifs ou les procédés « récupératifs » des composés odorants (LeCloirec et al., 2003). Comme décrit dans la Figure I.12, les procédés par lavage chimique, oxydation thermique et traitement biologique sont les techniques classiques dites « destructives », tandis que le procédé d'adsorption est la technique de récupération la plus utilisée. On peut compter aussi de nouveaux procédés, tels que la photocatalyse et le plasma froid (non-thermique). Tous ces procédés sont les mêmes que ceux utilisés dans l'élimination des composés volatils (ADEME, 2008; Le Cloirec et al., 2003).

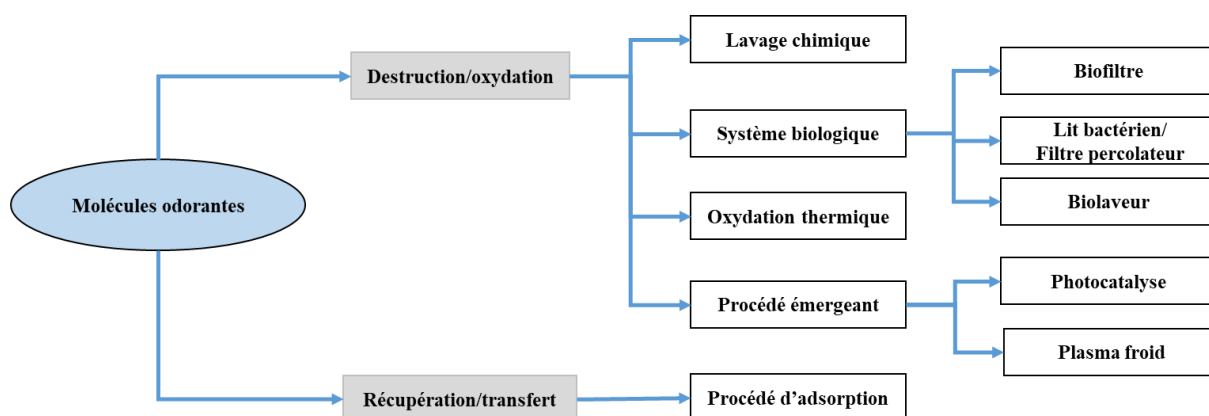


Figure I.12- Schéma explicatif des procédés type *end-of-pipe* appliqués afin de traiter les odeurs, adapté de Carre and Fanlo (2006) et Le Cloirec et al. (2003).

I.1.4.1 Colonne de lavage chimique/absorption réactive

Le procédé d'absorption avec réaction chimique, dit « lavage chimique » est l'un des procédés les plus utilisés en raison d'une grande connaissance et expérience de cette technique en termes de conception et de fonctionnement, de la robustesse du procédé et des faibles temps de séjour du gaz (maximum 2,5 s) dans le système. Pour que l'efficacité soit élevée, les composés odorants doivent être transférés du milieu gazeux au liquide. Souvent, ce transfert est favorisé en opérant à un pH acide ou basique (selon la nature des composés odorants). Pour les réactions d'oxydation, plusieurs types d'agents oxydants peuvent choisis, tels que le permanganate de potassium (KMnO_4), l'hypochlorite de sodium (l'eau de javel, NaClO) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (ADEME, 2008; Kastner and Das, 2002; Lebrero et al., 2011). Deux exemples de systèmes de lavage chimique sont présentés dans la *Figure I.13*. Le laveur type Venturi est plutôt recommandé lorsque les composés volatils sont très solubles dans l'eau, tandis que la colonne à garnissage est plus largement utilisée car sa surface de contact gaz/liquide étant plus optimisée, son rendement est très élevé (ADEME, 2008).

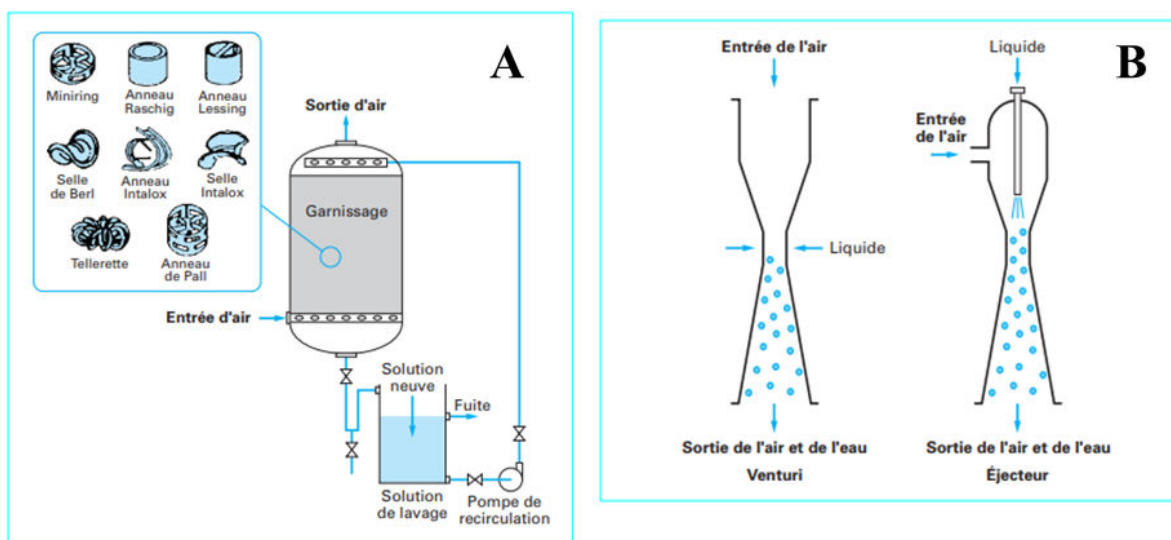


Figure I.13- Schéma des colonnes de lavage chimique. A) À garnissage et B) Laveurs de type Venturi (Le Cloirec et al., 2003).

I.1.4.2 Procédé d'adsorption

L'adsorption est généralement réalisée dans des colonnes à lit fixe (*Figure I.14*), remplies de solide adsorbant (charbon actif ou zéolithes) ayant une structure poreuse élevée, avec des temps de séjour de 2 à 3 s. Les charbons actifs peuvent être utilisés sous forme de poudres, de granulés, de bâtonnets ou de billes. Ils sont d'origine naturelle (bois, charbon, noix de coco et bitume) ou

synthétique (précurseur du type viscose, résine phénolique ou polyacrylonitrile) (ADEME, 2008). Les zéolithes sont des aluminosilicates naturels ou synthétiques, disponibles sous forme de granulés, d'extrudés et de poudre. Elles ont des surfaces spécifiques plus faibles que le charbon actif et présentent des capacités d'adsorption moins importantes. Néanmoins, elles peuvent s'avérer intéressantes à utiliser pour traiter des effluents gazeux humides ou inflammables (Brodu, 2012). Le principe du traitement d'odeur est basé sur la fixation des composés odorants à la surface du matériau adsorbant par des forces intermoléculaires (physisorption). Une étape d'imprégnation (acide ou basique) du matériau peut être bénéfique à l'efficacité d'adsorption en combinant la physisorption avec la chimiosorption. D'excellentes performances (entre 90 à 99%) peuvent ainsi être obtenues dans le traitement des substances odorantes hautement hydrophobes (Carre and Fanlo, 2006).

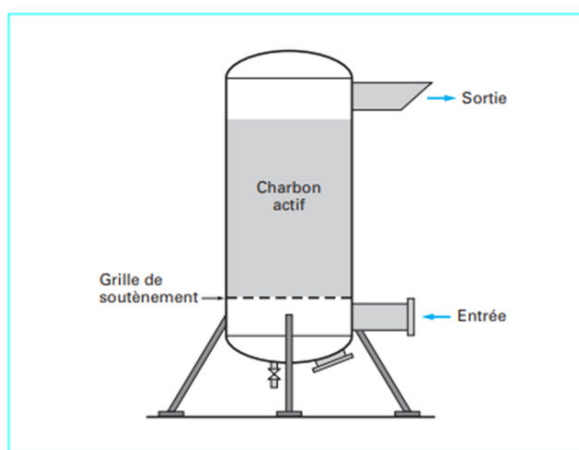


Figure I.14- Schéma d'une colonne d'adsorption à charbon actif (Le Cloirec et al., 2003).

Lorsque le matériau est saturé, il est remplacé ou régénéré par voie thermique (Le Cloirec, 2017) ou par voie chimique/oxydative (Brodu, 2012). Le choix entre les techniques de régénération dépend du type de polluant, car certains composés ne peuvent pas être éliminés par simple désorption (Salvador et al., 2015). D'un point de vue procédé, les colonnes d'adsorption de COV sont souvent utilisées en parallèle pour une opération en régime continu dans laquelle une colonne adsorbe pendant que l'autre est en phase de régénération.

I.1.4.3 Oxydation thermique

L'oxydation thermique est utilisée quand le débit et la concentration des composés odorants sont élevés, puisqu'ils sont utilisés comme gaz combustibles dans une chaudière/brûleur opérée à haute température (entre 700 à 900 °C), comme montré dans la *Figure I.15*. On trouve surtout ce traitement pour traiter des effluents gazeux composés de COV et assez peu dans le traitement

des odeurs, les composés étant généralement très dilués. On peut trouver ce procédé dans des usines disposant déjà d'un four thermique. Ainsi, le traitement par oxydation thermique est souvent la solution appliquée dans les usines de pâte à papier, celles-ci possédant un four à haute température déjà utilisé dans le procédé industriel (Janka and Tamminen, 2003).

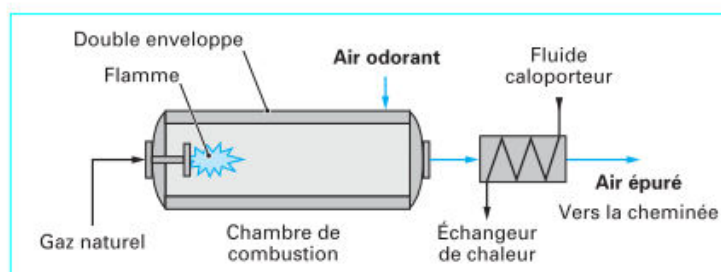


Figure I.15- Schéma de fonctionnement de l'oxydation thermique (Le Cloirec et al., 2003).

I.1.4.4 Systèmes biologiques

Les procédés utilisant l'oxydation biologique sont intéressants techniquement, scientifiquement et du fait de leurs coûts avantageux. Le biofiltre, le biolaveur, et le filtre percolateur (lit bactérien) sont les systèmes biologiques les plus utilisés (Figure I.16). Leur efficacité est basée sur la capacité de certains microorganismes à consommer les polluants. Pour cela, les composés odorants doivent être transférés de la phase gazeuse à la phase aqueuse, afin de se rendre disponibles comme substrat pour les microorganismes (Carre and Fanlo, 2006; Iranpour et al., 2005; Lebrero et al., 2011). En général, des mélanges de bactéries sont utilisés pour dégrader les molécules odorantes (Le Cloirec et al., 2003).

La Figure I.16 présente le schéma de fonctionnement des trois systèmes. La différence entre les trois techniques est surtout basée sur le conditionnement de la biomasse (en suspension ou immobilisée) et sur le fonctionnement de la phase aqueuse (mobile ou statique).

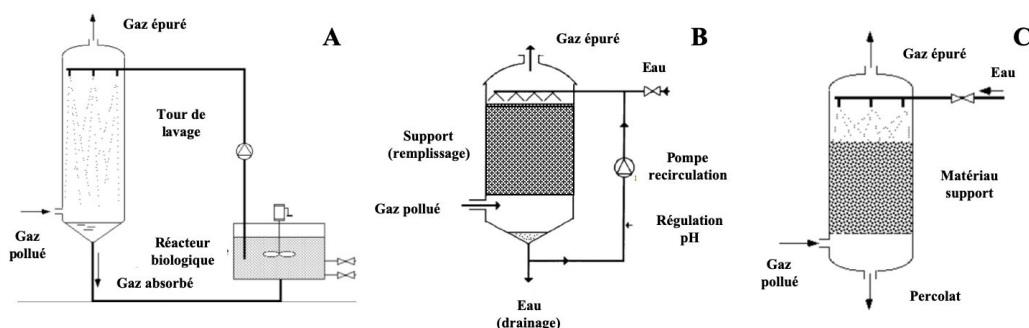


Figure I.16- Schéma des systèmes biologiques. A) Biolaveur. B) Filtre percolateur (lit bactérien) et C) Biofiltre (Carre and Fanlo, 2006).

I.1.4.5 Comparaison des procédés classiques

Le choix entre les procédés dépend des conditions opératoires telles que le débit de gaz à traiter, la concentration et la nature des composés odorants, la température et la pression du gaz et le taux d'efficacité requis (Carre and Fanlo, 2006; Estrada et al., 2011; Lebrero et al., 2011). Le *Tableau I.11* récapitule les 4 procédés principaux avec leurs domaines d'application, et présente les avantages et les inconvénients de ces procédés classiques précédemment discutés.

À titre d'exemple, pour le cas particulier du traitement d'odeurs dans le cas d'une station d'épuration, Estrada *et al.* (2011) comparent 7 techniques – biofiltre (BF), bassin aéré à boues activées (AS), filtre percolateur (BTS), colonne de lavage chimique (CS), colonne d'adsorption à charbon actif sans régénération envisagée (AC), oxydation thermique régénérative (RI) et l'association BTS+AC – selon des indicateurs environnementaux et économiques, comme présenté dans la *Figure I.17*. Pour un débit d'air à traiter et une concentration des composés odorants équivalentes, la CS a présenté demande en réactifs la plus élevée, alors que le BF et l'AC ont des demandes en matériau associé aux garnissages et au charbon actif les plus importantes (*Figure I.17A*). La consommation d'énergie la plus élevée est associée au RI, en raison de la nécessité de chauffer l'effluent gazeux à la température de combustion (*Figure I.17B*). En raison de la nécessité de maintenir de faibles pertes de charge et de longs temps de séjour dans le système (50 à 70 s) pour atteindre des rendements élevés, la BF nécessite le plus grand besoin en surface (*Figure I.17C*).

Concernant la consommation d'eau, le BTF et le BTF+AC ont présenté les demandes les plus importantes, suivies par le CS et le BF (*Figure I.17D*). Un des indicateurs économiques analysés par Estrada *et al.* (2011) était le coût d'opération. Selon la *Figure I.17E*, l'AC se présente comme la technique la plus onéreuse, en raison de la courte durée de vie du lit d'adsorbant et du coût associé à la régénération ou à la gestion des déchets. Les systèmes biologiques ont les coûts les plus faibles.

D'autres études indiquent que l'oxydation thermique régénérative et les techniques biologiques, présentent une faible flexibilité par rapport aux conditions de fonctionnement (Iranpour et al., 2005; Kastner et al., 2005; Yao and Feilberg, 2015).

CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Procédés classiques de traitement des odeurs

Tableau I.11- Résumé des techniques classiques : domaine d'application, avantages et inconvénients (ADEME, 2008).

Procédés	Principe		Domaines d'application	Avantages	Inconvénients
Incineration	Thermique	Oxydation par combustion (T = 750 °C)	Solvants ; fortes concentrations ; opérations de séchage (peinture, encre, vernis) et de fabrication (agro-alimentaire, pharmaceutique)	Simplicité de mise en œuvre ; performances élevées ; récupération de chaleur ; convient aux mélanges complexes	Ne convient pas aux gaz chlorés, soufrés, fluorés ; coût énergétique ; coût d'investissement
	Catalytique	Combustion sans flamme (200 < T < 450 °C)			Coût d'investissement ; coût de maintenance ; érosion et empoisonnement du catalyseur
Traitement biologique	Biofiltre	Biomasse fixée sur le garnissage	Molécules biodégradables et hydrosolubles ; secteurs d'activité : élevage, lieux de stockage, industrie alimentaire, stations d'épuration	Faible coût d'investissement et de fonctionnement ; adaptés aux débits élevés et aux faibles concentrations	Forte perte de charge ; écoulement préférentiels ; surveillance (humidité, éléments nutritifs, décolmatage)
	Lit bactérien	Phase aqueuse circulante, biomasse fixée			
	Biolaveur	Phase aqueuse circulante, biomasse en suspension			
Adsorption	Transfert des composés à éliminer dans le matériau poreux (charbon actif)		Molécules adsorbables ; flux importants ; activités liées au traitement de déchets	Accepte des variations de flux ; utilisation très facile	Coût d'exploitation ; humidité
Absorption	Transfert des composés à éliminer de la phase gazeuse vers une phase liquide		Molécules solubles ; flux importants ; secteurs d'activité : raffinerie, chimie, pétrochimie, pharmacie, stations d'épuration	Techniques souple et adaptable aux variations de charge et de débit ; utilisation facile	Transfert de pollution (rejets aqueux ou régénération) ; coût de fonctionnement ; consommables

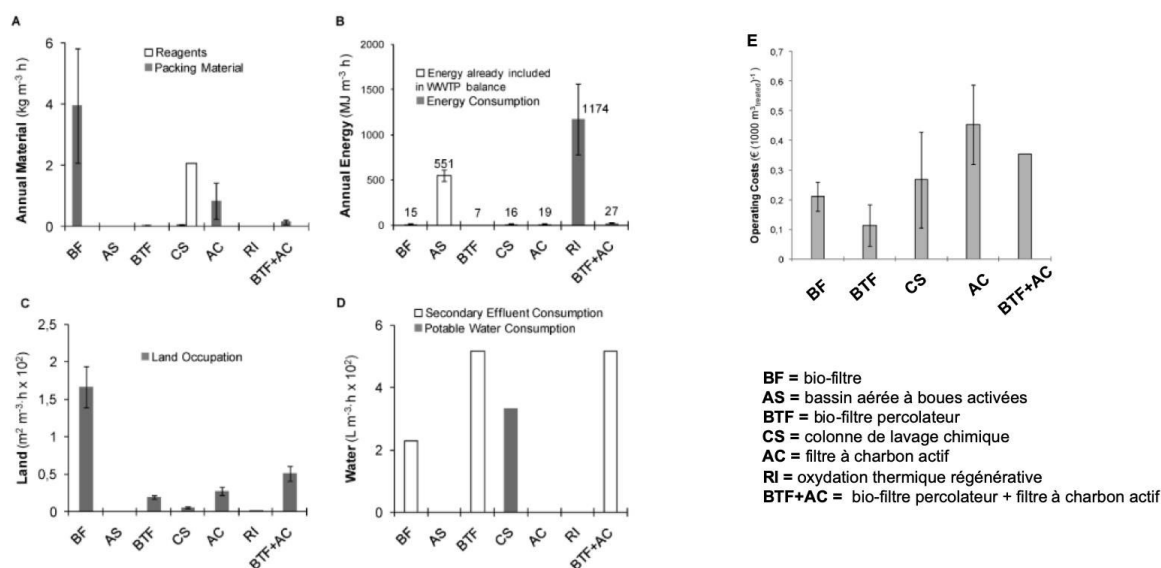


Figure I.17- Comparaison entre les différentes technologies de traitement d'odeur pour les stations d'épuration. A) Demande de produits chimiques annuelle. B) Consommation d'énergie annuelle. C) Surface requise. D) Consommation d'eau. E) Coût d'opération (Estrada et al., 2011).

Ainsi ces techniques classiques permettent d'obtenir une efficacité d'élimination élevée mais certains inconvénients subsistent tels que la température de fonctionnement élevée, la demande élevée en produits chimiques et en eau et la nécessité de surface de contact importante. Des études se sont donc développées depuis quelques décennies sur de nouveaux types de traitements.

I.1.4.6 Procédés émergents

Parmi les techniques émergentes, les procédés d'oxydation avancée sont devenus de vraies alternatives potentielles.

I.1.4.6.1 Photocatalyse

Les premières études de l'utilisation de la photocatalyse comme procédé d'élimination de composés volatils dans l'air datent des années 1980 (Boyjoo et al., 2017). Plusieurs familles de composés odorants se sont montrés dégradables par la photocatalyse, telles que les aldéhydes, les cétones, les aromatiques, les soufrés et certains composés inorganiques comme H₂S (ADEME, 2008; Assadi et al., 2017).

La photocatalyse est fondée sur l'association d'un matériau semi-conducteur et d'une source de rayonnements UVA (entre 320 à 400 nm). Le semi-conducteur, sous l'action des UVA, produit

des espèces radicalaires qui ensuite réagissent avec les composés adsorbés sur le matériau. Ces espèces radicalaires sont générées par la réaction de O_2 et de H_2O avec les paires électron/trou positif (dû au passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction quand le semi-conducteur est excité) (Quici et al., 2010). Le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO), souvent déposés sur des supports adsorbants, sont les photocatalyseurs les plus utilisés grâce à leur haute activité et stabilité (Boyjoo et al., 2017). La photocatalyse est principalement utilisée aujourd'hui pour des effluents faiblement concentrés et des débits d'air peu élevés (Yao and Feilberg, 2015).

Quatre modèles de réacteurs photocatalytiques sont proposés dans la littérature (Boyjoo et al., 2017) : le type plateau (*Figure I.18A*) et le type annulaire (*Figure I.18B*) sont utilisés à l'échelle laboratoire afin d'obtenir des cinétiques de réaction. Le réacteur photocatalytique à lit fixe (*Figure I.18C*) et le monolithe (*Figure I.18D*) sont adaptés à de plus forts débits et possèdent des rendements élevés (par masse de photocatalyseur).

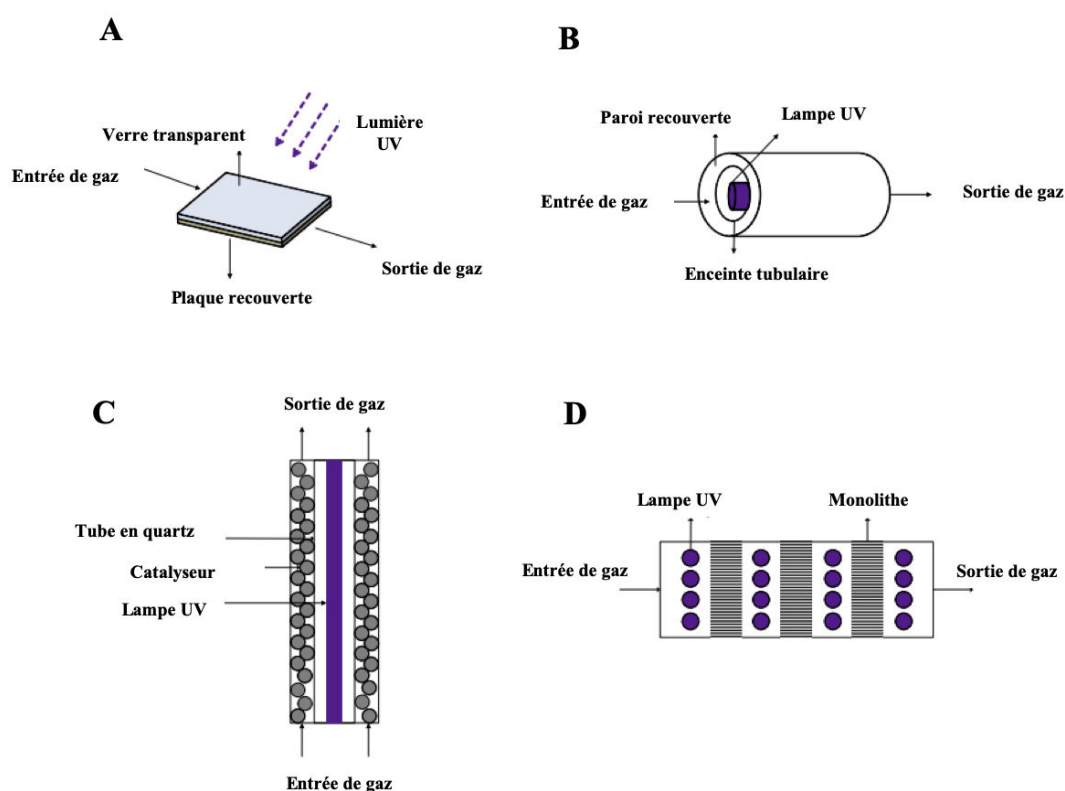


Figure I.18- Modèles des réacteurs photocatalytiques utilisés pour le traitement de l'air. A) Plateau. B) Annulaire. C) Lit fixe. D) Monolithe (Boyjoo et al., 2017).

I.1.4.6.2 Plasma froid/non-thermique

L'application du plasma froid comme traitement de l'air a commencé dans les années 1990. Le principe de ce procédé est le suivant. Une décharge électrique dans un gaz à faible pression et à température ambiante (par le passage entre deux électrodes) génère un gaz ionisé, contenant des électrons qui ont absorbé l'énergie de la décharge électrique. Ces électrons de haute énergie entrent ensuite en collision avec les molécules de l'air en formant différents types d'espèces réactives, tels que des ions et des radicaux (R^+ , R^- , R^*), qui contribuent à l'oxydation des polluants organiques présents dans le gaz. Les effluents gazeux étant constitués majoritairement par de l'azote et de l'oxygène (les composés volatils sont très dilués dans l'air), la décharge électrique génère aussi de l'ozone, qui à son tour réagit avec les polluants (Bahri et al., 2016).

Le schéma général de fonctionnement de la technologie à base de plasma froid est décrit dans la *Figure I.19*. Différents types de générateurs de plasma peuvent être utilisés, en plus du type corona : les décharges micro-ondes ou à barrière diélectrique (Assadi et al., 2016; McAdams, 2001). Les systèmes à plasma froid peuvent être associés à un catalyseur afin d'augmenter les taux de conversion des composés volatils ou pour détruire l'ozone généré (Bahri et al., 2016; Mizuno, 2007; Thevenet et al., 2014).

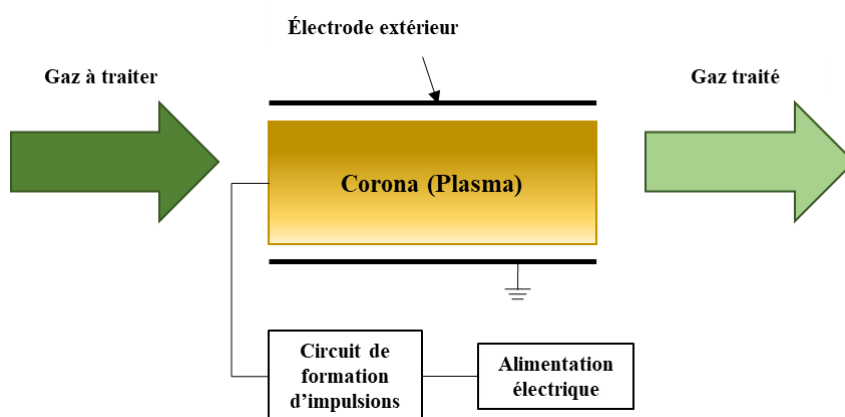


Figure I.19- Schéma général de fonctionnement d'un système à plasma froid (McAdams, 2001).

Des rendements intéressants ont été obtenus pour une large gamme de composés volatils, tels que les oxydes de soufre et d'azote, les hydrocarbures, les dioxines, les furanes, le gaz freon, l' H_2S , les alcools et les carbonyles (McAdams, 2001; Mericam-Bourdet, 2012; Mizuno, 2007). C'est une technologie qui est souple d'utilisation (adaptable à des débits d'air à traiter assez variables) et facile à installer (Carre and Fanlo, 2006). Elle est plus performante pour les concentrations inférieures à 100 ppmv (Bahri et al., 2016).

I.2 Procédés de traitements des effluents gazeux utilisant l’ozone

I.2.1 Propriétés et réactivité de la molécule O₃

I.2.1.1 Propriétés

L’ozone est une molécule triatomique de l’oxygène (O₃), forme allotropique et moins stable que l’oxygène (O₂), à l’état gazeux dans les conditions normales. Son seuil de perception olfactive est de 0,045 ppmv (Michel and Malard, 2005). Il est très connu par son rôle protecteur de la planète grâce sa capacité à absorber la radiation UV dans une très large gamme de longueur d’onde, entre 200 et 600 nm dans les couches supérieures de l’atmosphère (Audran et al., 2018).

Par contre, selon les lignes directives de l’Organisation Mondiale de la Santé relatives à la qualité de l’air mises à jour en 2005, l’ozone est considéré comme polluant au niveau troposphérique (associé à la pollution photochimique, tel que le *smog*) et nuisible pour l’homme et pour les écosystèmes, étant requise la surveillance continue de sa concentration dans l’air. La réglementation française définit dans les critères nationaux de qualité de l’air dans le Code de l’environnement (Articles R221-1) que le maximum journalier de la moyenne sur huit heures, pendant une année civile pour l’ozone est de 120 µg m⁻³ (ce qui est proche des 140 µg m⁻³ de la norme américaine (EPA, 2015)). Bien que considéré comme polluant, l’ozone n’a pas un plafond limite d’émission stipulé par l’État (à notre connaissance). Pour le cas particulier des usines de production d’eau potable, lesquelles possèdent souvent des réacteurs d’ozonation, tout ozone gazeux résiduel doit être éliminé par destruction thermique ou catalytique (INRS, 2006).

Dans la troposphère, l’ozone est un gaz instable, qui se décompose de manière relativement facile en O₂ selon les conditions environnantes (température, lumière/radiation UV et pression). Sa décomposition peut se faire en quelques jours dans air (Crescini et al., 2010). Par ailleurs, l’ozone est partiellement soluble dans l’eau (20 g m⁻³ à 0 °C et 1,5 g m⁻³ à 30 °C (Botelho da Silva et al., 2011)) et sa décomposition y est plus rapide que dans l’air. Les temps de demi-vie sont exprimés en fonction de la température dans le *Tableau I.12*.

Tableau I.12- Temps de demi-vie pour l’ozone en phase gazeuse et en phase aqueuse dans différentes conditions de température (Audran et al., 2018).

En phase gazeuse		En phase aqueuse	
Température (°C)	Temps de demi-vie	Température (°C)	Temps de demi-vie (minutes)
-50	3 mois	15	30
-35	18 jours	20	20
-25	8 jours	25	15
20	3 jours	30	12
120	1,5 heures	35	8

Il est à noter que la décomposition de l’ozone en dioxygène est facilitée par une élévation de température, de pH ou d’humidité et peut être promue par différents composés : les alcalis solides, les oxydes métalliques, les métaux, les charbons (Crescini et al., 2010) et les zéolithes (Brodu et al., 2018).

L’ozone est un oxydant très puissant. Le *Tableau I.13* permet de constater son potentiel plus élevé que celui d’oxydants classiques tels que le peroxyde d’hydrogène ou le permanganate et l’hypochlorite. Grâce à ce potentiel oxydant élevé, l’ozone est très utilisé en traitement de l’eau (potable), dans les usines de papeterie (blanchiment de papier) et pour la désinfection de l’air et des aliments (Loeb et al., 2012; Oyama, 2000).

Tableau I.13- Exemples d’agents oxydants et leurs potentiels respectifs oxydants obtenus à pression atmosphérique et à 25 °C (Botelho da Silva et al., 2011; Brodu, 2012).

Agent oxydant	Potentiel oxydant (E°/V)
Hypochlorite (ClO ⁻)	1,49
Permanganate (MnO ₄ ⁻)	1,67
Peroxyde d’hydrogène (H ₂ O ₂)	1,78
Ozone (O ₃)	2,07
Oxygène atomique (O [•])	2,42
Radical hydroxyle (HO [•])	2,80

I.2.1.2 Oxydation à l’ozone

La réaction d’oxydation à l’ozone peut se faire selon deux voies, l’une directe (ozonation par la molécule d’ozone) et l’autre indirecte (oxydation par un produit secondaire généré par l’ozone).

Par la voie directe, l’ozone réagit pratiquement avec tous les groupes fonctionnels des composés organiques possédant des liaisons C-H, C-O, C-N, C-S, des doubles et triples liaisons (Audran et al., 2018; Oyama, 2000). L’ozone étant électrophile, les sites à haute densité d’électrons seront plus favorablement attaqués. Ainsi, les groupements donneurs d’électrons

favorisent la réaction avec l’ozone, tandis que ceux attracteurs d’électrons freinent l’attaque de l’ozone (Oyama, 2000).

Dans le cas de la voie indirecte, l’ozone – en solution à pH neutre ou basique – réagit avec l’ion hydroxyle (OH⁻) et forme le radical hydroxyle HO[•]. Ce radical est un oxydant non-sélectif, encore plus puissant que l’ozone (*Tableau I.13*) et qui réagit avec une cinétique plus rapide que celle de la réaction directe (Crescini et al., 2010). Les procédés d’oxydation à l’ozone utilisant les radicaux font partie des procédés d’oxydation avancée (*advanced oxidation process* - AOP).

Dans cette thèse, nous étions particulièrement intéressés par la réactivité de l’ozone avec les composés odorants en phase gazeuse. La cinétique et les mécanisme réactionnels associés à l’ozonation selon la voie directe ont fait l’objet des travaux référencés ci-après.

1.2.1.2.1 Réaction directe de l’ozone moléculaire avec les composés odorants

1.2.1.2.1.1 Vitesse de réaction en phase gazeuse

Les études portant sur les interactions entre l’ozone et les COV ont démarré dans les années 1970 afin de comprendre les phénomènes associés à la pollution photochimique et à la durée de vie de certains polluants dans la troposphère (Atkinson and Carter, 1984). Ainsi, les expériences menées à cette époque essayaient de reconstituer ces phénomènes et les données disponibles dans la littérature concernent encore aujourd’hui ce type de travaux. C’est le cas des constantes cinétiques de l’ozone avec une large gamme de COV étudiés par Atkinson and Carter (1984). Ces données montrent que les réactions avec les composés carbonylés et soufrés sans double liaison carbone-carbone (souvent associés à la problématique des odeurs) dans la troposphère sont extrêmement lentes, avec des constantes cinétiques de 10⁻¹⁹ et 10⁻²⁰ cm³ molécule⁻¹ s⁻¹ (équivalent à 10¹ et 10⁰ L mol⁻¹ s⁻¹) comme montré dans le *Tableau I.14*. À titre de comparaison, les constantes cinétiques de la réaction entre les composés soufrés et l’ozone ou le radical HO[•] en phase liquide sont de l’ordre de 10⁸ et 10¹⁰ L mol⁻¹ s⁻¹, respectivement (Vega et al., 2014), de 10⁰ et 10⁹ L mol⁻¹ s⁻¹ pour les aldéhydes avec l’ozone et le radical HO[•] respectivement (Gligorovski et al., 2015; Hoigné and Bader, 1983).

En ce qui concerne la réactivité de l’H₂S (exemple de composé odorant inorganique) vis-à-vis de l’ozone en phase gazeuse, la littérature montre des contradictions relatives à la constante de vitesse : les valeurs varient de 4 ordres de grandeur, de 1 × 10⁻²⁰ cm³ molécule⁻¹ s⁻¹ (Atkinson and Carter, 1984; Becker et al., 1975; Mousavipour et al., 2013; Vahedpour et al., 2013) à 6 × 10⁻¹⁶ cm³ molécule⁻¹ s⁻¹ (Westley, 1982; Glavas and Toby, 1975). Ces divergences sont probablement explicables par les techniques et conditions expérimentales différentes de ces études simulant des conditions troposphériques ou stratosphériques.

Tableau I.14- Constantes de vitesse entre l’ozone et plusieurs familles de composés organiques en phase gazeuse (Du et al., 2007; Jiménez and Barnes, 2014; Oyama, 2000).

Composé organique	k_{O_3} (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹) [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
Alcanes	10 ⁻²³ – 10 ⁻²⁴ [10 ⁻³ – 10 ⁻⁴]
Alcènes	10 ⁻¹⁶ – 10 ⁻¹⁸ [10 ⁴ – 10 ²]
Alcynes	10 ⁻²⁰ – 10 ⁻²¹ [10 ⁰ – 10 ⁻¹]
Halo-alcanes	10 ⁻¹⁹ – 10 ⁻²⁰ [10 ¹ – 10 ⁰]
Cyclo-alcènes	10 ⁻¹⁴ – 10 ⁻¹⁷ [10 ⁶ – 10 ³]
Poly-alcènes	10 ⁻¹⁶ – 10 ⁻¹⁸ [10 ⁴ – 10 ²]
Aromatiques	10 ⁻²⁰ – 10 ⁻²² [10 ⁰ – 10 ⁻²]
Poly-aromatiques	10 ⁻¹⁹ – 10 ⁻²⁰ [10 ¹ – 10 ⁰]
Oxygénés saturés	10 ⁻¹⁸ – 10 ⁻²¹ [10 ² – 10 ⁻¹]
Contenant du soufre	10 ⁻¹⁹ – 10 ⁻²⁰ [10 ¹ – 10 ⁰]
Contenant de l’azote	10 ⁻¹⁷ – 10 ⁻²⁰ [10 ³ – 10 ⁰]

Par ailleurs, la plupart de ces cinétiques ont été obtenues dans des réacteurs statiques discontinus et en présence d’excès du composé organique par rapport l’ozone. Or, dans le cas de procédés de traitement d’effluent gazeux, les composés organiques sont plutôt dilués et c’est l’ozone qui se trouve en excès (Kolar and Kastner, 2010; Zhang and Pagilla, 2013). Dans ce cas, Atkinson and Carter (1984) ont rapporté que des constantes de vitesse supérieures étaient trouvées en raison de réactions secondaires.

1.2.1.2.1.2 Mécanismes réactionnels

Le chemin réactionnel de l’attaque de l’ozone sur des composés odorants par voie directe a fait l’objet de plusieurs études dans la littérature. Toutefois, à notre connaissance, très peu de travaux expérimentaux ont été menés afin d’étudier les mécanismes réactionnels entre les composés carbonylés, soufrés et l’ozone en phase gazeuse, très probablement en raison des faibles constantes cinétiques. Pour cette raison, nous avons référencé ci-après non seulement les études réalisées en phase gaz mais également en phase liquide.

1.2.1.2.1.2.a En phase gaz

- Réaction ozone-H₂S

Les travaux de Hales et al. (1969) ont suggéré que le dioxyde de soufre (SO₂) et H₂O étaient les principaux produits de la réaction entre l’ozone et H₂S, ce qui a été confirmé par des études théoriques récentes basées sur des logiciels de mécanique quantique (Mousavipour et al., 2013; Vahedpour et al., 2013). Ces auteurs ont conclu que la génération de SO₂ + H₂O était la voie la plus importante du point de vue thermodynamique (valeur la plus négative de l’énergie libre de Gibbs) à des températures basses jusqu’à 1000 K. Pour des températures plus élevées, d’autres

produits apparaissent dans des proportions importantes : du dioxygène O₂, du thiopéroxyol (HSOH) et des radicaux tels que HOSO•, •SH, HO₃• et •OH. Le schéma de réaction entre H₂S et l'ozone est décrit dans la *Figure I.20*, en considérant le mécanisme radicalaire proposé par Razumovskii and Zaikov (1984) et H₂O et SO₂ comme les produits principaux. Quelques études proposent que SO₂ peut également être oxydé par l'ozone en générant de trioxyde de soufre (SO₃) à partir d'un mécanisme radicalaire (Sun et al., 2014; Wei et al., 2007).

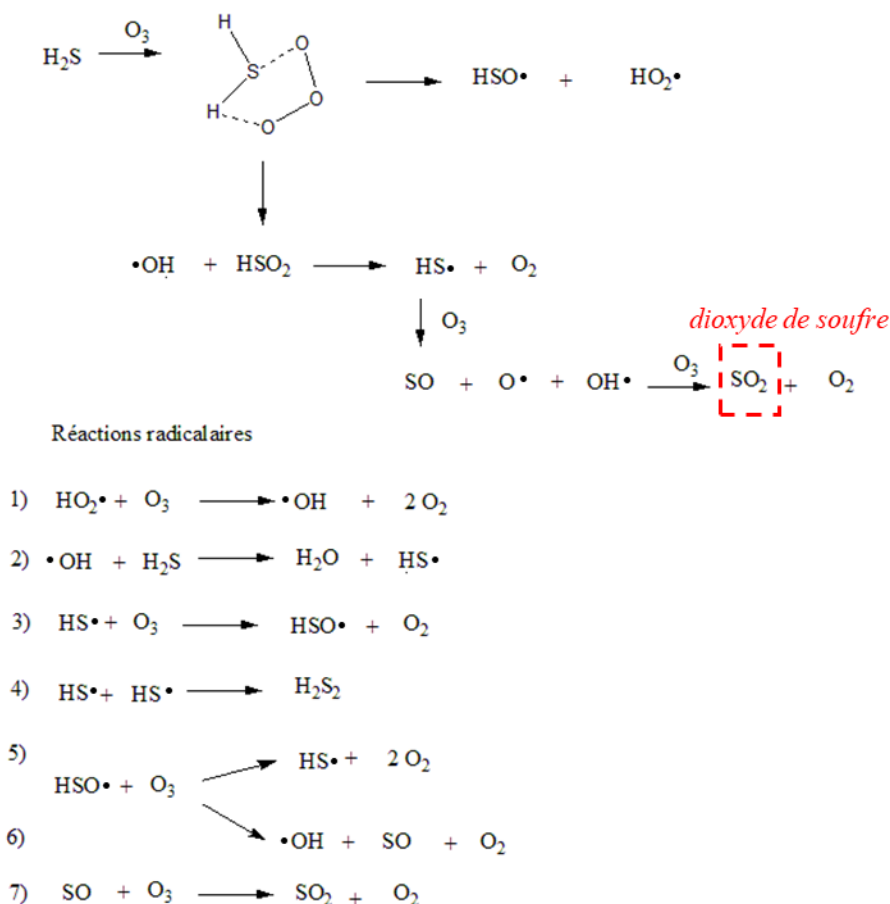


Figure I.20- Schéma du mécanisme de réaction entre l'ozone et le sulfure d'hydrogène (Razumovskii and Zaikov, 1984).

- Réaction ozone-sulfures organiques

Pour les composés soufrés organiques, seules des études à faible pression ont été trouvées, pour des conditions stratosphériques à 298 K et 0,01 bar. Martinez and Herron (1978) ont montré que la réaction entre l'ozone et le diméthylsulfure (DMS) en phase gazeuse commençait par une attaque électrophile de l'ozone sur le soufre (première étape similaire à celle montrée dans la *Figure I.21*). Les principaux produits générés par l'ozonation de ce type de monosulfure étaient : H₂CO, H₂O, CO et SO₂. Ils ont identifié une réaction radicalaire, à partir de la

génération des radicaux HO[•], SO[•] et H[•], qui ensuite réagissent avec deux réactifs (DMS et O₃), impliquant la scission de la liaison S-C.

Dans leurs études à faible pression (0,02 mbar) sur la réaction entre l'ozone et deux exemples de monosulfures (méthanetiol et DMS) Glinski and Dixon (1985) ont rapporté la génération de SO₂, suggérant également une rupture de la liaison S-S ou S-C.

- Réaction ozone-aldéhyde

Le mécanisme de réaction en phase gazeuse de l'ozone avec les aldéhydes a seulement été étudié à travers des calculs théoriques (Audran et al., 2018). Après la cyclo-addition de l'ozone sur le groupe carbonyle des aldéhydes saturés (similaire première étape similaire à celle montrée dans la *Figure I.23*), deux chemins concurrents sont suivis. L'abstraction de l'hydrogène acyle par l'ozone conduit à deux radicaux qui peuvent se combiner pour former l'hydrotrioxyde d'acyle qui à son tour se décompose en acide carboxylique et en oxygène singlet. Le deuxième chemin est l'addition radicalaire progressive de l'ozone sur le groupe carbonyle qui conduit à la génération d'un intermédiaire cyclique formé par le carbone (du groupe carbonyle) et 4 atomes d'oxygène (tétroloxane). L'ouverture de ce cycle tétroloxane par un clivage de la liaison O-O peut donner un oxyde de carbonyle et O₂ comme sous-produits (Voukides et al., 2009).

I.2.1.2.1.2.b En phase liquide

La littérature est riche d'études sur le mécanisme réactionnel de l'ozonation en phase liquide, en présence des solvants CCl₄ et heptane ou directement avec le réactif pur (Bailey, 1958; Martinez, 1982; Razumovskii and Zaikov, 1984). Les travaux référencés ci-après présentent les mécanismes pour les monosulfures, les polysulfures (di, tri et tetra) et les aldéhydes.

- Réaction ozone-sulfures organiques

Pour les monosulfures aussi bien que pour les polysulfures, les schémas réactionnels commencent par une attaque électrophile de l'ozone sur un des atomes de soufre. Pour le cas du monosulfure, les principaux produits de cette réaction sont les sulfoxydes et les sulfones (*Figure I.21*). Les polysulfures, tels que les disulfures, trisulfures et tetrasulfures, sont moins réactifs que la famille des monosulfures. Le schéma réactionnel de l'oxydation d'un disulfure est décrit sur la *Figure I.22*. Dans ce cas, les principaux produits attendus sont le thiosulfinate, le thiosulfonate ou le disulfoxyde, le disulfone et aussi l'anhydride sulfonique (Bailey, 1958; Barnard, 1957; Douglass, 1968; Razumovskii et al., 1975).

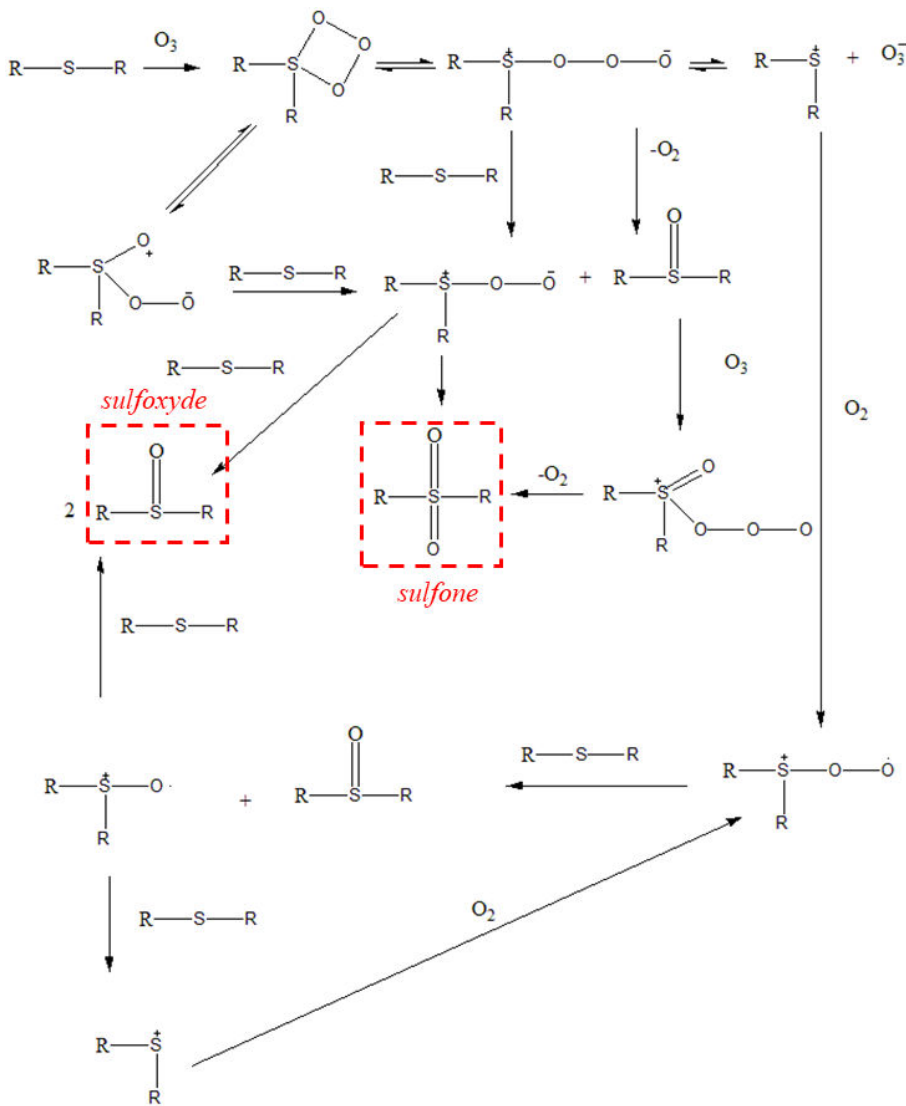


Figure I.21- Schéma du mécanisme réactionnel entre un monosulfure et l'ozone en phase liquide (Bailey, 1958).

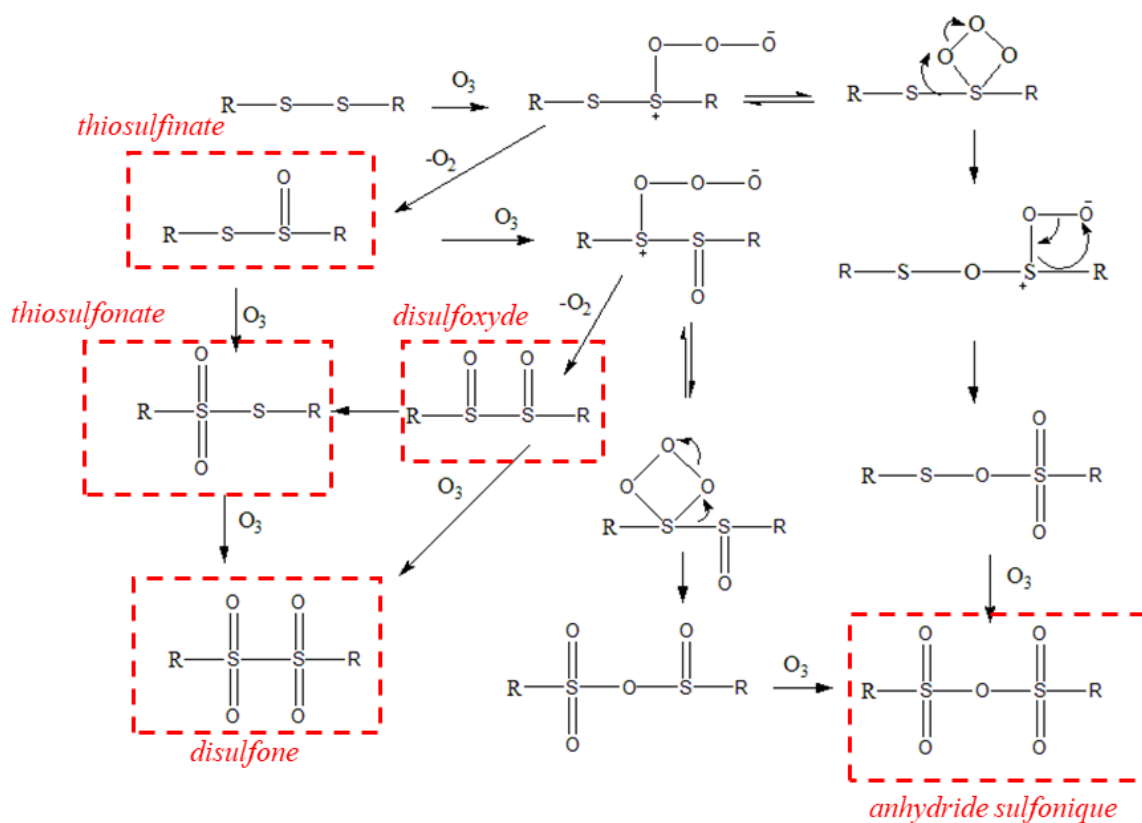


Figure I.22- Schéma du mécanisme réactionnel entre un disulfure et l'ozone en phase liquide (Bailey, 1958).

- Réaction ozone-aldéhyde

Dans les cas des aldéhydes, un mécanisme en chaîne est généralement proposé, où l'étape d'initiation est l'insertion de l'ozone sur le carbone du groupe carbonyle, produisant une hydrotrioxyde, suivi par le clivage en radicaux (Martinez, 1982). Le principal produit attendu est l'acide carboxylique, comme montré dans la *Figure I.23*.

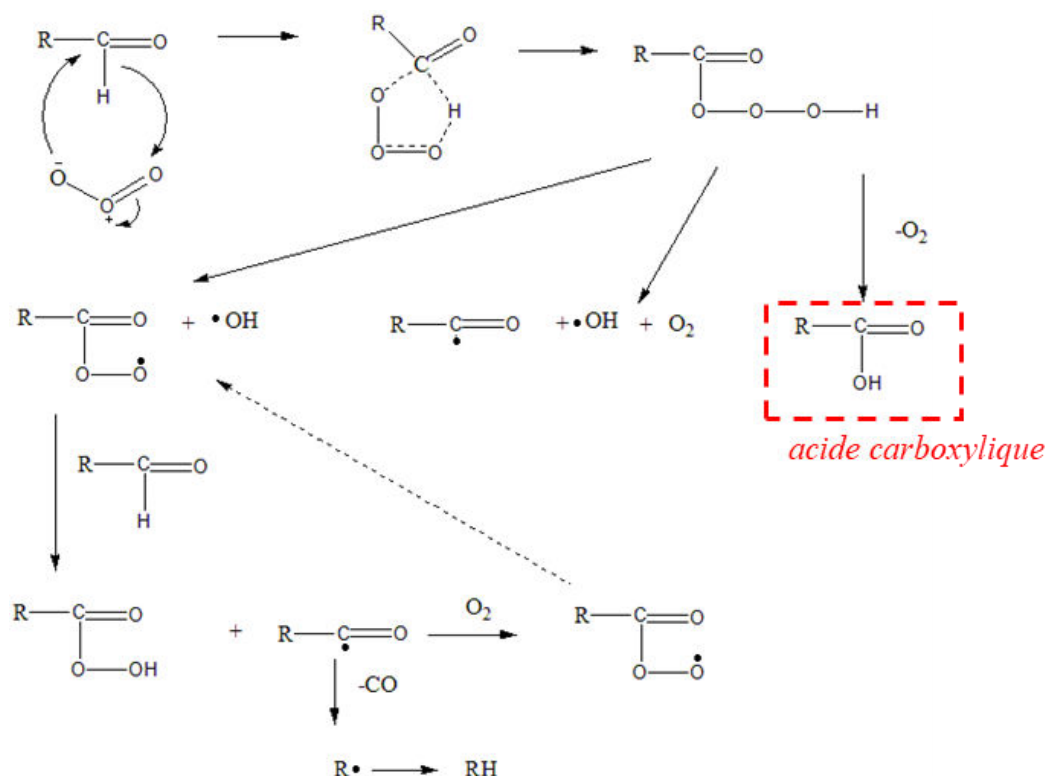


Figure I.23- Schéma du mécanisme réactionnel entre l'ozone et les aldéhydes en phase liquide (Martinez, 1982).

I.2.2 Mise en œuvre des procédés utilisant O₃

I.2.2.1 Génération de l’ozone

L’ozone étant instable, il ne peut pas être stocké et sa génération doit être effectuée *in situ*. La génération de l’ozone est basée sur la rupture des liaisons entre les molécules d’oxygène diatomique suivie de la réaction de l’oxygène libre avec une molécule d’oxygène (O₂). Deux méthodes sont principalement utilisées, la génération par voie photochimique (radiation UV) et par décharge électrique (effet corona). La production d’ozone par photochimie s’inspire du phénomène naturel de production d’ozone dans la stratosphère grâce à l’action de la radiation UV dans la gamme de 140 à 190 nm de longueur d’onde dans l’air. Ainsi, il est possible de produire un gaz chargé à environ 0,1% en masse d’ozone (Baig and Mouchet, 2010; WorkSafeBC, 2006).

Sur un plan industriel, la façon la plus utilisée pour générer de l’ozone est la décharge Corona, qui permet d’avoir un taux de production d’ozone beaucoup plus important (entre 3 à 5% en masse d’ozone en utilisant de l’air et jusqu’à 14% s’il est produit à partir d’oxygène) (Botelho da Silva et al., 2011). L’énergie nécessaire pour la rupture de la molécule d’oxygène est fournie par une très grande différence de potentiel (de l’ordre de 3000 à 20000 V) entre les deux électrodes. L’ozone est produit lors du passage d’un courant d’air sec ou d’oxygène pur (Mouchet, 2000; Summerfelt and Hochheimer, 1997). La production d’ozone par décharge électrique est moins efficace en présence de l’humidité ou si on augmente la température (Crescini et al., 2010; WorkSafeBC, 2006). L’utilisation d’air peut conduire à la production d’oxydes d’azote, inconvénient que l’on ne trouve pas dans la production à partir d’oxygène pur (Pekárek, 2003)

I.2.2.2 Santé et sécurité

L’ozone peut causer d’importants dégâts sur les matériaux et peut être la cause de problèmes de santé (irritation des yeux, difficulté de respiration, céphalées, entre autres) et même de mort, en fonction de la concentration (INRS, 2016). D’ailleurs, tous les éléments en contact avec l’ozone doivent être fabriqués avec des matériaux compatibles, comme l’acier inoxydable (AISI 316 ou 304), le Teflon® ou le Viton® (Crescini et al., 2010; WorkSafeBC, 2006). L’installation d’un destructeur d’ozone à la sortie du système est donc obligatoire à cause de ces risques associés à l’ozone. La destruction d’ozone peut être faite de plusieurs manières (Brodu, 2012; Chang et al., 1997; WorkSafeBC, 2006) :

- par oxydation thermique : passage du courant gazeux dans un four à 350 °C,

- par voie photochimique, en utilisant des lampes UV de longueur d'onde à 254 nm à température de 0 °C,
- par oxydation catalytique : passage à chaud sur un lit de catalyseur (palladium/alumine, dioxyde de manganèse, charbon actif ou zéolithes),
- par réaction chimique avec une solution d'iodure de potassium (KI).

I.2.2.3 Analyse de la concentration d'ozone

Plusieurs techniques sont disponibles pour l'analyse de l'ozone : (i) par spectroscopie UV, (ii) par chimiluminescence, (iii) par iodométrie (connue comme méthode KI) et (iv) par colorimétrie (connu comme test Indigo). Tandis que l'UV et la chimiluminescence sont appliquées par la voie sèche, les méthodes iodométrique et colométrique sont réalisées en voie humide (l'ozone en phase gazeuse est d'abord absorbé dans une solution puis analysé).

I.2.2.3.1 Spectroscopie UV

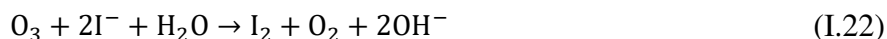
Dans les analyseurs d'ozone du type UV, la matrice gazeuse passe dans une cellule optique. La concentration d'ozone est proportionnelle à l'absorbance à la longueur d'onde de 254 nm, d'un faisceau généré par une lampe à décharge de mercure à basse pression. La spectroscopie UV est une méthode d'analyse en ligne, en temps réel, d'opération facile et de faible maintenance. En plus, elle ne requiert aucune solution ou gaz réactifs et elle est compatible avec une large gamme de concentration (1 ppmv à 0,3%vol) (Williams et al., 2006). C'est la méthode habituellement appliquée dans les installations de procédés de traitement des effluents gazeux (Brodu, 2012; Kastner et al., 2005; Skalska et al., 2011). Toutefois, l'interférence avec l'humidité de la matrice gazeuse a été rapportée dans la littérature (Wilson and Birks, 2006).

I.2.2.3.2 Chimiluminescence

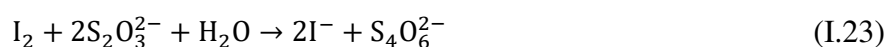
Dans les dispositifs fondés sur la chimiluminescence, la matrice gazeuse passe par une cuve de réaction où la concentration d'ozone est proportionnelle à la mesure de l'intensité de la lumière produite par la réaction NO-O₃ à partir de NO₂ excité électroniquement ou par la réaction O₃-éthylène à partir de CH₂O excité. C'est une méthode en ligne plutôt utilisée pour mesurer des faibles concentrations d'O₃ (entre ppbv et ppmv) grâce à sa haute sensibilité (Jiménez et al., 1997). En revanche, elle exige une procédure d'étalonnage externe et des précautions relatives aux interférences avec l'humidité et avec d'autres composés qui oxydent le NO (Williams et al., 2006).

I.2.2.3.3 Iodométrie (KI)

Pour la méthode iodométrique, la matrice gazeuse barbote dans une solution d'iodure de potassium (KI) en milieu acide, laquelle passe d'une coloration transparente à jaune en raison de la réaction entre l'ion iodure (I⁻) et l'ozone selon l'Équation I.22 (Rakness et al., 1996) :



La concentration d'ozone est alors proportionnelle à la quantité de solution d'ion thiosulfate (S₂O₃²⁻) requise pour la titration de l'iode (I₂) produit en présence d'un indicateur (solution d'amidon) selon l'Équation I.23 (Rakness et al., 1996) :



L'iodométrie est la méthode standard de quantification d'ozone, souvent utilisée comme étalonnage pour d'autres méthodes d'analyse (Chiou et al., 1995). Cependant, c'est une technique *offline*, fondée sur l'analyse de l'ozone transféré vers la phase liquide et qui requiert des consommables (solutions réactives). De plus, elle est sujette à interférence avec les composés soufrés réduits et les oxydes d'azote et à une incertitude plus importante en raison de l'application d'étapes consécutives. À noter également que l'iodure n'est pas un réactif spécifique de l'ozone, pouvant réagir avec d'autres oxydants (Rakness et al., 1996).

I.2.2.3.4 Colorimétrie indigo

Pour la méthode colorimétrique indigo, la matrice gazeuse est échantillonnée à l'aide d'une seringue contenant une solution d'indigo trisulfonate de potassium (réactif). La concentration d'ozone est proportionnelle à la diminution de l'absorbance à la longueur d'onde de 600 nm de la solution d'indigo trisulfonate de potassium dû à la réaction avec l'ozone. Cette méthode est considérée comme la technique standard pour mesurer l'ozone en phase liquide. Sa réalisation est plus simple que la méthode iodométrique puisque moins d'étapes sont requises. De plus, la réaction de formation du produit coloré est spécifique à l'ozone. Cependant, elle reste encore une méthode *offline* nécessitant des consommables (solutions réactives) et peu précise (Bader and Hoigné, 1981; Chiou et al., 1995).

I.2.3 Procédés d'ozonation de gaz malodorants en phase liquide

De nombreuses installations industrielles traitent les problèmes d'odeurs en transférant les molécules odorantes en phase liquide et en traitant ensuite la phase liquide par oxydation à l'ozone.

I.2.3.1 Lavage chimique oxydant (Absorption réactive)

L'utilisation d'une colonne de lavage est la plus classique des techniques employées pour le traitement des gaz malodorants. Dans le cas des composés soufrés, un lavage basique oxydant est généralement effectué. Il peut être décrit par une première étape de transfert de matière (absorption des composés), suivie d'une étape de réaction, où les composés odorants sont oxydés par l'ozone dissous dans la solution aqueuse (Ried et al., 2005; Roustan, 2004; Vega et al., 2014). Les équipements souvent utilisés pour cette technique sont des colonnes d'absorption avec du garnissage favorisant le contact entre les phases liquide et gazeuse. Différentes configurations sont proposées : dans la *Figure I.24*, l'ozone est injecté dans la ligne de circulation de la solution basique et aspergé en tête de la colonne, tandis que dans la *Figure I.25*, l'alimentation est réalisée en pied de la colonne.

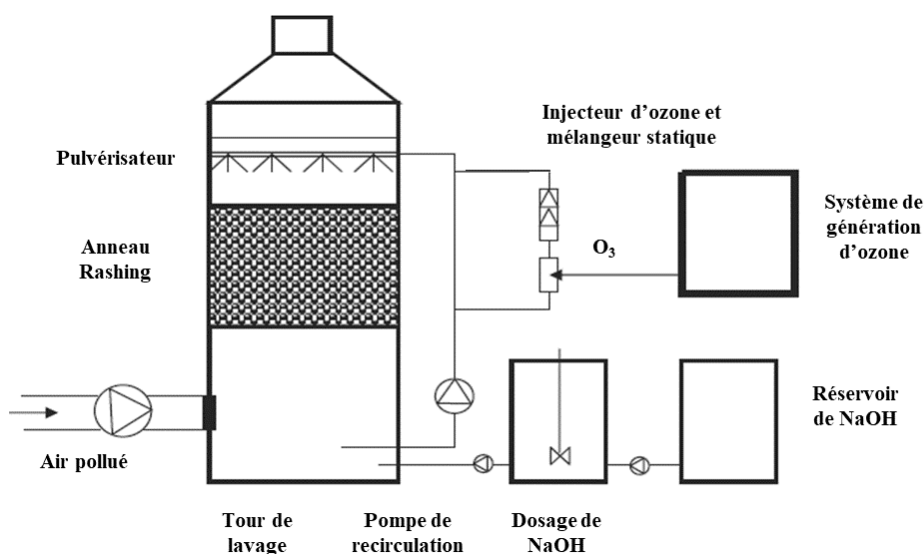


Figure I.24- Exemple d'installation de traitement des gaz par l'ozone en phase liquide : alimentation de l'ozone en tête de colonne (Kerc and Olmez, 2010).

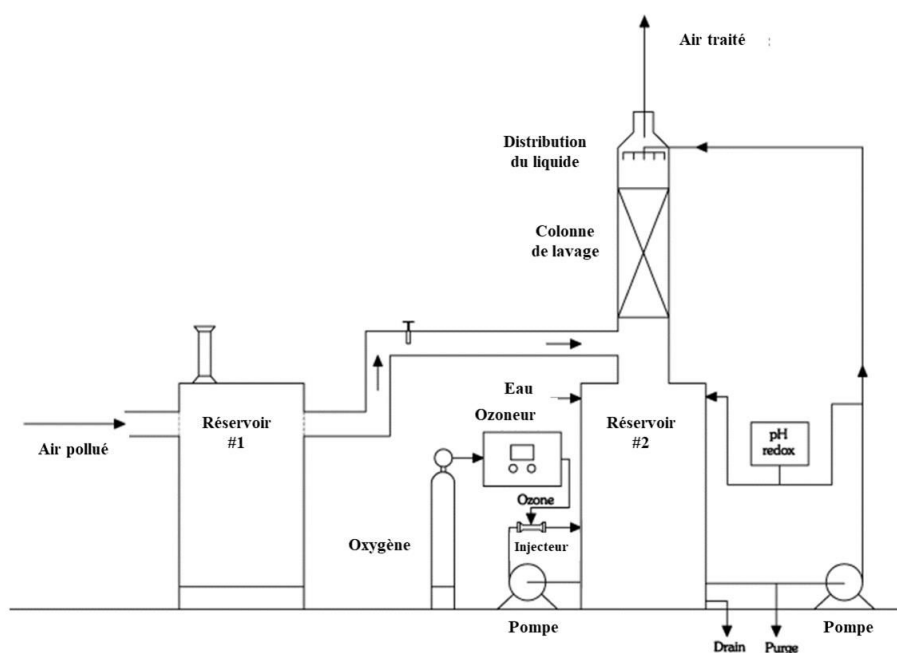


Figure I.25- Autre exemple d'installation de traitement des gaz par l'ozone en phase liquide : alimentation en pied de colonne (Domeno et al., 2010).

En phase liquide, l'ozone réagit selon les 2 voies précédemment décrites, directe (de façon moléculaire) et indirecte (par le radical $\text{HO}^\bullet$ formé par la décomposition de l'ozone). La génération des radicaux $\text{HO}^\bullet$ est favorisée par la solution basique. Il est possible de coupler ce procédé d'ozonation à d'autres AOP, tels que l'UV ou le peroxyde d'hydrogène.

Grace à ces deux voies réactionnelles simultanées, les taux d'abattement des composés odorants par l'absorption réactive à l'ozone sont généralement élevés, à condition que les composés odorants soient transférés à la phase liquide. Kerc and Olmez (2010) ont étudié le traitement des effluents gazeux des usines de traitements des eaux usées, en focalisant sur H_2S avec différentes conditions opératoires dans la colonne de lavage : à l'eau (sans ozone), à l'eau ozonée, à l'eau basique et à l'eau basique et ozonée. Des taux d'efficacité supérieurs à 99% ont été obtenus pour des pH > 11. Vega et al. (2014) ont aussi étudié l'absorption réactive des composés soufrés réduits, constitués d'éthyl mercaptan (EtSH), de diméthyl sulfure (DMS) et de diméthyl disulfure (DMDS), à $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. En 4 minutes de traitement, avec une concentration initiale d'ozone en solution égale à $9,8 \text{ mg L}^{-1}$ et en pH neutre, 100% des composés soufrés ont été oxydés et le taux de minéralisation a atteint 60%, sans présence d'ozone résiduel. Des tests d'élimination de COV ont été menés par lavage oxydant à l'échelle industrielle par Domeno et al. (2010), avec des taux d'élimination variables : 60 à 80% pour les cétones et aldéhydes, 80 à 90% pour les alcools, 100% pour les alcanes et alcènes et une réduction globale des odeurs dues à ces COV de 86%.

I.2.4 Procédés d'ozonation de gaz malodorants en phase gazeuse

Les procédés de traitement à l'ozone directement en phase gaz permettent d'avoir une seule étape de traitement et également de s'affranchir des limitations associées à la solubilité des composés odorants dans l'eau, ainsi qu'à celle de l'ozone. Ces procédés peuvent être classés en deux grands groupes : l'ozonation en milieu hétérogène et l'ozonation en milieu homogène.

I.2.4.1 Les procédés d'ozonation gazeuse en phase hétérogène

Les procédés d'ozonation gazeuse en phase hétérogène ont lieu dans des réacteurs munis de catalyseurs. L'ozonation des polluants en milieu hétérogène se déroule en deux étapes : l'ozone réagit avec un site actif s de la surface du catalyseur (site acide de Lewis) pour former un oxydant secondaire (oxygène atomique, ions peroxyde, radicaux hydroxyle) beaucoup plus puissant (*Tableau I.13*) et moins sélectif que l'ozone moléculaire, qui va ensuite oxyder le polluant. Les *Équation I.24* et *Équation I.25* décrivent la réaction avec l'oxygène atomique (Kwong et al., 2008; Li et al., 2014).



La présence d'un catalyseur peut ainsi conduire à une complète minéralisation des sous-produits, ce qui est généralement plus difficile par l'action de l'ozone seul (Oyama, 2000; Zhang et al., 2016). La littérature est riche d'exemples d'ozonation catalytique à l'échelle laboratoire pour traiter des effluents gazeux contenant des COV (aromatiques, alcools, carbonylés, hydrocarbures,...) et des composés inorganiques (H_2S , NH_3) (Liu et al., 2015; Masuda et al., 2001; Oyama, 2000). Parmi les catalyseurs utilisés, on trouve les oxydes (MnO , NiO/Al_2O_3 , MnO/CuO) et les zéolithes (Alejandro-Martín et al., 2018; Brodu et al., 2013, 2012; Kim et al., 2018; Liu et al., 2015; Monneyron et al., 2007) sous différentes formes (pastilles, fibres, monolithe, mousse) (Oyama, 2000).

Les procédés d'ozonation en phase hétérogène peuvent être réalisés selon deux modes : par voie catalytique directe ou en couplage avec une étape d'adsorption.

I.2.4.1.1 Ozonation catalytique

Lors de l'ozonation catalytique, l'adsorption et l'activation des réactifs (ozone et polluants) sur la surface du catalyseur ont lieu en même temps (Oyama, 2000; Zhang et al., 2016). De nombreuses études sont décrites dans la littérature sur l'ozonation catalytique de composés

soufrés réduits et d'aldéhydes. Elles ont été réalisées sur plusieurs types de catalyseurs : cendres (Kastner et al., 2008, 2005; Kolar and Kastner, 2010), charbon actif (Masuda et al., 2001), oxydes tels que le CuO/MnO₂ (Jodpimai et al., 2014) et zéolithes (Hwang and Tai, 2011).

Le *Tableau I.15* résume les conditions opératoires utilisées dans quelques exemples d'articles consultés. La plupart des études ont été menées avec des réacteurs de type lit fixe, à température ambiante, en présence d'un excès d'ozone et avec un temps de séjour court (de l'ordre de quelques secondes), compatibles avec les contraintes industrielles. De manière générale, les efficacités rapportées sont élevées, encourageant l'application de l'ozonation en milieu hétérogène comme procédé de traitement des odeurs à l'échelle industrielle.

1.2.4.1.2 Procédé couplant adsorption et ozonation en phase adsorbée

Ce procédé, développé par quelques équipes, propose de réaliser le traitement en deux phases : une première phase d'adsorption/piégeage des polluants sur l'adsorbant/catalyseur, suivie par une deuxième phase d'oxydation par l'ozone des composés adsorbés (Manero and Monneyron, 2005; Zhu et al., 2017), comme illustré sur la *Figure I.26*. Grâce à son mode opératoire, l'ozonation sur phase adsorbée requiert une demande d'ozone plus faible, ce qui réduit le coût et la consommation d'énergie. Les polluants sont concentrés sur la surface du matériau en concentration élevée pendant la première phase et peuvent réagir efficacement avec les espèces oxydantes moléculaires et radicalaires lors de la deuxième phase (Brodu, 2012; Zhu et al., 2017).

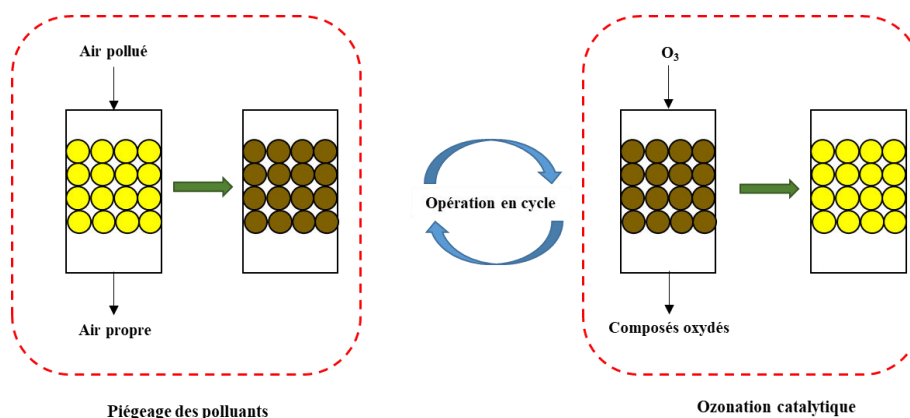


Figure I.26- Mode opératoire de l'ozonation sur phase adsorbée : une première phase de piégeage et une deuxième phase d'ozonation en utilisant un réacteur de type lit fixe (Zhu et al., 2017).

L'ozonation sur phase adsorbée sert également d'étape de régénération des adsorbants pollués (zéolithe type ZSM-5 ou Faujasite Y) par des COV (Brodu, 2012; Merle, 2009; Monneyron et al., 2007).

CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE
Procédés d'ozonation de gaz malodorants en phase gazeuse

Tableau I.15- Comparaison des conditions opératoires utilisées pour l'ozonation catalytique des composés odorants en phase gazeuse.

Référence	(Kastner et al., 2005)	(Kastner et al., 2008)	(Kolar and Kastner, 2010)	(Masuda et al., 2001)	(Jodpimai et al., 2014)
Composés étudiés	H ₂ S, MeSH, DMS, DMDS (étudiés séparés)	Propanal	Hexanal et 2-méthylbutanal (mélange)	H ₂ S	Fumées d'usine alimentaire (crevettes)
Catalyseur	Cendres	Cendres ; nanoparticules d'oxydes métalliques (Fe ₂ O ₃) sur charbon actif	Cendre de bois	Charbon actif	CuO/MnO ₂
Concentration des composés	[H ₂ S] = ~70 ppmv ; [MeSH] = ~60 ppmv ; [DMS] = 55 ; 85 et 270 ppmv ; [DMDS] = ~100 ppmv	[propanal] = 15-25 ppmv	[2-méthylbutanal] = 510 ppmv ; [hexanal] = 440 ppmv	140 - 170 ppmv	[odeur] = 500 ou m ⁻³
Concentration d'ozone	80 – 410 ppm	90 - 100 ppmv	1500 ppmv	500 - 600 ppmv	10 ppmv
Humidité	> 90%	> 90%	non	Oui (13 g Nm ⁻³ .)	oui
Temps de séjour	1 – 1,25 s	2.75 s (cendre de bois) 0,75 – 1,5 s (nanoparticules d'oxydes métalliques sur charbon actif)	2 s	~2 s	0,18 s
Conversion des composés odorants	H ₂ S = ~100% ; MeSH = ~50% ; DMS = 90 – 95% ; DMDS ~10%	34% (centre de bois) 91% (nanoparticules d'oxydes métalliques sur charbon actif)	100% (pour les deux)	>96%	80% (sans catalyseur) 100% (avec catalyseur) (odeur)
Température de réaction (°C)	25	25	160	30	70

I.2.4.2 Les procédés d'ozonation en phase homogène

Les travaux de recherche sur l'ozonation homogène des COV sont très rares. Ceci est probablement dû aux faibles constantes de vitesse rapportées dans la littérature entre l'ozone et les COV carbonylés et soufrés dans les études atmosphériques. Par contre, des expériences industrielles d'application de l'ozone pour traiter les composés odorants soufrés existent depuis les années 1950. Limerick (1958) suggère d'introduire de l'ozone dans la cheminée afin de réduire les odeurs générées par les usines de production de papier par le procédé Kraft. D'autres études ont été menées sur le traitement des effluents d'usines de pâtes à papiers à l'ozone (Cromwell, 1959; Douglass, 1968; Tuggle, 1971).

- Traitement des composés soufrés

Tuggle (1971) a étudié la réaction de l'ozone avec 4 composés soufrés réduits (H_2S , MeSH, DMS et DMDS) dans un réacteur (410 mL) à débit continu (360 NmL min^{-1}) et à pression atmosphérique. L'auteur a dû utiliser des quantités d'ozone deux fois plus élevées que la stoechiométrie pour parvenir à des taux de conversion intéressants. Un aperçu général de ces résultats est présenté dans le *Tableau I.16*. On peut y voir l'influence assez faible du temps de séjour sur le taux de conversion, alors que l'impact des deux autres paramètres, le rapport molaire entre l'ozone et le composé soufré et la température, est très marqué.

Tableau I.16- Résumé des résultats de l'ozonation homogène des composés soufrés réduits rapportés par Tuggle (1971). La concentration initiale des soufrés était comprise entre 10 et 2000 ppmv.

Composé	Temps de séjour (s)	$T_{\text{réacteur}} = 38^\circ\text{C}$		$T_{\text{réacteur}} = 125^\circ\text{C}$	
		10	60	10	60
	$[\text{O}_3]/[\text{composé}]$	Taux de conversion			
H_2S	1	25%	30%	40%	50%
MeSH	1	50%	55%	60%	75%
DMS	2	65%	65%	70%	70%
DMDS	3	25%	35%	55%	65%

Plus récemment, dans des études focalisées sur une application industrielle (stations d'épuration, thermoélectriques et usines de réutilisation des déchets de l'industrie alimentaire), Zhang and Pagilla (2013), Wei *et al.* (2007) et Kolar and Kastner (2010) ont rapporté des résultats prometteurs pour la réaction homogène entre l'ozone et les composés odorants.

Zhang and Pagilla (2013) ont étudié l'ozonation de H_2S dans un réacteur (50 L avec chicanes) à débit continu (30 à 73 L min^{-1}) à température et pression ambiantes. Leurs conditions opératoires sont résumées dans le *Tableau I.17*. Ils ont trouvé des taux de conversion d' H_2S

avoisinant les 90% quand l'ozone était en large excès, comme illustré dans le *Tableau I.18*. De plus, ils ont confirmé que la conversion d'H₂S était fortement impactée par le rapport molaire ozone/H₂S, tandis que le temps de séjour ou le taux d'humidité présentaient un effet plus léger. Une action compétitive a été notée lors de la présence de DMS et de DMDS avec H₂S, réduisant la conversion d'H₂S et la concentration résiduelle d'ozone.

Tableau I.17- Conditions opératoires étudiées par Zhang and Pagilla (2013).

Composés étudiés	H ₂ S, DMS et DMDS (étudiés séparés et ensemble)
Humidité	30 – 80%
Concentration d'entrée	[O ₃] = 8 – 64 ppmv
	[H ₂ S] = 1 – 8 ppmv
	[DMS] et [DMDS] = 2 et 4 ppmv
Type de réacteur	PFR (<i>plug flow reactor</i>)
Temps de séjour	8 – 40 s
Température de réaction	ambiante

Tableau I.18- Résumé des résultats de l'ozonation homogène de l'H₂S rapportés par (Zhang and Pagilla, 2013).

	[H ₂ S] _{IN} = 1 ppmv		[H ₂ S] _{IN} = 8 ppmv	
Temps de séjour (s)	8	40	8	40
[O ₃]/[composé]	Taux de conversion			
1	20%	25%	25 %	35%
2	40%	45%	60%	70%
4	55%	60%	85%	95%
8	75%	80%	90%	95%

- Traitement des composés carbonylés (aldéhydes)

Dans leur étude, Kolar and Kastner (2010) ont rapporté que, à température ambiante, 80% des aldéhydes (2-méthylbutanal et hexanal) réagissent avec l'ozone en phase gaz homogène dès leur mise en contact, avant de rentrer dans le réacteur catalytique. Ainsi, ce travail indique qu'avec un temps de séjour de 0,1 s et un rapport ozone/aldéhydes d'environ 2, un taux de conversion de 80% est obtenu, que cela soit en monoconstituant ou en mélange. Ces résultats divergent des tests préliminaires menés précédemment par Kastner *et al.* (2008), rapportant que le propanal ne réagissait pas de manière considérable avec l'ozone, même avec un temps de séjour supérieur (2,3 s) et un rapport ozone/propanal de 6.

I.3 Conclusion

Le *Chapitre I* présente les connaissances requises pour atteindre l'objectif majeur de ce travail de thèse : l'évaluation d'un procédé de traitement des odeurs par ozonation en phase gazeuse homogène.

Plusieurs méthodes de quantification des odeurs sont disponibles dans la littérature, l'approche instrumentale s'avère être indispensable pour le choix, le dimensionnement et l'évaluation d'un procédé de traitement. Pour les familles de composés odorants ciblés dans cette thèse (soufrés et aldéhydes), deux techniques analytiques majeures sont proposées : la chromatographie en phase gazeuse couplée à des détecteurs spécifiques pour chaque famille et l'analyseur SIFT/MS. Tandis que la GC est une technique beaucoup plus utilisée et « accessible », nécessitant potentiellement une étape de dérivation, le SIFT/MS se présente, quant à lui, comme une technique plus universelle et plus sensible. Il requiert une bonne connaissance des mécanismes d'ionisation mis en jeu afin d'optimiser son utilisation.

Concernant la réactivité de l'ozone avec les composés odorants, très peu d'études sont référencées dans la littérature sur l'ozonation des composés odorants en phase gazeuse homogène. Seules les études menées en conditions atmosphériques (concentration faible d'ozone) ont publié des constantes cinétiques, qui indiquent des réactions très lentes, sauf peut-être pour H₂S (études controversés). Dans le contexte d'application industrielle, les concentrations des composés sont plus élevées (que dans l'atmosphère) et en présence d'ozone en excès par rapport aux composés polluants. De plus, les réacteurs utilisés sont majoritairement à débit continu (type *plug flow* ou réacteur parfaitement agité), ce qui diffère du type statique des expériences des études atmosphériques. Puisque les conditions opératoires sont différentes, les taux de conversion dans une application industrielle peuvent ne pas coïncider avec ceux calculés dans les conditions atmosphériques. Il est donc nécessaire d'apporter de nouveaux travaux pour mieux comprendre ces phénomènes à l'échelle d'un réacteur. Cette étude vise donc à démontrer la faisabilité ou non d'un procédé d'ozonation en phase gazeuse de composés de types aldéhydes et soufrés.

CHAPITRE II.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce deuxième chapitre présente, dans un premier temps, l'application de la méthodologie OAV de priorisation des composés odorants identifiés dans l'effluent gazeux généré par la fabrication d'engrais superphosphate. Après le choix de composés cibles, le pilote d'ozonation en phase gaz homogène - conçu spécialement pour cette thèse de manière à s'approcher des conditions industrielles - est présenté. Chacune des quatre unités constituant le pilote est décrite : génération d'effluent gazeux pollué et humide, génération d'ozone, réacteur en phase gaz homogène et méthodes analytiques. Enfin, une présentation du plan d'expériences fondée sur la méthodologie de Doehlert est abordée.

CHAPITRE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES	89
II.1 Choix des composés cibles	89
II.2 Système expérimental	97
II.2.1 Description du pilote.....	97
II.2.1.1 Génération de l'effluent gazeux pollué et humide.....	99
II.2.1.1.1 Étalons.....	99
II.2.1.1.2 Effluent gazeux pollué	99
II.2.1.1.3 Air diluant chaud et humide	99
II.2.1.2 Génération de l'ozone.....	101
II.2.1.3 Ozonation en phase gaz homogène	101
II.2.1.4 Méthodes analytiques	102
II.2.1.4.1 Analyseur d'ozone par UV.....	103
II.2.1.4.2 SIFT/MS.....	103
II.2.1.4.3 GC/FID.....	104
II.2.2 Choix des conditions opératoires.....	105
II.2.2.1 Conditions industrielles	105
II.2.2.2 Conditions opératoires du pilote expérimental.....	107
II.3 Plan d'expériences.....	110

CHAPITRE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1 Choix des composés cibles

L'identification des composés ayant des potentiels odorants élevés est une étape primordiale pour le suivi de la performance du procédé de traitement des odeurs. À son tour – comme décrit dans la §I.1.3.1.2 (*Chapitre I*) – le calcul du potentiel odorant dépend de l'identification des composés et de leur concentration respective.

Ainsi, l'évaluation d'un procédé d'ozonation en phase gazeuse homogène comme le traitement des odeurs pour une usine de production d'engrais phosphatés nécessite la connaissance de la composition chimique de l'effluent gazeux à traiter. Ces informations ont été extraites d'un rapport technique fourni par le partenaire industriel, lequel fait référence à une campagne de mesure olfactométrique et de caractérisation chimique de gaz émis par la cheminée de l'usine de Tonnay-Charente (France) pendant la production de 26 t h^{-1} de superphosphate. Les prélèvements ont été réalisés sur une courte période, (entre 3 et 5 jours) et en certains points spécifiques de l'usine.

L'étude visait à quantifier H_2S , SO_2 et COV par quatre méthodes analytiques selon les recommandations données par l'ADEME : (i) barbotage dans une solution de sulfate cadmium (CdSO_4) afin de quantifier H_2S par la génération de sulfure de cadmium (CdS), suivi d'une dérivation permettant la formation de bleu de méthylène lequel est analysé par spectrophotométrie UV ; (ii) barbotage dans une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) afin de quantifier SO_2 par chromatographie ionique ; (iii) prélèvement sur cartouches de DNPH, suivi d'extraction par une solution de 2 mL d'ACN afin de quantifier les composés carbonyles par HPLC/UV et (iv) adsorption sur cartouche (modèle Air Toxic®, Carbosieve SIII/Carbopack B/Carbotrap C) afin de quantifier les autres familles de COV (hydrocarbures, aromatiques et soufrés) par TD-GC/MS.

La liste des composés identifiés et leur concentration à l'entrée de la cheminée est présentée dans le *Tableau II.1*. Les limites imposées par la réglementation pour l'usine de Tonnay-Charente en particulier (ICPE soumise à autorisation) sont présentées dans le *Tableau II.2* (Extrait de la Section II – Pollution de l'air, Article 27 de l'arrêté du 2 février 1998 des ICPE, modifié par l'Arrêté du 17 juin 2014).

CHAPITRE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Choix des composés cibles

Tableau II.1- Caractérisation chimique de l'effluent gazeux de la cheminée de production de superphosphate - usine de Tonnay-Charente.

Numéro CAS	Composé	Masse molaire (g/mol)	Concentration	
			(ppmv)	(mg m ⁻³) ^a
7783-06-4	Sulfure d'hydrogène	34,08	0,011	0,015
7446-09-5	Dioxyde de soufre	64,07	0,338	0,900
COV AROMATIQUES				
71-43-2	Benzène	78,11	0,031	0,100
108-88-3	Toluène	92,14	0,039	0,150
95-63-6 / 526-73-8	Isomères du triméthylbenzènes	120,2	0,020	0,100
611-14-3 / 620-14-4 / 622-96-8	Isomères de l'éthyltoluènes	120,2	0,016	0,080
Total COV Aromatiques			0,106	0,430
COV HYDROCARBURES SATURÉS				
Hydrocarbures cycliques				
108-87-2	Méthylcyclohexane	98,19	0,029	0,120
Total cycliques			0,029	0,120
Hydrocarbures aliphatiques				
109-66-0	Pentane	72,15	0,117	0,350
110-54-3	Hexane	86,17	0,310	1,110
142-82-5	Heptane	100,21	0,053	0,220
Total aliphatiques			0,479	1,680
Total COV Hydrocarbures Saturés			0,508	1,800
COV CARBONYLÉS				
Cétones				
67-64-1	Acétone	58,08	0,028	0,069
78-93-3	2-Butanone	72,11	0,113	0,340
Total Cétones			0,142	0,409
Aldéhydes				
50-00-0	Formaldéhyde	30,03	0,003	0,003
75-07-0	Acétaldéhyde	44,05	0,027	0,049
123-38-6	Propanal	58,08	0,004	0,010
123-72-8	Butanal	72,1	0,010	0,029
110-62-3	Pentanal	86	0,009	0,034
Total Aldéhydes			0,052	0,125
Acides organiques				
64-19-7	Acide acétique	60,05	0,020	0,050
Total Acides organiques			0,020	0,000
Total COV Carbonylés			0,214	0,533
COV SOUFRES				
624-89-5	Sulfure d'éthylméthyle (MES)	76,17	0,044	0,140
624-92-0	Disulfure de diméthyle (DMDS)	94,2	0,120	0,470
20333-39-5	Disulfure d'éthylméthyle (MEDS)	108	0,038	0,170
3658-80-8	Trisulfure de diméthyle (DMTS)	126,26	0,036	0,190
1551-21-9	Sulfure d'isopropylméthyle	90,18	0,048	0,180
10359-64-5	Sulfure de sec-butylméthyle	104,21	0,037	0,160
1689-78-7	2-Tert-butylthiophène	140,25	0,017	0,100
Total COV Soufrés			0,340	1,410
Autres composés				
541-05-9	Hexaméthylcyclotrisiloxane	222,46	0,003	0,030
Total			0,003	0,030
COV_{Total}			1,520	4,203

^a Afin de convertir la concentration de mg m⁻³ à ppmv, les gaz ont été considérés aux conditions ambiantes (20 °C et 1 atm).

Tableau II.2- Valeurs limites imposées par la réglementation pour l'usine de Tonnay- Charente (France).

Composé	Valeur limite (mg/m ³)
H ₂ S	5
SO ₂	100
COV _{Total}	110

Les 26 composés identifiés dans l'effluent gazeux ont été classés selon leur potentiel odorant, en appliquant la méthode OAV, laquelle à son tour, requiert la valeur du seuil olfactif (ODT) du composé. Les valeurs d'ODT rapportées dans plusieurs articles et bases de données (présentées dans le *Tableau II.3*) sont très variables. A titre d'exemple, pour le DMDS, les valeurs d'ODT varient de 2×10^{-8} ppmv (CSST/CNESST - Canada, 2004) à 2×10^{-2} ppmv (Sivret et al., 2016). Cette incertitude sur la valeur de l'ODT affecte le calcul de l'OA, qui peut conduire à surestimer ou sous-évaluer le poids du composé dans l'impact olfactif.

Les valeurs d'ODT spécialement pour H₂S, SO₂, formaldéhyde (FA), acétaldéhyde (AA), propanal (PA), butanal (BA), acide acétique, MES, DMDS et DMTS se sont montrées trop dispersées. Pour cette raison une étude plus approfondie a été réalisée pour ces composés, en comparant les gammes rapportées par la littérature consultée, comme montré par la *Figure II.1* de façon à ne pas comptabiliser les valeurs trop distinctes.

Le critère adopté pour le choix de l'ODT a été basé sur la sélection de la valeur minimale rapportée dans la littérature afin d'évaluer le potentiel odorant dans la condition la plus critique. Cependant, en raison d'écarts trop importants avec les autres valeurs minimales, les valeurs d'ODT rapportées par Ruth (1986) pour AA et pour DMDS, par Blazy *et al.*, (2015) et Nagata (2003) pour l'acide acétique, par CSST/CNESST - Canada (2004) pour DMDS et par Sivret *et al.*, (2016) pour DMTS ont été écartées.

Sur le *Tableau II.1*, la concentration rapportée fait référence à l'ensemble des isomères du triméthylbenzène et de l'éthyltoluène. Toutefois, la valeur d'ODT n'est pas la même pour chacun des isomères, comme par exemple pour le 1,2,4-triméthylbenzène et 1,2,5- triméthylbenzène et aussi pour 2-éthyltoluène et 3-éthyltoluène. Pour cette raison, pour le calcul d'OA associé à la famille de ces composés, on considère la valeur minimale d'ODT entre les molécules qui font partie de la famille. L'ODT de trois composés soufrés (sulfure d'isopropylméthyle, sulfure de sec-butylméthyle et 2-tert-butylthiophène) et du composé organosilicié (hexaméthylcyclotrisiloxane) n'a pas été trouvé et par conséquent, leurs valeurs respectives d'OA n'ont pas pu être calculées.

CHAPITRE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Choix des composés cibles

Tableau II.3- Valeurs d'ODT (ppmv) pour chaque composé identifié dans l'effluent gazeux.

Références		(Falcy and Malard, 2005)	(INRS, 2016)	(Leonardos et al., 1969)	(HSDB, 2016)	(ATSDR, 2016)	(Amoore and Huatala, 1983)	(INERIS, 2011)	(CSST/C NESST - Canada, 2004)	(Blazy et al., 2015)	(Ruth, 1986)	(Sivret et al., 2016)	(Nagata, 2003)	(Lo et al., 2008)	(Cometto-Muñiz and Abraham, 2010)	(Arke ma, 2014)
Numéro CAS	Composé															
7783-06-4	Sulfure d'hydrogène	0,0081	0,02 - 0,1	0,00047 - 0,0047	0,00018 - 0,13	0,0005 - 0,01 ; 0,01 - 0,3	0,0081	0,0005 - 0,01	0,001 - 0,13	0,0004	0,0004 - 0,01	0,0001 - 0,2	0,00041	0,0178	-	-
7446-09-5	Dioxyde de soufre	1,1	1,1	0,47	0,1 - 3	0,3 - 1	1,1	0,5	0,45	-	0,44 - 4,7	0,32 - 0,98	0,87	0,708	-	-
71-43-2	Benzène	4,68	5	4,68	1,5 - 4,68	-	12	5	2,00	-	1,38 - 83	-	2,7	3,63	-	-
108-88-3	Toluène	2,5	2,5	2,14 - 4,68	2,14 ; 0,56	8	2,9	2,14	6,7	0,1	2,1 - 39	0,16 - 154	0,33	1,55	-	-
95-63-6	1,2,4-Triméthyl benzène	0,15	-	-	-	-	-	-	0,66	-	-	-	0,12	-	-	-
108-67-8	1,3,5-Triméthyl benzène	-	2	-	-	-	0,55	-	0,23	-	-	-	0,17	-	-	-
526-73-8	1,2,3-Triméthyl benzène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
611-14-3	2-Éthyltoluène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,074	-	-	-
620-14-4	3-Éthyltoluène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,018	-	-	-
622-96-8	4-Éthyltoluène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
108-87-2	Méthylcyclo hexane	630	-	-	630	-	630	-	498	-	490	-	0,15	-	-	-
109-66-0	Pentane	400	-	-	2,2 ; 2,2 - 1000	-	400	-	2,2	-	2,2 - 1000	-	1,4	-	-	-
110-54-3	Hexane	80	-	-	6,4	-	130	-	-	-	-	30	1,5	-	-	-
142-82-5	Heptane	9,8	150	-	48 - 307	-	150	-	49	-	48 - 307	-	0,67	-	-	-
67-64-1	Acétone	13	13	100	13 ; 20 - 670	100 - 140	13	-	4 - 700	101	1,2 - 59	-	42	14,5	-	-
78-93-3	2-Butanone	5,4	5,4	10	5,4 ; 10 ; 20 ; 0,25 - 50	5,4 - 8,25	5,4	-	16	7,6	0,25 - 49	-	0,44	-	-	-

CHAPITRE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Choix des composés cibles

Tableau II.3- Valeurs d'ODT (ppmv) pour chaque composé identifié dans l'effluent gazeux. (suite)

Références		(Falc y and Malard, 2005)	(INRS, 2016)	(Leonardo s et al., 1969)	(HSDB, 2016)	(ATSDR, 2016)	(Amoore and Huatala, 1983)	(INERIS, 2011)	(CSST/C NESST - Canada, 2004)	(Blazy et al., 2015)	(Ruth, 1986)	(Sivret et al., 2016)	(Nagata, 2003)	(Lo et al., 2008)	(Cometto -Muñiz and Abraham , 2010)	(Arke ma, 2014)
Numéro CAS	Composé															
50-00-0	Formaldéhyde	0,05	0,1 - 1	1	0,5 - 1,0 ; 1,2 - 59 ; 0,05 – 0,2	0,05 - 1 ; 0,5 - 1	0,83	0,06 - 1,0	0,83	-	1,2 - 59	-	0,50	-	-	-
75-07-0	Acétaldéhyde	0,05	0,05	0,21	0,21 ; 0,0001 – 2,26	-	0,05	0,04	0,067	-	0,0001 - 2,3	-	0,0015	-	-	-
123-38-6	Propanal	0,145	-	-	1	-	-	-	0,08	-	0,009 - 0,2	-	0,001	-	0,002	-
123-72-8	Butanal	-	-	-	0,009	-	-	-	0,0046	0,0005	-	-	0,00067	-	0,00046	-
110-62-3	Pentanal	0,028	-	-	0,028	-	0,028	-	-	-	-	-	-	-	-	-
64-19-7	Acide acétique	0,48	0,48 - 1	1	0,21 - 1,0 ; 23,4	-	0,48	-	0,074	0,006	1 - 100	-	0,006	0,145	-	-
624-89-5	Sulfure d'éthylméthyle (MES)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,007 – 0,04	-	0,0038	-	0,001
624-92-0	Disulfure de diméthyle (DMDS)	0,0008	-	-	0,023 ; 0,0024 – 0,01	-	-	-	2E-8	0,002	2,6E-5 - 0,09	0,0003 – 0,02	0,0022	0,0123	-	0,008 – 0,01
20333-39-5	Disulfure d'éthylméthyle (MEDS)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-	-	0,0166	-	-
3658-80-8	Trisulfure de diméthyle (DMTS)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,002	0,0012	1E-5 – 0,001	-	0,00166	-	-
1551-21-9	Sulfure d'isopropyl méthyle	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10359-64-5	Sulfure de sec- butylméthyle	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1689-78-7	2-Tert-butyl thiophène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
541-05-9	Hexaméthyl Cyclo trisiloxane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

CHAPITRE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Choix des composés cibles

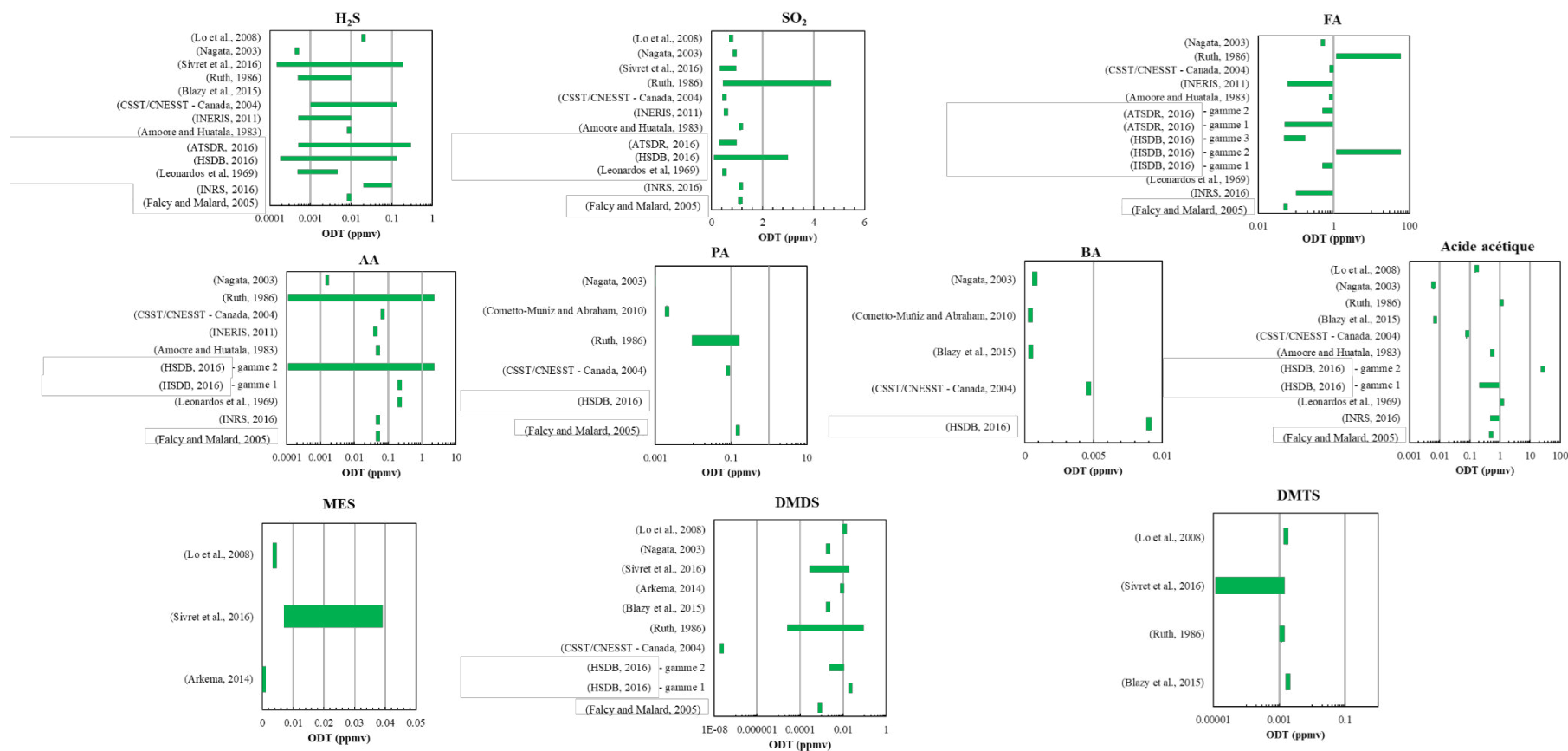


Figure II.1- Comparaison entre les gammes d'ODT rapportées par plusieurs bases de données/articles pour 10 composés identifiés : sulfure d'hydrogène (H₂S), dioxyde de soufre (SO₂), formaldéhyde (FA), acétaldéhyde (AA), propanal (PA), butanal (BA), acide acétique, sulfure de méthyléthyle (MES), disulfure de diméthyle (DMDS) et trisulfure de diméthyle (DMTS).

D'après les valeurs d'OAV présentées dans le *Tableau II.4*, les composés qui possèdent les potentiels odorants les plus importants sont dans l'ordre décroissant : DMDS, H₂S, MES, DMTS, BA et AA. Ces composés représentent 98% de la concentration d'odeur de l'effluent gazeux (*i. e.*, 612 du total de 625,28 ou_E m⁻³, calculée à partir de la méthode prédictive), ce qui suggère que ces composés sont des cibles en potentiel pour l'évaluation du procédé.

Toutefois, l'AA étant cancérigène (INRS, 2016), nous avons préféré de remplacer l'AA par le PA (avec l'OAV le troisième le plus élevé dans la famille des aldéhydes). En plus, dû à une difficulté au niveau de la fabrication de la bouteille de mélange de gaz fournie par la société Air Liquide®, le DMTS n'a pas pu être étudié.

Enfin, les composés cibles pour l'étude de la faisabilité du traitement des odeurs par l'ozonation en phase homogène de l'effluent gazeux d'usine de fabrication de superphosphate sont deux représentants de la famille des aldéhydes (PA et BA) et trois représentants de la famille des soufrés, dont un sulfure inorganique (sulfure d'hydrogène), un monosulfure organique (MES) et un disulfure organique (DMDS) – surlignés dans le *Tableau II.4*. Des caractéristiques de ces composés sont présentées dans le *Tableau II.5*.

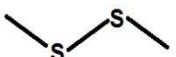
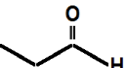
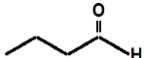
Tableau II.4- Valeurs d'OAV calculées pour l'effluent gazeux à la sortie de cheminée. Les lignes identifiées en grisé exposent les composés cibles pour l'étude.

Numéro CAS	Composé	Concentration Sortie Cheminée (ppmv)	Seuil olfactif (ppmv)	OAV
7783-06-4	Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	0,011	0,0001	71
7446-09-5	Dioxyde de soufre (SO ₂)	0,338	0,1	3
71-43-2	Benzène	0,031	1,4	0,02
108-88-3	Toluène	0,039	0,10	0,4
95-63-6 / 526-73-8	Isomères du triméthylbenzènes	0,020	0,12	0,2
611-14-3 / 620-14-4 / 622-96-8	Isomères de l'éthyltoluènes	0,016	0,02	0,9
108-87-2	Méthylcyclohexane	0,029	0,15	0,2
109-66-0	Pentane	0,117	1,4	0,1
110-54-3	Hexane	0,310	1,5	0,2
142-82-5	Heptane	0,053	0,7	0,1
67-64-1	Acétone	0,028	4,0	0,01
78-93-3	2-Butanone	0,113	0,2	0,5
50-00-0	Formaldéhyde (FA)	0,003	0,05	0,05
75-07-0	Acétaldéhyde (AA)	0,027	0,001	18
123-38-6	Propanal (PA)	0,004	0,001	4
123-72-8	Butanal (BA)	0,010	0,0005	21
110-62-3	Pentanal	0,009	0,03	0,3
64-19-7	Acide acétique	0,020	0,07	0,3
624-89-5	Sulfure d'éthylméthyle (MES)	0,044	0,001	44
624-92-0	Disulfure de diméthyle (DMDS)	0,120	0,0003	427
20333-39-5	Disulfure d'éthylméthyle (MEDS)	0,038	0,01	3
3658-80-8	Trisulfure de diméthyle (DMTS)	0,036	0,001	31
1551-21-9	Sulfure d'isopropylméthyle	0,048	-	-
10359-64-5	Sulfure de sec-butylméthyle	0,037	-	-
1689-78-7	2-Tert-butylthiophène	0,017	-	-
541-05-9	Hexaméthylcyclotrisiloxane	0,003	-	-

CHAPITRE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Choix des composés cibles

Tableau II.5- Quelques caractéristiques des composés odorants retenus.

Composé	CAS	Formule	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Température d'ébullition à 1 atm (°C)	Solubilité dans l'eau à 20 °C (g L ⁻¹)	Référence
Sulfure d'hydrogène	7783-06-4		34,08	-60,3	4,13	(CSST/CNESST - Canada, 2004)
Sulfure d'éthylméthyle (MES)	624-89-5		76,17	64,1	6,68	(Arkema, 2014)
Disulfure de diméthyle (DMDS)	624-92-0		94,2	109,2	2,7	(Arkema, 2014)
Propanal (PA)	123-38-6		58,08	49	200	(CSST/CNESST - Canada, 2004)
Butanal (BA)	123-72-8		72,1	75,7	70	(CSST/CNESST - Canada, 2004)

II.2 Système expérimental

II.2.1 Description du pilote

L'étude de la faisabilité de l'ozonation en phase gazeuse homogène comme procédé de traitement des odeurs émies par la fabrication de superphosphate a été basée sur l'ozonation d'un mélange modèle, dont les caractéristiques sont connues (la température, la pression, l'humidité, la composition et les concentrations des composés). Le pilote expérimental présenté dans la *Figure II.2* a été conçu afin de se rapprocher le plus possible de l'application industrielle, envisagée au niveau de la cheminée de l'usine. Le dispositif expérimental est divisé en quatre unités : la génération de l'effluent gazeux pollué et humide, la génération de l'ozone, le réacteur d'ozonation en phase gaz homogène et les méthodes analytiques. En plus de l'étude de l'ozonation, le pilote a été aussi utilisé pour la calibration des systèmes analytiques de manière indépendante pour les composés cibles et pour l'ozone.

CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES

Description du pilote

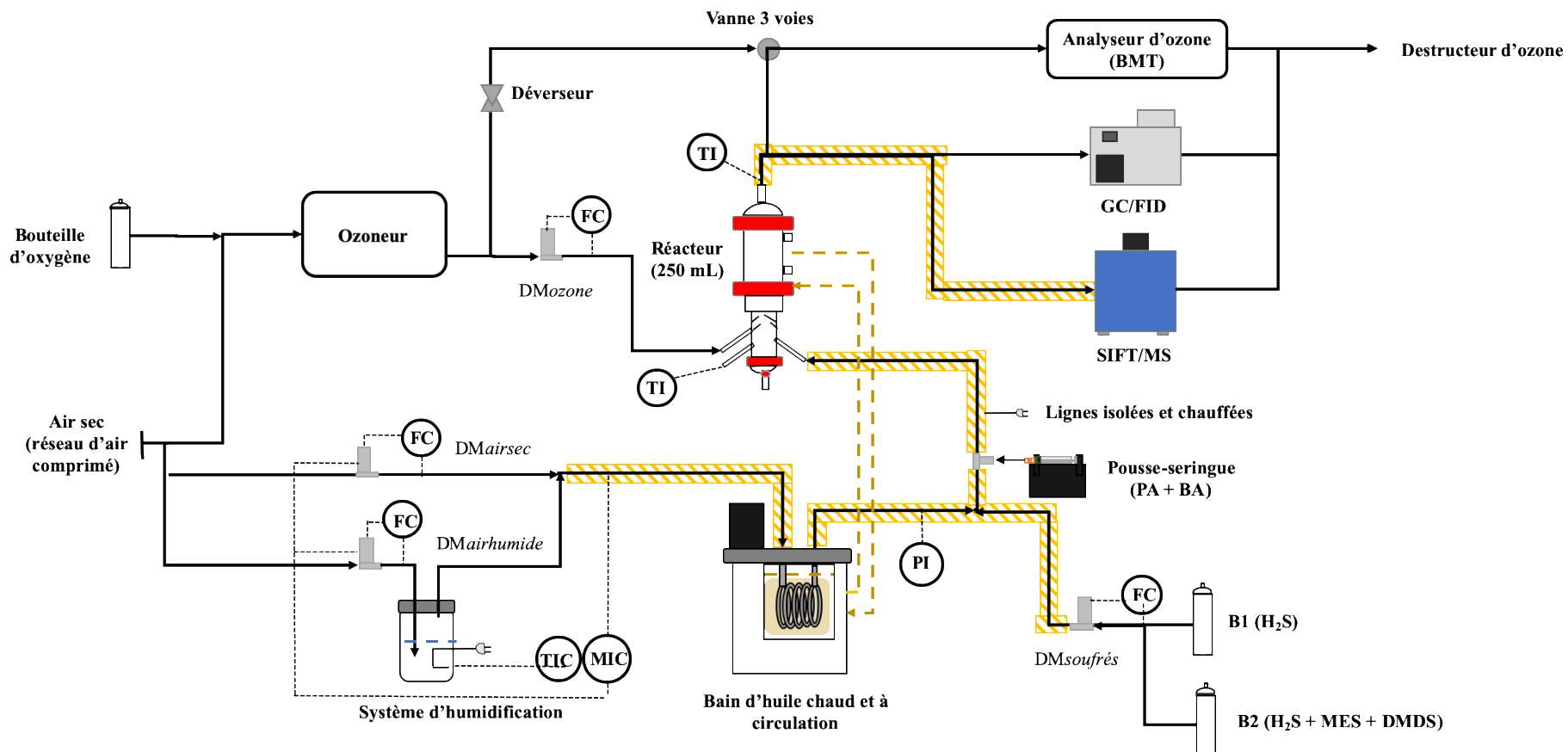


Figure II.2- Schéma du montage expérimental (FC = contrôle de débit, TI = indication de température, PI = indication de pression, TIC = indication et contrôle de température et MIC = indication et contrôle d'humidité).

II.2.1.1 Génération de l'effluent gazeux pollué et humide

II.2.1.1.1 Étalons

Les aldéhydes ont été achetés sous forme d'étalon liquide chez Sigma-Aldrich Inc. (USA), avec une pureté $\geq 97\%$ (PA) et $\geq 99\%$ (BA). Pour la famille des composés soufrés, deux bouteilles de gaz étalon (B1 et B2) ont été utilisées, achetées chez Air Liquide (France) : B1 contenait 100 ppmv de H_2S dans de l'azote (avec écart de réalisation estimé à 10% et incertitude à 5%) et B2 contenait un mélange de composés soufrés avec 80 ppmv de H_2S , 300 ppmv de MES et 800 ppmv de DMDS dans 99,88% molaire d'azote (mélange de gaz type Crystal® conçu sur demande, avec une incertitude estimée à 25%).

II.2.1.1.2 Effluent gazeux pollué

Selon la famille de composés cibles souhaitée, la génération de l'effluent gazeux a été réalisée par deux méthodes de manière indépendante. Les aldéhydes ont été injectés (sous forme liquide) *via* un pousse-seringue (PH 2000 Harvard Apparatus, USA) au moyen d'une seringue étanche de 10 mL (SGE, Australie) ou de 250 μL (Hamilton, USA). Les aldéhydes ont été ensuite vaporisés par le courant d'air diluant provenant du système d'humidification, à 20 cm de l'entrée du réacteur.

L'introduction des composés soufrés provenant des bouteilles B1 ou B2 a été contrôlée par un débitmètre massique (DM*soufrés*, SLA 5850S-B Brooks Instruments, USA). Ces composés ont été injectés dans le courant d'air diluant provenant du système d'humidification 50 cm avant l'entrée du réacteur.

II.2.1.1.3 Air diluant chaud et humide

L'air diluant chaud et humide a été généré et contrôlé par un système automatique (Serv'Instrumentation, France), présenté dans la *Figure II.3A*.

L'air sec provenant du réseau d'air comprimé (généré par un compresseur d'air, ZR55, Atlas Copco France et classé comme air *oil-free*, ISO 8573-1 classe 0, point de rosée égal à -40°C à 101,3 kPa) est dépressurisé de 7 atm à 5 atm par un détendeur intégré à un filtre à air (Olympian Plus, Norgren, Royaume-Uni). Ensuite, l'air sec est envoyé au système d'humification et est réparti sur deux lignes : l'air sec, contrôlé par le débitmètre massique DM*airsec* (SLA 5850S-B, Brooks Instruments, USA) et l'air humide, contrôlé par le DM*airhumide* (SLA 5850S-B, Brooks Instruments, USA). Pour la ligne d'air humide, l'air est ensuite introduit dans un bulleur rempli d'eau (*Figure II.3B*). À la sortie du bulleur, l'humidité est

CHAPITRE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Description du pilote

mesurée par une sonde hygrométrique (HMT333, Vaisala, Finlande) et contrôlée en faisant varier le degré de mélange entre les débits provenant de *DMairsec* et *DMairhumide*. Le système d'humidification est aussi capable de générer de l'air chaud jusqu'à 75 °C.

En plus de contrôler l'humidité, la température et les débits de l'air diluant, le système permet le contrôle et l'enregistrement des débitmètres massiques *DMsoufrés* (ligne des composés soufrés provenant de B1/B2) et *DMozone* (ligne provenant de l'ozoneur), ainsi que la température du réacteur, comme montré sur la *Figure II.3C*. Le pas d'enregistrement de données choisi était de 15 s.

Afin d'étudier la réaction à des températures plus élevées (de 25 °C à 100 °C), un bain d'huile à circulation chauffé (modèle 1160S, VWR, USA) composé d'un serpentin lisse en acier inoxydable immergé dans un agent thermoliquide synthétique (Ultra 350, Lauda, Allemagne) a été installé sur la ligne d'air diluant après le système d'humidification. Les lignes entre le système d'humidification et le réacteur ont été isolées (type Armaflex®) et chauffées par un cordon chauffant (40W/m) afin de prévenir la condensation.

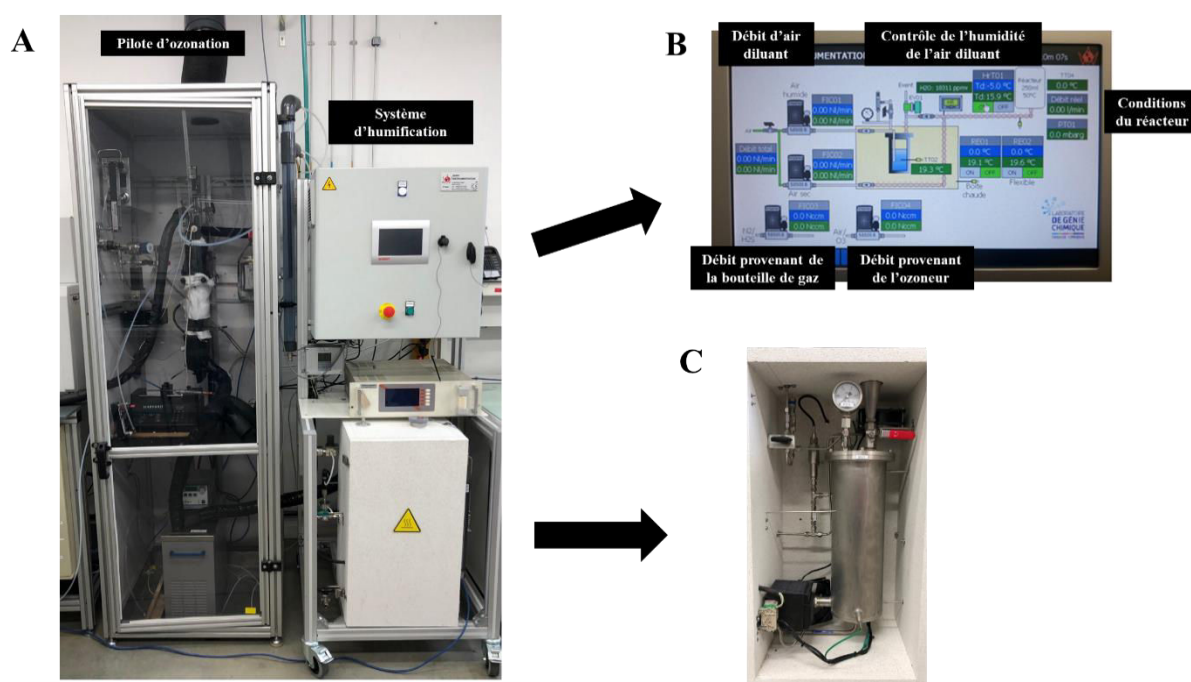


Figure II.3- Photographie : A) Système d'humidification placé à côté du pilote d'ozonation. B) Écran du système automatique de contrôle/enregistrement de débits, humidité et température. C) Bulleur qui compose le système d'humidification.

II.2.1.2 Génération de l’ozone

L’ozone est généré par un générateur d’ozone à décharge corona (HTU500, AZCO Industries Limited, Canada) alimenté en oxygène (99,999%, Linde Gas, France) ou en air sec du réseau d’air comprimé. La concentration d’ozone ($[O_3]$) généré par l’ozoneur varie en fonction du débit de gaz et de la puissance appliquée. Comme montré par la *Figure II.4*, quand l’ozone est produit à partir d’air sec, $[O_3]$ est environ trois fois plus faible que celle obtenue quand l’ozoneur est alimenté en oxygène. Pour garantir une pression stable et fixe à 0,4 atm relatif au niveau de l’ozoneur, une partie de la ligne d’air ozoné ou O_2/O_3 a été dirigée vers le réacteur (contrôlé par le débitmètre massique DM ozone (SLA 5850S-B Brooks Instruments, USA) et le reste a été éliminé (contrôlé par un déverseur type BP3, GO, USA).

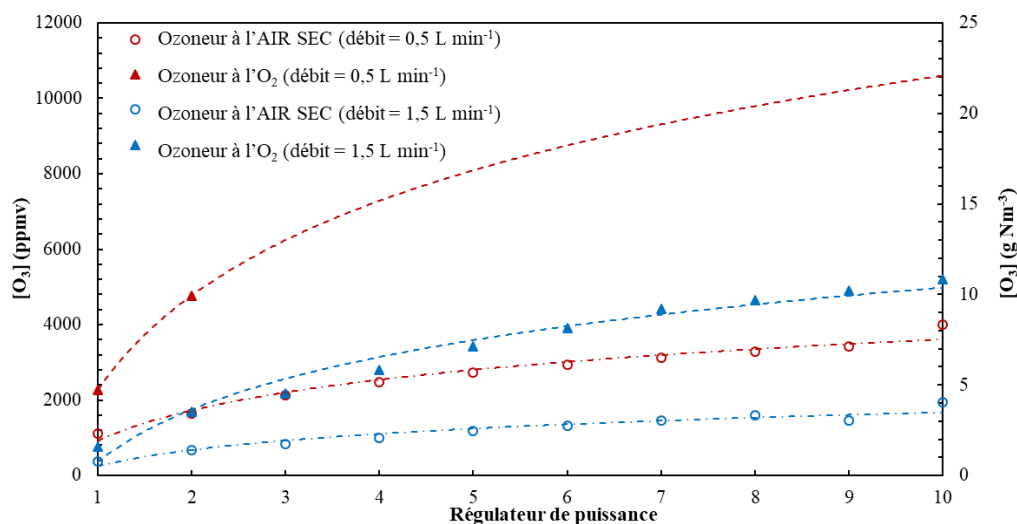


Figure II.4- Concentration d’ozone en fonction du réglage de la puissance pour deux conditions de débit de gaz alimentant à l’ozoneur (0,5 L min⁻¹ et 1,5 L min⁻¹) et en utilisant l’air sec (○) et l’oxygène (▲).

II.2.1.3 Ozonation en phase gaz homogène

Le réacteur d’oxydation à l’ozone choisi est de type continu. Il est constitué d’une colonne vide (sans chicane ou garnissage) en verre, à double enveloppe, de 45 mm de diamètre interne et 16 cm de hauteur (volume = 254 mL). Le réacteur (*Figure II.5*) a été maintenu à la pression atmosphérique pendant toutes les expériences (1 atm) et chauffé (de 20 °C à 100 °C) à l’aide du fluide thermoliquide synthétique associé au bain à circulation chauffé et de l’isolation à base de laine de roche. Les températures des gaz à l’entrée et à la sortie du réacteur ont été mesurées en continu (capteurs de température PT100).

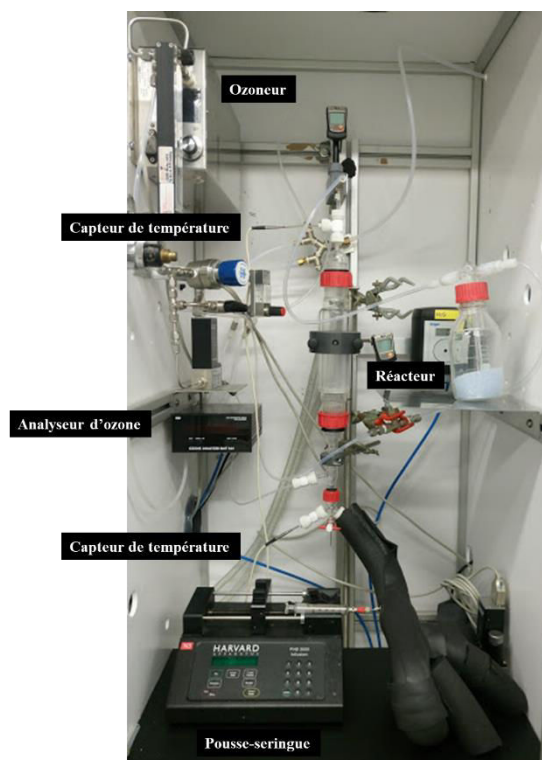


Figure II.5- Photographie du réacteur d'oxydation à l'ozone (sans l'isolant), de 45 mm de diamètre interne et 16 cm de hauteur.

II.2.1.4 Méthodes analytiques

Trois techniques analytiques ont été installées en mode *online* : directement connectée à la sortie de l'ozoneur pour l'analyseur d'ozone par UV (BMT 964, BMT MESSTECHNIK GMBH, Allemagne) et à la sortie du réacteur – et en parallèle – pour le SIFT/MS (Voice 200*ultra*, Syft Technologies Ltd, Nouvelle-Zélande) et pour le GC/FID (VarianGC3800, USA). Grâce à une vanne trois voies, l'analyseur d'ozone par UV a été aussi connecté à la sortie du réacteur (Figure II.2).

Les deux techniques – GC/FID et SIFT/MS – ayant été placées à la sortie du réacteur (Figure II.6), les concentrations des composés odorants à l'entrée ($[\text{composé odorant}]_{\text{IN}}$) ont été mesurées en absence d'ozone dans le réacteur; alors que les concentrations des mêmes composés odorants à la sortie ($[\text{composé odorant}]_{\text{OUT}}$) ont été mesurées en présence d'ozone.

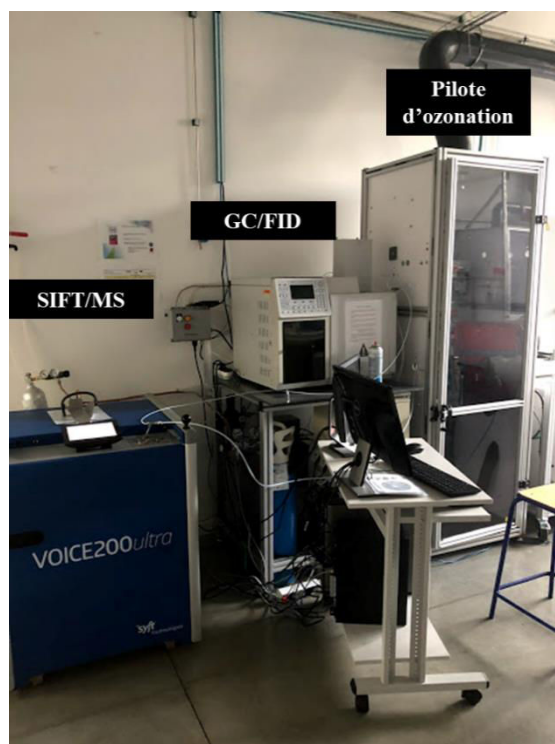


Figure II.6- Photographie de l'installation du GC/FID et SIFT/MS directement connectés au pilote d'ozonation.

II.2.1.4.1 Analyseur d'ozone par UV

La concentration d'ozone a été estimée à partir de la mesure d'une absorbance à une longueur d'onde de 254 nm généré par une lampe à mercure (cf. I.2.2.3.1). L'analyseur modèle BMT 964 installé au pilote a été étalonné pour des concentrations d'ozone en phase gazeuse jusqu'à 25000 ppmv (équivalent à environ 55 g Nm⁻³).

L'analyseur d'ozone a été connecté à un logiciel d'enregistrement des données. Pour les expériences réalisées dans ce travail, les mesures de concentrations d'ozone ont été enregistrées toutes les 5 s.

II.2.1.4.2 SIFT/MS

Le SIFT/MS a été utilisé pour quantifier l'ozone, les deux familles de composés odorants (aldéhydes et soufrés) et les potentiels sous-produits d'ozonation. Les paramètres analytiques et l'étalonnage du dispositif ont fait l'objet d'une étude plus approfondie, présentée dans le *Chapitre III* de ce travail de thèse. En résumé, compte-tenu des limites de linéarité, les concentrations des composés analysables par le SIFT/MS ne pouvaient pas dépasser une

concentration d'environ 10^2 ppmv pour l'ozone et quelques dizaines de ppmv ($\sim 10^1$ ppmv) pour les composés odorants.

Le fonctionnement général du dispositif SIFT/MS a été déjà abordé dans la §I.1.3.3.1.4 (page 49). Spécifiquement le modèle utilisé dans ce travail était conçu pour l'utilisation de l'azote comme gaz vecteur. Le débit d'azote (Alphagaz 2, Air Liquide®, >99,9999%) a été fixé à 180 NmL min^{-1} et celui de l'échantillonnage gazeux à 20 NmL min^{-1} . Le tube d'écoulement a été maintenu à 115°C et à environ $0,07 \text{ kPa}$ (équivalent à 500 mTorr), ce qui conduit à un temps de réaction dans le tube d'écoulement d'environ 5 ms . La ligne de gaz entre la sortie du réacteur et le SIFT/MS (volume mort équivalent à $2,5 \text{ mL}$) a été isolée et chauffée à l'aide d'un cordon chauffant (FGR-100, Omegalux, France) afin d'éviter la condensation.

II.2.1.4.3 GC/FID

Le chromatographe en phase gazeuse a été utilisé afin de quantifier les aldéhydes, mais dans un domaine de concentration plus élevée que celui du SIFT/MS (de 10^{-1} à $\sim 10^3$ ppmv). L'étalonnage a été réalisé par injection de standards liquides et gazeux (ANNEXE I). La configuration d'échantillonnage directe par boucle d'injection a été privilégiée en raison des interférences associées à la présence d'ozone, même si les limites de détection étaient moins avantageuses que celles obtenues par préconcentration.

Les composés ont été séparés au moyen d'une colonne capillaire non-polaire (5% de phényle méthylpolysiloxane Varian CP-SIL8 (30 m , $320 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$), en utilisant de l'hélium comme gaz vecteur à un débit de 2 mL min^{-1} . La boucle d'injection de $1000 \mu\text{L}$ a été maintenue à 50°C et à 1 atm . L'injecteur programmé initialement à une température de 250°C fonctionnait avec un rapport de *split* de 20:1 et comportait un insert désactivé (modèle 5190-2293, Agilent Technologies, Inc., USA) d'un volume égal à $0,9 \text{ mL}$. La température du four a été maintenue à 40°C pendant 6 min , portée à 200°C à $25^\circ\text{C min}^{-1}$ et maintenue à 200°C pendant 2 min . La température du détecteur à ionisation de flamme était à 250°C , avec des débits de gaz équivalents à 25 mL min^{-1} d'hélium (Alphagaz 2, Air Liquide®, >99,9999%), 30 mL min^{-1} d'hydrogène (Alphagaz 2, Air Liquide®, >99,9999%) et 300 mL min^{-1} d'air synthétique (Air Synthétique 5.0, Linde Gaz®, >99,999%).

II.2.2 Choix des conditions opératoires

L'étude de la faisabilité de l'ozonation en phase gazeuse homogène a été basée sur l'évaluation de l'influence de 4 paramètres opératoires sur le taux d'élimination des composés odorants : (i) le temps de réaction/temps de séjour dans le réacteur (t_{RES}), (ii) les niveaux de concentration d'entrée des réactifs (ozone et composés odorants – $[i]_{\text{IN}}$), (iii) l'humidité ($[\text{H}_2\text{O}]$) et (iv) la température ($T_{\text{réacteur}}$). Les conditions expérimentales appliquées au pilote du laboratoire ont été délibérément choisies pour qu'elles soient les plus proches de celles utilisées à l'échelle industrielle.

II.2.2.1 Conditions industrielles

Les conditions industrielles retenues ont été définies à partir des régimes de fonctionnement de 2 usines du partenaire industriel : l'usine de Rio Grande (Brésil) et l'usine de Tonnay-Charente (France). L'usine de Rio Grande (Brésil) utilisant l'ozone au niveau industriel pour le traitement de ses rejets gazeux, les conditions comme le temps de séjour de l'ozone dans le système, la concentration d'ozone entrant et le facteur de dilution entre le débit d'ozone et celui du gaz à traiter ont été fixés comme les paramètres de base (présentés dans le *Tableau II.6*). Dans ce cas précis, l'injection d'ozone se fait directement au pied de la cheminée, après le système de dépoussiérage (constitué par 3 hydrocyclones en série) et avant le ventilateur d'extraction.

Tableau II.6- Conditions opérationnelles de l'usine de Rio Grande (Brésil).

Débit de l'effluent gazeux ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)	40000
Débit O_2/O_3 chaque ozoneur (L min^{-1})	10
Débit couplage des 10 ozoneurs ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)	6
Facteur de dilution (ozone/effluent gazeux)	$1,5 \times 10^{-4}$
Temps de réaction	Temps de séjour dans la cheminée (~2 s)

L'objectif initial du projet a été de transposer ce procédé d'ozonation et de l'étudier comme procédé *end-of-pipe* pour le système de traitement d'effluents gazeux de l'usine de Tonnay-Charente (France). Les conditions de température, pression, humidité et composition chimiques issues du rapport technique de l'usine de Tonnay-Charente (*Tableau II.7*) ont été utilisées comme critères de choix pour la conception du pilote à l'échelle laboratoire. Le procédé de traitement de gaz de cette usine est composé de trois laveurs du type venturi et deux colonnes de lavage à garnissage (la première avec du KMnO_4 et la deuxième avec de la soude), comme décrit dans la *Figure II.7*. Ce procédé conduit à rejeter un effluent chaud (60°C), saturé en

CHAPITRE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Choix des conditions opératoires

humidité (humidité relative égale à $\sim 100\%$) et à pression atmosphérique (le système fonctionne en mode extraction). Le temps de séjour du gaz dans le système complet (sortie du réacteur de fabrication de superphosphate jusqu'à la sortie de la cheminée) est estimé entre 30 et 40 s, selon les informations fournies par le partenaire industriel., alors que celui dans la cheminée est estimé à 2 s.

Tableau II.7- Conditions de la cheminée de l'usine de Tonnay-Charente (France).

Composition chimique (composés cibles)	Concentration (ppmv)
H ₂ S	0,01
AA	0,03
PA	0,004
BA	0,01
MES	0,04
DMDS	0,12
Température (°C)	60
Pression (atm)	1
Humidité relative	$\sim 100\%$
Hauteur (m)	30
Vitesse moyenne (m s ⁻¹)	16
Temps de séjour (s)	~ 2

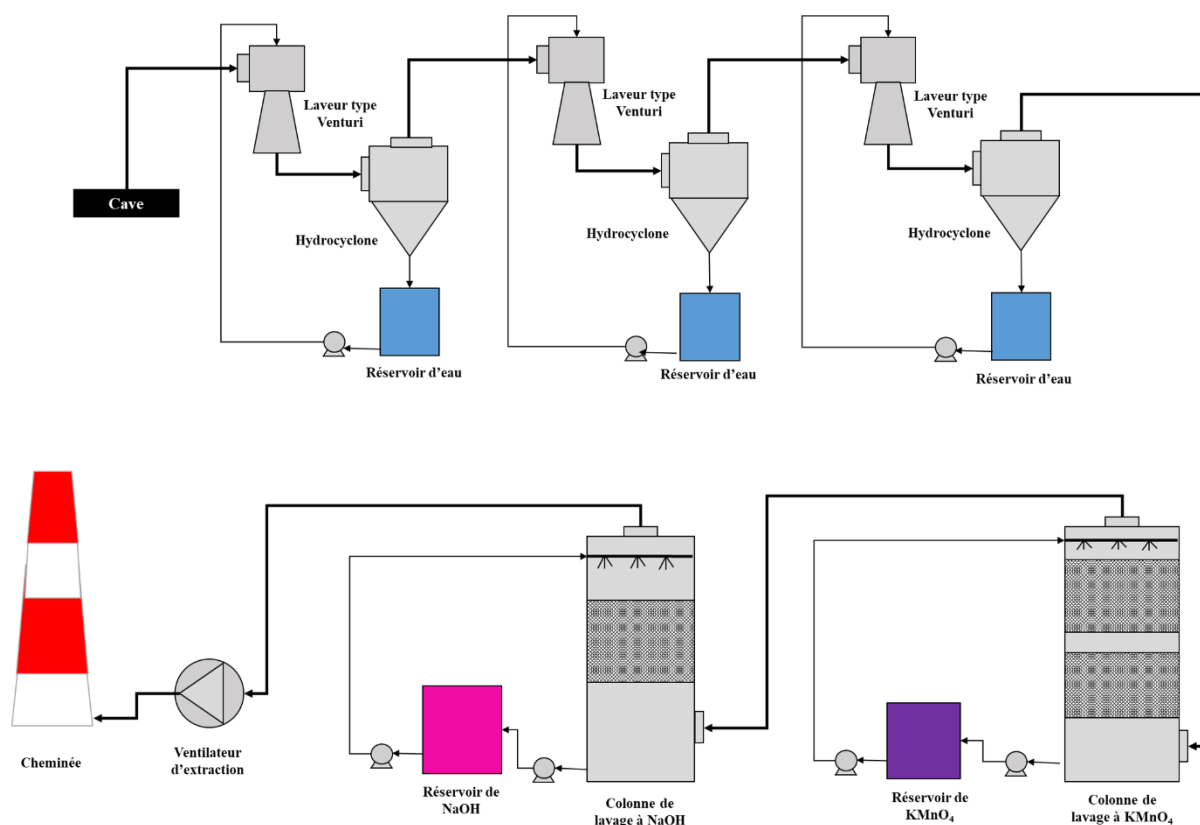


Figure II.7- Système de traitement d'effluent gazeux implémenté dans l'usine de Tonnay-Charente (Groupe Roullier).

II.2.2.2 Conditions opératoires du pilote expérimental

En raison de l'utilisation d'un réacteur à volume constant, la variation du temps de séjour a été réalisée grâce à la variation du débit de gaz dans le système. La gamme de temps de séjour a été choisie pour que ceux-ci soient équivalents à ceux rencontrés dans les conditions industrielles : 2 s à la cheminée et 60 s dans la totalité du système de traitement. En connaissant la gamme de temps de séjour, la gamme de débit de gaz dans le réacteur ($Q_{\text{réacteur}}$) a été par conséquent fixée entre 0,2 et 7 NL min⁻¹.

Les débits de DMOzone (Q_{DMOzone}) et de DMSoufrés ($Q_{\text{DMSoufrés}}$) ont été choisis pour qu'ils soient les plus faibles possibles et par conséquent que le débit d'air diluant, Q_{DMair} (équivalent à la somme des débits de DMairsec + DMairhumide) soit le plus important possible. La ligne d'air diluant étant la seule responsable de la fourniture de vapeur d'eau au système, plus les débits des polluants sont faibles, plus les conditions de fonctionnement du réacteur sont proches de celles de l'air diluant (qui sont, à leurs tours, contrôlées par le système d'humidification). Également, plus le Q_{DMOzone} est petit, plus est important le facteur de dilution $Q_{\text{DMOzone}}/Q_{\text{réacteur}}$, s'approchant des conditions appliquées à l'usine de Rio Grande.

L'humidité de l'air diluant est calculée par trois propriétés psychrométriques : température de rosée (T_{dp}), humidité relative (HR) et concentration de vapeur d'eau ($[\text{H}_2\text{O}]$ en ppmv). En connaissant la température (T_{air} en °C) et la pression (P_{air} en Pa) de la ligne d'air, les deux autres propriétés psychrométriques peuvent être calculées, comme décrit par les *Équation II.1*, *Équation II.2* et *Équation II.3* (Castaing-Lasvignottes, 2003) :

$$P_{\text{vapeur}}(\text{Pa}) = P_{\text{air}}(\text{Pa}) \times [\text{H}_2\text{O}](\text{ppmv}) \times 10^{-6} \quad (\text{II.1})$$

$$\text{HR} (\%) = \left[\frac{P_{\text{vapeur}}}{P_{\text{saturation}}} \right] = \frac{P_{\text{vapeur}}(\text{Pa})}{\left[10^{\left[\frac{7,625 \times T_{\text{air}}(^{\circ}\text{C})}{241 + T_{\text{air}}(^{\circ}\text{C})} + 2,7877 \right]} \right]} \quad (\text{II.2})$$

$$T_{\text{dp}} (^{\circ}\text{C}) \big|_{(P_{\text{vapeur}}=P_{\text{saturation}})} = -272,7 \frac{\log_{10}[P_{\text{saturation}}(\text{Pa})] - 2,7877}{\log_{10}[P_{\text{saturation}}(\text{Pa})] - 2,7877 - 9,756} \quad (\text{II.3})$$

Le *Tableau II.8* présente l'ensemble des conditions expérimentales pour le pilote. Il est divisé en paramètres-procédé (t_{RES} ; $[\text{O}_3]_{\text{IN}}$, [composés odorants]_{IN}, $[\text{H}_2\text{O}]$ et $T_{\text{réaction}}$), à partir desquels les paramètres-consignes (Q_{DMair} , Q_{DMOzone} , $Q_{\text{DMSoufrés}}$, débit du pousse-seringue – Q_{PS} , T_{dp} de l'air diluant et température du système d'humidification – $T_{\text{boîte}}$) sont calculés. Le contrôle et l'enregistrement des conditions opératoires du procédé par le système automatique sont effectués à partir des paramètres-consignes.

Q_{PS} est calculé, selon l'*Équation II.4*, à partir des consignes de concentrations des aldéhydes, en appliquant le bilan de matière du système en considérant que toute la quantité des aldéhydes

provient du débit du pousse-seringue. La même logique est appliquée pour le calcul des consignes $Q_{\text{DMsulfurés}}$ et Q_{DMozone} conformément à l'Équation II.5, à partir des valeurs de concentrations de H_2S , MES, DMDS et O_3 désirées. L'incertitude sur la mesure du débit n'est pas calculée de façon similaire pour toute la gamme de débit. Elle est plus importante au début de la gamme ($< 20\%$ de la valeur maximale de la gamme), où l'incertitude est calculée à $0,18\%$ de la valeur maximale de la gamme, tandis que pour un débit $> 20\%$ de la valeur maximale de la gamme, l'incertitude calculée est égale à $0,9\%$ de la valeur mesurée, selon les informations fournies par le fabricant pour le modèle installé dans le pilote expérimental (Brooks Instruments). Par conséquent, pour les faibles valeurs de débit, l'incertitude relative est plus importante, ce qui impacte l'incertitude sur les valeurs de concentrations des composés à l'entrée du réacteur.

Les limites de quantification du dispositif analytique imposent de générer des concentrations en composés odorants supérieures à celles retrouvées dans la cheminée de Tonnay-Charente. Toutefois, le rapport entre les composés odorants a pu être reproduit de manière identique dans le pilote de laboratoire et dans l'usine.

$$Q_{\text{PS}} (\mu\text{L h}^{-1}) = \frac{[\text{aldéhyde}]_{\text{IN}}^{\text{consigne}} (\text{ppmv}) \times 10^{-6} \times Q_{\text{réacteur}} (\text{L h}^{-1}) \times \text{MM}_{\text{aldéhyde}} \times 10^3}{V_{\text{molaire}} (\text{L mol}^{-1})_{\text{réacteur}} \cdot \rho_{\text{aldéhyde}} (\text{g mL}^{-1})} \quad (\text{II.4})$$

$$Q_{\text{DMsulfurés/DMozone}} (\text{NmL min}^{-1}) = \frac{[i]_{\text{IN}}^{\text{consigne}} (\text{ppmv}) \times Q_{\text{réacteur}} (\text{NmL min}^{-1})}{[i]_{\text{bouteille/ozonneur}} (\text{ppmv})} \quad (\text{II.5})$$

CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES

Choix des conditions opératoires

Tableau II.8- Domaine expérimental applicable au pilote d'ozonation.

Paramètres-procédé		Paramètres-consigne						Paramètres-procédé											
t _{RES} (s)	Q _{réacteur} (NL min ⁻¹)	Q _{DMsoulfrés} (NmL min ⁻¹)	Q _{PS} (μL h ⁻¹)		Q _{DMozone} (NmL min ⁻¹)	T _{dp} (°C)	T _{boite} (°C)	[H ₂ S] _{IN} (ppmv)		[MES] _{IN} (ppmv)	[DMDS] _{IN} (ppmv)	[PA] _{IN} (ppmv)		[BA] _{IN} (ppmv)		[O ₃] _{IN} (ppmv)		T _{réacteur} (°C)	[H ₂ O]
			250 μL	10 mL				B1	B2	B2	B2	250 μL	10 mL	250 μL	10 mL	Air sec	O ₂		
2	7.0	4 ^a – 112	5E-2 – 5E4 ^b	2E0 – 2E6 ^b	9 ^a – 250	-40 – 50	20 – 80	0.06 – 1.6	0.05 – 1.3	0.2 – 5	0.5 - 13	0.03 – 7780 ^c	1 - 7780 ^c	0.03 - 6225 ^c	1 - 6225 ^c	0.5 – 143	1 – 379	20 – 100	100 – 150000 ^e
4	3.5							0.1 – 3.2	0.1 – 2.6	0.3 – 10	0.9 - 26	0.07 - 7780 ^c	3 - 7780 ^c	0.05 - 6225 ^c	2 - 6225 ^c	0.9 – 286	2 – 758	20 – 40 ^d	
8	1.7							0.2 – 6.4	0.2 – 5.1	0.7 – 19	1.8 - 51	0.1 - 7780 ^c	5 - 7780 ^c	0.1 - 6225 ^c	4 - 6225 ^c	1.9 – 572	3.9 – 1517	20 ^d	
16	0.9							0.5 – 12.8	0.4 – 10	1.4 – 38	3.7 - 103	0.3 - 7780 ^c	11 - 7780 ^c	0.2 - 6225 ^c	9 - 6225 ^c	3.8 – 1145	7.8 – 3033	20 ^d	
32	0.4							0.9 – 25.6	0.7 – 21	2.7 – 77	7.3 - 205	0.5 - 7780 ^c	21 - 7780 ^c	0.4 - 6225 ^c	17 - 6225 ^c	7.6 – 2290	16 – 6067	20 ^d	
60	0.2							1.7 – 48.1	1.4 – 38	5.2 – 144	14 - 385	1 - 7780 ^c	40 - 7780 ^c	0.8 - 6225 ^c	32 - 6225 ^c	14 – 4293	29 – 11375	20 ^d	

a. Condition avec 25 % d'incertitude relative.

b. limites fournies par le fabricant (Harvard Apparatus).

c. La concentration maximale dépend du volume de la seringue et du débit de l'air diluant. Quand le QPS est trop élevé, le débit d'air peut ne pas suffire et une partie de l'aldéhyde reste sous forme liquide. Basé sur des tests expérimentaux, le rapport Q_{PS} (μL h⁻¹)/Q_{air} (NL min⁻¹) ne peut pas dépasser 1500.

d. Limitations dues à perte de chaleur.

e. L'humidité réalisable dépend de la température de l'air. À T_{air} = 20 °C, l'humidité maximale réalisable est à [H₂O] = 20000 ppmv (RH = 80%). Avec l'augmentation de T_{air}, les faibles valeurs d'humidité ne sont pas praticables (sauf la condition à sec). T_{air} = 60 °C, [H₂O]_{minimale} = 20000 ppmv (équivalent à RH = 10%).

II.3 Plan d'expériences

Quand l'influence de plusieurs paramètres dans un procédé est étudiée, l'application d'un plan d'expériences est une solution très intéressante. Les plans d'expériences sont fondés sur deux approches principales : la recherche de l'importance des facteurs (*factor screening*) et la modélisation mathématique du procédé étudié (Goupy, 2006). À partir du choix de la variable-réponse (*i.e.* la grandeur d'intérêt, comme le taux d'abattement des composés odorants), des facteurs (*i.e.* paramètres du procédé à étudier) et leurs domaines respectifs (*i.e.* la gamme de conditions opératoires), une corrélation mathématique qui décrit la variable-réponse par les facteurs est obtenue (Leardi, 2009).

Tandis que le mode traditionnel propose la variation d'une seule variable en gardant les autres variables constantes, les méthodes basées sur les plans d'expériences changent plusieurs variables simultanément (Callao, 2014), ce qui présente plusieurs avantages tels que : (i) l'évaluation des paramètres les plus impactants, (ii) l'identification d'une influence positive ou négative des paramètres (iii) l'identification d'une potentielle interaction entre les paramètres, (iv) l'optimisation du procédé et (v) la nécessité d'un nombre plus faible d'expériences, en comparaison avec la méthode traditionnelle (Leardi, 2009). Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques proposées par la méthodologie du plan d'expériences choisi, lesquelles indiquent les conditions opératoires pour chaque expérience et le nombre d'expériences nécessaires. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas, en proposant des corrélations mathématiques linéaires ou de deuxième ordre, en considérant l'interaction entre deux ou plusieurs facteurs (Goupy, 2006). Le *Tableau II.9* présente les plans d'expériences les plus utilisés avec leurs avantages et inconvénients respectifs.

La construction et l'analyse des plans d'expériences sont souvent associées à des logiciels, tels que JMP®, Minitab®, Statistica®, Statgraphics®, entre autres. En plus du calcul des conditions opératoires selon la méthodologie proposée par le plan, ces logiciels sont aussi utilisés pour obtenir les coefficients attribués aux facteurs, calculer des réponses dans tout le domaine d'étude et pour effectuer les analyses de variance (comme ANOVA), afin d'obtenir les coefficients statistiques d'interprétation des résultats expérimentaux, tels que P-value, F-test et R^2 (Krishnaiah and Shahabudeen, 2012).

Tableau II.9- Exemples des plans d'expériences avec leurs avantages et inconvénients (Callao, 2014).

Plan d'expériences	Avantages	Inconvénients	Utilisé pour
Factoriel complet à 2 niveaux	Toutes les combinaisons entre les différents niveaux de facteurs sont expérimentées.	Nombre d'expériences en croissance exponentielle avec le nombre de facteurs ; les expériences sont effectuées à l'extrême du domaine.	Effets principaux et effets d'interaction ; modèles de première ordre avec interactions.
Factoriel fractionnaire à 2 niveaux	Possibilité de sélectionner le nombre d'expériences en fonction du fractionnement ; des expériences peuvent être ajoutées dans une deuxième étape pour obtenir un plan factoriel complet.	Confusion sur l'effet de certaines interactions ; les expériences sont effectuées à l'extrême du domaine.	Effets principaux et effets d'interaction ; modèles de première ordre avec interactions.
Orthogonal	Le coût expérimental est très favorable par rapport au nombre de facteurs et de niveaux considérés ; différents nombres de niveaux peuvent être choisis pour les facteurs.	L'ordre d'importance des facteurs n'est pas obtenu.	Les meilleures valeurs des facteurs sélectionnés.
Plackett-Burman	Coût expérimental favorable par rapport au nombre de facteurs.	Les potentielles interactions ne peuvent être évaluées.	Principaux effets ; modèles de première ordre sans interactions.
Composite	Il est construit séquentiellement, selon les besoins.	Les expériences sont effectuées à l'extrême du domaine.	Modèles de deuxième ordre avec interactions.
Box-Behken	Les conditions extrêmes du domaine sont évitées ; Coût expérimental inférieur à celui du plan composite pour deux ou trois facteurs.	Il n'est pas construit de manière séquentielle.	Modèles de deuxième ordre avec interactions.
Doehlert	Coût expérimental inférieur à Box-Behken et plan composite pour nombre de facteurs plus important.	La variance des valeurs prédites n'est pas uniforme sur le domaine expérimental.	Modèles de deuxième ordre avec interactions.

Le plan de Doehlert a été choisi dans ce travail car il s'agit de l'un des plus efficaces, avec le moins d'expérimentations nécessaires et le plus facilement adaptable à une modification du domaine expérimental. En plus, il décrit un comportement non-linéaire en raison du modèle mathématique de deuxième ordre et il peut être utilisé pour optimiser le système (Ferreira et al., 2004). Plusieurs exemples de son application sont trouvés dans la littérature couvrant divers domaines, tels que l'évaluation de procédé de photo-oxydation (Graça et al., 2017), de procédé thermochimique de traitement des boues d'épuration (Abelleira et al., 2012) et la préparation de charbon actif utilisé dans le traitement de l'eau (Baçaoui et al., 2002). La méthodologie proposée par le plan de Doehlert est décrite en détails dans *l'Article 4*.

CHAPITRE III.

ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES

Ce troisième chapitre est consacré au développement de la partie analytique intrinsèquement liée à l'évaluation du procédé d'ozonation décrit dans le Chapitre IV. Il est subdivisé en trois parties, chacune focalisée sur l'analyse d'un composé/famille de composés. La première partie décrit la quantification de l'ozone par SIFT/MS. La deuxième est centrée sur l'analyse des aldéhydes au moyen de deux techniques : GC/FID et SIFT/MS et sur la comparaison des résultats. Enfin, la troisième traite de la quantification de composés soufrés par SIFT/MS, en particulier de celle de H_2S . Ce dernier a fait l'objet d'une étude plus approfondie en raison de sa réactivité particulière en présence d'humidité. Chaque partie s'appuie sur une publication soumise en 2019 dans une revue internationale

CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES.....	115
III.1 Analyse de l’ozone par SIFT/MS	115
III.1.1 Présentation du travail.....	115
III.1.2 Article 1	118
III.2 Analyse des aldéhydes par GC/FID et SIFT/MS	133
III.2.1 Présentation du travail.....	133
III.2.2 Article 2.....	139
III.3 Analyse des composés soufrés par SIFT/MS.....	164
III.3.1 Analyse de H ₂ S.....	164
III.3.1.1 Présentation du travail.....	164
III.3.1.2 Article 3.....	165
III.3.2 Analyse de MES et de DMDS.....	180
III.4 Conclusion	183

CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES

III.1 Analyse de l'ozone par SIFT/MS

III.1.1 Présentation du travail

L'ozone a été analysé au moyen de deux appareils analytiques : un analyseur par absorption UV et un dispositif SIFT/MS (page 102). L'analyseur UV a été conçu et étalonné pour étudier des concentrations variant de quelques dizaines de ppmv à 25000 ppmv. Un calcul d'incertitudes de mesure de la concentration d'ozone a été réalisé à partir de la méthode de propagation des incertitudes, en prenant en compte notamment la précision instrumentale (fournie par le fabricant- BMT MESSTECHNIK GMBH) soit la somme de 0,4% de la valeur de concentration mesurée plus 0,1% de la valeur maximale de la gamme d'étalonnage de l'analyseur.

L'incertitude relative a ainsi été estimée à $\pm 25\%$ pour une concentration de 100 ppmv et inférieure à 1% pour des concentrations supérieures à 4000 ppmv. Elle s'avère élevée pour les concentrations de bas de gamme qui correspondent à la gamme d'intérêt pour les expériences d'ozonation des composés odorants. D'autre part, la présence d'humidité dans l'atmosphère étudiée peut être source d'interférences et conduire à une diminution des performances analytiques de l'analyseur UV pour les concentrations d'ozone allant jusqu'à 100 ppmv pour notre modèle d'analyseur.

Dans ce contexte, la mise au point d'une méthode de quantification de l'ozone par SIFT/MS a dû être développée. Ce travail a pu être mené à partir de la source d'ions utilisée en mode négatif, technologie récemment introduite dans le SIFT/MS. Ainsi, à ce jour, il existe peu d'études relatives à l'utilisation d'ions précurseurs négatifs pour la quantification des composés gazeux, en particulier pour l'ozone. L'étalonnage du SIFT vis-à-vis de l'ozone a fait l'objet d'un article intitulé « *Ozone quantification by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry: influence of humidity and manufacturing gas of ozone generator* », soumis le 23/07/2019 pour publication au journal *Analytical Chemistry*.

L'objectif des travaux présentés dans cet article est, dans un premier temps, de fournir de grandeurs nécessaires à la quantification de l'ozone par SIFT/MS : les ions produits caractéristiques de la réaction d'ionisation de l'ozone par les ions précurseurs et les constantes cinétiques. Deux ions précurseurs ont été plus particulièrement investigués (NO_2^- et O_2^-) en raison de la linéarité de la réponse caractéristique de chacun d'entre eux. Ce domaine de

linéarité est dépendant de la constante cinétique et des conditions appliquées au tube d'écoulement (température, pression et débit d'échantillonnage). Ainsi, plus le débit d'échantillonnage est faible, plus la concentration du composé dans le tube d'écoulement est faible et plus le domaine de linéarité est observé pour des concentrations importantes. Le choix de l'ion précurseur pour le dosage de l'ozone est fonction du niveau de concentration d'ozone. Pour les conditions appliquées au SIFT/MS, l'ordre suivant est préconisé pour des concentrations croissantes en ozone : $\text{HO}^- < \text{O}^- < \text{O}_2^- < \text{NO}_2^-$.

Dans un deuxième temps, l'effet de l'humidité a été étudié pour des conditions les plus proches possibles de celles rencontrées en industrie (saturation à $T_{\text{air}} = 60^\circ\text{C}$). Il s'avère que la quantification de l'ozone à partir des deux ions précurseurs n'est pas affectée par la présence de l'eau dans l'échantillon gazeux.

Dans un troisième temps, nous avons testé l'impact du mode de fonctionnement de l'ozoneur. En effet, ce dernier peut être mis en œuvre à partir de deux types d'alimentation : soit de l'oxygène pur, soit de l'air sec. Ce dernier est plus avantageux en raison de son coût moindre. En revanche, sa teneur en oxygène n'étant que de 21% d'oxygène, la concentration d'ozone générée est plus faible (montré dans la *Figure II.4*). L'introduction d'azote dans l'ozoneur peut également conduire à la génération d'oxydes d'azote (Kogelschatz and Baessler, 1987; Pekárek, 2003).

Ce phénomène a été confirmé par l'apparition de pics assez intenses dans les spectres des ions précurseurs positifs (H_3O^+ , NO^+ et O_2^+) de la matrice gazeuse contenant de l'ozone (*Figure III.1*). Ces pics sont très probablement associés à la présence des oxydes d'azote puisque, pour une même concentration d'ozone générée à partir d'oxygène pur, ils n'apparaissent pas sur le spectre de masse. En comparant avec la base des données LabSyft® (intégrant les données de (Španěl and Smith, 2000)), le pic détecté dans le spectre de O_2^+ à $m/z = 46$ (*Figure III.1C*) a pu être identifié comme étant NO_2^+ , ce qui représente l'ion caractéristique du NO_2 . Pour les pics à $m/z = 46$ et 64 sur le spectre de H_3O^+ (*Figure III.1A*) et $m/z = 46$ sur le spectre de NO^+ (*Figure III.1B*) aucune équivalence a été proposée par le logiciel LabSyft®, n'étant pas possible donc leurs identifications.

Concernant les ions précurseurs négatifs, NO_2^- et O_2^- , la présence d'oxydes d'azote a interféré dans la quantification de l'ozone. Pour le spectre de l'ion NO_2^- , les oxydes d'azote sont aussi ionisés par NO_2^- en formant NO_3^- détecté comme interférence à $m/z = 62$. Cela conduit à une surestimation des concentrations en ozone en présence des contaminants azotés. La quantification *via* l'ion précurseur O_2^- a été moins affectée par les contaminants, nécessitant

seulement l'addition de l'ion produit NO_3^- ($m/z = 62$) comme chimie secondaire de l'ion O_3^- . En revanche, son domaine de linéarité est limité à 50 ppmv d'ozone.

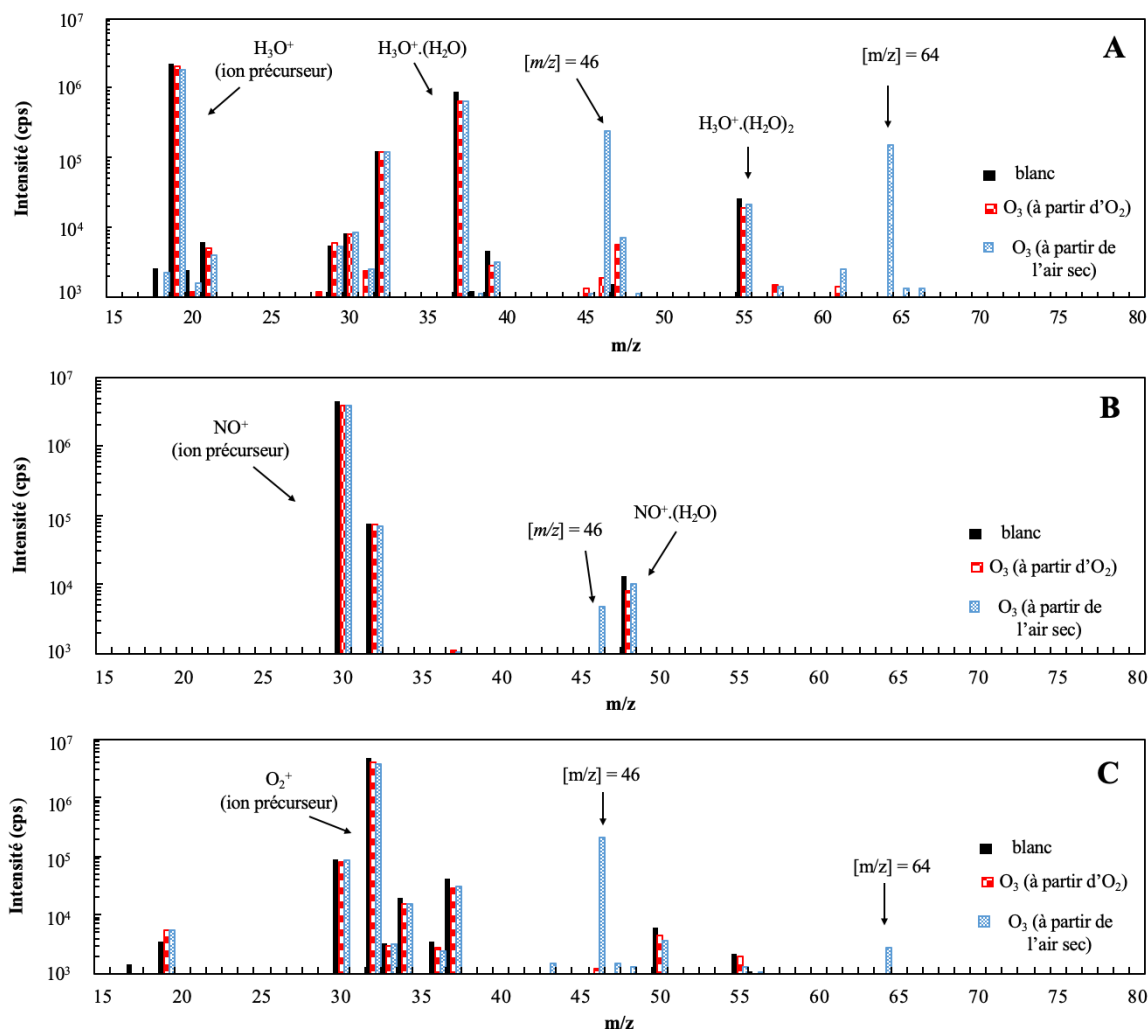


Figure III.1- Spectres de masse obtenus pour un échantillon d'air sans ozone (blanc) et en présence de 75 ppmv d'ozone généré à partir d'oxygène pur et à partir d'air sec pour différents ions précurseurs (A) : H_3O^+ (B) : NO^+ (C) : O_2^+ .

CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES

Ozone quantification by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry: influence of humidity and manufacturing gas of ozone generator (Analytical Chemistry)

III.1.2 Article 1

Ozone quantification by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry: influence of humidity and manufacturing gas of ozone generator

Leticia Vitola Pasetto^{†,‡}, Romain Richard[†], Jean-Stéphane Pic[¶], Marie-Hélène Manero[†], Frédéric Violleau[‡], Valérie Simon^{‡,*}

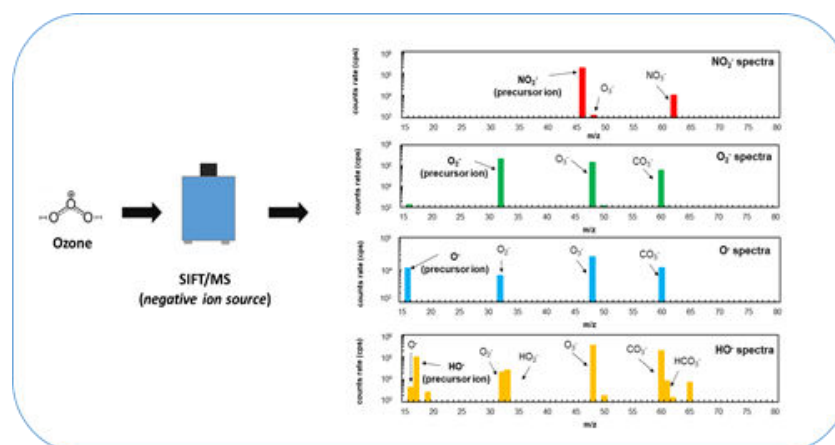
[†]Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France.

[‡]Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, LCA, Université de Toulouse, INRA, INPT-ENSIACET, Toulouse, France.

[¶]Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, Université de Toulouse, CNRS, INRA, INSA, Toulouse, France.

Abstract

The quantification of ozone by SIFT-MS was investigated in conditions suitable to industrial emission context (high ozone demand, dry air/oxygen as manufacturing gas of ozone generator and high humidity level beyond the saturation at room conditions). Ozone reacts with four negative precursor ions available on SIFT-MS device (NO_2^- , O_2^- , HO^- and O^-) with each precursor ion having specific domain of linearity. For high ozone concentration range, only NO_2^- and O_2^- have resulted in linear behavior (between 1 and 100 ppmv of O_3 for NO_2^- and 1 and 50 ppmv of O_3 for O_2^-). No water interference was identified during ozone measurements by SIFT-MS using NO_2^- and O_2^- precursor ions, even in extreme humidity level. The presence nitrogen oxides contaminants (due to the use of dry air as manufacturing gas on ozone generator) has affected the ozone quantification by SIFT-MS. It is even more critical for NO_2^- precursor ions, which rate constant has varied as function of NO_2 concentration. O_2^- precursor ion has successfully measured ozone in presence of nitrogen oxides, however the secondary chemistry must be taken into account.



* Corresponding Author: valerie.simon@ensiacet.fr. Tel. +33 5 34 32 35 52.

Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, 4 Allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France.

Introduction

Besides its crucial role in controlling the UV radiation in the upper atmosphere, ozone (O₃) is an important primary oxidant employed in chemical treatment process. Due to its high oxidation potential, ozone has been worldwide applied in water treatment for disinfection and color, taste, odor and micro-pollutants removal in drinking water¹. It is also applied in advanced oxidation process (AOP) to treat emerging pollutants in wastewater treatments^{2,3}. Furthermore, some studies have revealed that ozonation can remove volatile organic compounds (VOCs) from gaseous effluent⁴ and is able to reduce the odor intensity by removing specific components⁵.

In this chemical treatment context, ozone is usually generated in gas phase by plasma/corona discharge (when air or oxygen flow pass through two electrodes under high voltage) or by UV lamps (at wavelengths less than 200 nm)⁶⁻⁸. As higher ozone concentrations are produced by plasma discharge, this technique is frequently applied to studies in industrial conditions^{2,5,9,10}. However, when air is fed into the ozone generator (corona discharge), the presence of contaminants such as nitrogen oxides has been identified^{11,12}.

Ozone is commonly analyzed by UV analyzer (at wavelength of 254 nm), by iodometric or by indigo colorimetric^{6,9,13}. In parallel to these traditional analytical methods, some few studies have investigated the measurements of ozone concentration by mass spectrometry-based techniques, such as selected ion flow tube (SIFT-MS)¹¹ and ion trap¹⁴.

Particularly in industrial context, SIFT-MS has emerged as an interesting technique since it is able to analyze in real-time a wide variety of compounds at trace levels in gas phase through ionization reaction with H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺¹⁵⁻¹⁷. In recent years, five negative ions (NO₂⁻, NO₃⁻, O₂⁻, HO⁻ and O⁻) were integrated in the range of precursor ions available for analysis of samples, making possible to enlarge the list of compounds analyzed by SIFT-MS¹⁸ - adding among them ozone, which can only react with negative precursor ions since its proton affinity is smaller than water (625.5 kJ mol⁻¹ vs 691 kJ mol⁻¹)¹⁹. The quantification of neutral compounds by SIFT-MS is based on soft ionization reaction with precursor ions, carried out in a region with fixed conditions (temperature, pressure and reaction time)^{15,20}. According to Williams *et al*¹¹, ozone reacts with four negative precursor ions available on SIFT-MS device (NO₂⁻, O₂⁻, HO⁻ and O⁻), being only unreactive to NO₃⁻. The ionization of O₃ usually proceeds *via* charge and O atom transfer, as shown in *Equation 1* for NO₂⁻, *Equation 2* for O₂⁻, *Equation 3* for HO⁻ and *Equation 4* for O⁻.



CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES
Ozone quantification by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry: influence of humidity and manufacturing gas of ozone generator (Analytical Chemistry)



Previous studies in 1970s and 1980s have investigated the reaction between ozone and negative ions applying different experimental techniques (such as afterglow^{21,22} and ion beam methods²³). Dotan *et al*²² have studied the reaction between O_3 and OH^- and have reported the conversion of O_3^- ion to CO_3^- and O_2 in presence of CO_2 (with a rate constant of $5.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). In addition to the rate constant of O_2^- ion and ozone, Fahey *et al*²¹ have also reported the cluster formations in presence of humidity, with a considerable fast charge and the water molecule transfer of $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_{n=1,2,3,4}$ to O_3 ($10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cluster formations in SIFT-MS happens *via* sequential three-body association, in which the molecule of the carrier gas acts as stabilizing-agent²⁴. The nature of the carrier in the reaction chamber (flow tube) may influence the cluster formation and therefore, modify its related rate coefficients.

The objective of this work was to deeper investigate the quantification of ozone by SIFT-MS in the context of industrial gas emission. Industrial gaseous effluent are usually a mixture of several compounds, often presenting high humidity level, in which ozone-based treatment systems apply quite high ozone concentrations (around hundreds of ppmv). The determination of the rate coefficient was one of the focus of this study since the SIFT-MS device was employed under different operating conditions than those reported in the literature¹¹: a higher temperature of the flow tube and a different carrier gas (nitrogen). Moreover, the present study investigated the impact of the humidity and the effect of the nature of the manufacturing gas (oxygen or dry air for ozone generator) on ozone quantification by SIFT-MS.

Material and Methods

Ozone and humid air generation

Ozone was generated by a plasma discharge ozone generator (HTU500 AZCO Industries Limited, Canada) fed by oxygen (99.999%, Linde Gas, France) and by dry air (dew point equal to -40°C at 101.3 kPa), which was produced by air compressor (ZR55, oil-free air ISO 8573-1 class 0, Atlas Copco France) integrated to air filter (Olympian Plus, Norgren, UK). Ozone concentration could vary from 370 ppmv to 4000 ppmv with dry air and from 760 ppmv to 4800 ppmv with oxygen, according to gas flow and generator power regulator. Ozone concentrations

CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES
Ozone quantification by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry: influence of humidity and manufacturing gas of ozone generator (Analytical Chemistry)

were measured directly after its production by an UV analyzer (BMT 964, BMT MESSTECHNIK GMBH, Germany). The calibration was performed between 1 ppmv and 100 ppmv (with 6 levels) from the dilution of ozone-air or ozone-oxygen stream into an air stream, which gas flows were controlled by mass flowmeters (SLA 5850S-B Brooks Instruments, USA).

A humidification system (Serv'Instrumentation, France) was employed to generate calibrated humidity levels from 100 ppmv of H₂O (dry air, dew point equal to -40 °C at 101.3 kPa) until 40000 ppmv of H₂O (dew point equal to 29 °C at 101.3 kPa), with 5 levels. Since the range from 20000 to 40000 ppmv of H₂O was higher than the saturation at room conditions (20 °C and 101.3 kPa), the system was heated until 40 °C by heated circulating oil bath (Model 1160S, VWR, USA), composed of a stainless steel smooth-coil immersed in a synthetic thermoliquid (Ultra 350, Lauda, Germany) installed at the air line after the humidification system. The gas line between the mixture point and the SIFT-MS was isolated and heated using a heated cable (FGR-100, Omegalux, France) to prevent condensation. The estimated residence time of gas in the system (between the mixture point and SIFT-MS device) was around 2 s

SIFT-MS analysis

The SIFT-MS device applied in this study (Voice 200*ultra*, Syft Technologies Ltd, New Zealand) produced the negative precursor ions by microwave discharge using wet condition for HO⁻ and O₂⁻ and using dry condition for NO₂⁻ and O⁻. Only one precursor ion was selected at a time by a first quadrupole mass filter and was then injected to the reaction chamber (flow tube) by a nitrogen flow (180 NmL min⁻¹) as carrier gas, whereas the sample was introduced by a calibrated capillary at 20 NmL min⁻¹. In the flow tube (kept at 119 °C and 0.07 kPa), the analyte (neutral compound) reacted with a selected precursor ion and generated product ions with specific mass-to-charge ratios (m/z) that were quantified by a second quadrupole mass spectrometer, calculating a count rate per second (signal intensity in cps)^{11,15}.

The analyte concentration in the flow tube ($[A]_{ft}$ in molecule cm⁻³) was calculated by *Equation 5*, which depends on the rate coefficient (k in cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) of the reaction between the neutral compound and the precursor ion, on the ratio between the precursor ion count rate at time equal to 0 ($[I_0]$ in cps) and at time t ($[I]$ in cps) and the reaction time in the flow tube (t in s) (considered equal to 5 ms for the Syft model used in this study). In case of mono-constituent and $m/z < 100$, the product ion count rate ($[P]$) can be expressed as the difference between $[I_0]$ and $[I]$. Rewriting *Equation 5* in function of $[P]$, we obtained *Equation 6*.

CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES
Ozone quantification by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry: influence of humidity and manufacturing gas of ozone generator (Analytical Chemistry)

$$\ln\left(\frac{[I_0]}{[I]}\right) = k[A]_{ft}t \quad (5)$$

$$\frac{[P]}{[I]} = \frac{1 - e^{-k[A]_{ft}t}}{e^{-k[A]_{ft}t}} \quad (6)$$

A critical point on applying SIFT-MS analysis is the condition of linear correlation between $[P]$ and $[A]_{ft}$. However, it is only valid for low concentration of analyte, and hence, precursor ion is only slightly consumed¹⁵. This linear correlation between $[P]/[I]$ and $[A]_{ft}$ was obtained rearranging the Equation 6 to Equation 8, when the limit of $k[A]_{ft}t$ approaching zero was considered in the exponential expression (Equation 7), neglecting the differential diffusion between precursor and product ions.

$$\lim_{k[A]_{ft}t \rightarrow 0} \frac{(1 - e^{-k[A]_{ft}t})}{e^{-k[A]_{ft}t}} = k[A]_{ft}t \quad (7)$$

$$\frac{[P]}{[I]} = k[A]_{ft}t \quad (8)$$

From Figure 1, it is clear that the linear correlation between $[P]$ and $[A]_{ft}$ is only valid for $[P]/[I] < 1$.

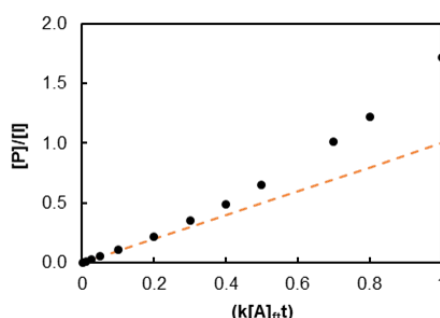


Figure 1. Comparison between the linear Equation 8 (dotted line) and the exponential correlation Equation 6 (●).

Knowing the $[A]_{ft}$ and the operating conditions of the flow tube, analyte concentration at the sample ($[A]_{\text{sample}}$ in ppmv) could be calculated by Equation 9, where T_{ft} (K) is the flow tube temperature, P_{ft} (kPa) is the flow tube pressure, φ_s is the sample flow (NmL min⁻¹), φ_c is carrier gas flow (NmL min⁻¹) and k_b the Boltzmann constant (equivalent to the ratio of the ideal gas constant by the Avogadro number, *i.e.* 1.4×10^{-20} kPa cm³ molecule⁻¹ K⁻¹).

$$[A]_{\text{sample}} = [A]_{ft} \frac{T_{ft} k_b 10^6 (\varphi_s + \varphi_c)}{P_{ft} \varphi_s} \quad (9)$$

In the same way that analyte concentration was calculated by *Equation 5*, the rate coefficient could also be obtained. It represents the slope of the linear correlation of $\ln([P]+[I])/[I]$ vs $[A]_{fit}$, if the $[A]_{sample}$ and, consequently, $[A]_{fit}$ are known. In the case when more than one product ion is generated, the branching ratio of each product ion was also obtained from *Equation 5*. When all product ion counts rate were summed in $[P]$, a global rate coefficient was obtained. Whereas, when only the counts rate of one of product ion was considered to calculate $[P]$, a partial rate coefficient was acquired. The ratio between the partial and the global rate coefficient represents the branching ratio of the specific product ion.

Limit of detection (LOD) in SIFT-MS analysis was calculated considering the confidence level equal to three standard deviations above background whereas limit of quantification (LOQ) is the lowest concentration that can be measured with a precision of $\pm 20\%$ ^{25,26}, calculated by *Equation 10* and *Equation 11*, respectively. b_{μ} represents the mean background count rate of the product ion at specific m/z ratio (cps); t_m the time of measurement (s); and s the sensitivity (cps ppbv⁻¹), which represents how many product ions (cps) at the specific m/z ratio were produced for a given concentration of analyte. In this study, b_{μ} and t_m were calculated from a blank analysis, *i.e.* without the presence of the analyte (O₃).

$$LOD_{ppbv} = \frac{3\sqrt{b_{\mu}t_m}}{s t_m} \quad (10)$$

$$LOQ_{ppbv} = \frac{25 + 5\sqrt{25 + 4 b_{\mu}t_m}}{2 s t_m} \quad (11)$$

Results and Discussion

Linearity range of negative ion precursors in function of ozone concentration

The respective spectra for each one of the four negative precursor ions reactive to ozone¹¹ are represented in *Figure 2*. They were obtained during full scan (FS) mode and individually for each precursor ion. In FS mode, the second quadrupole spectrometer scans over a mass range covering from 15 to 250 m/z , calculating a count rate for each unit of m/z . In *Figure 2*, the comparison of two different samples is shown: blank sample (only dry air was fed into SIFT-MS device) and 75 ppmv of O₃ (produced from oxygen as manufacturing gas and then diluted in air).

CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES

Ozone quantification by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry: influence of humidity and manufacturing gas of ozone generator (Analytical Chemistry)

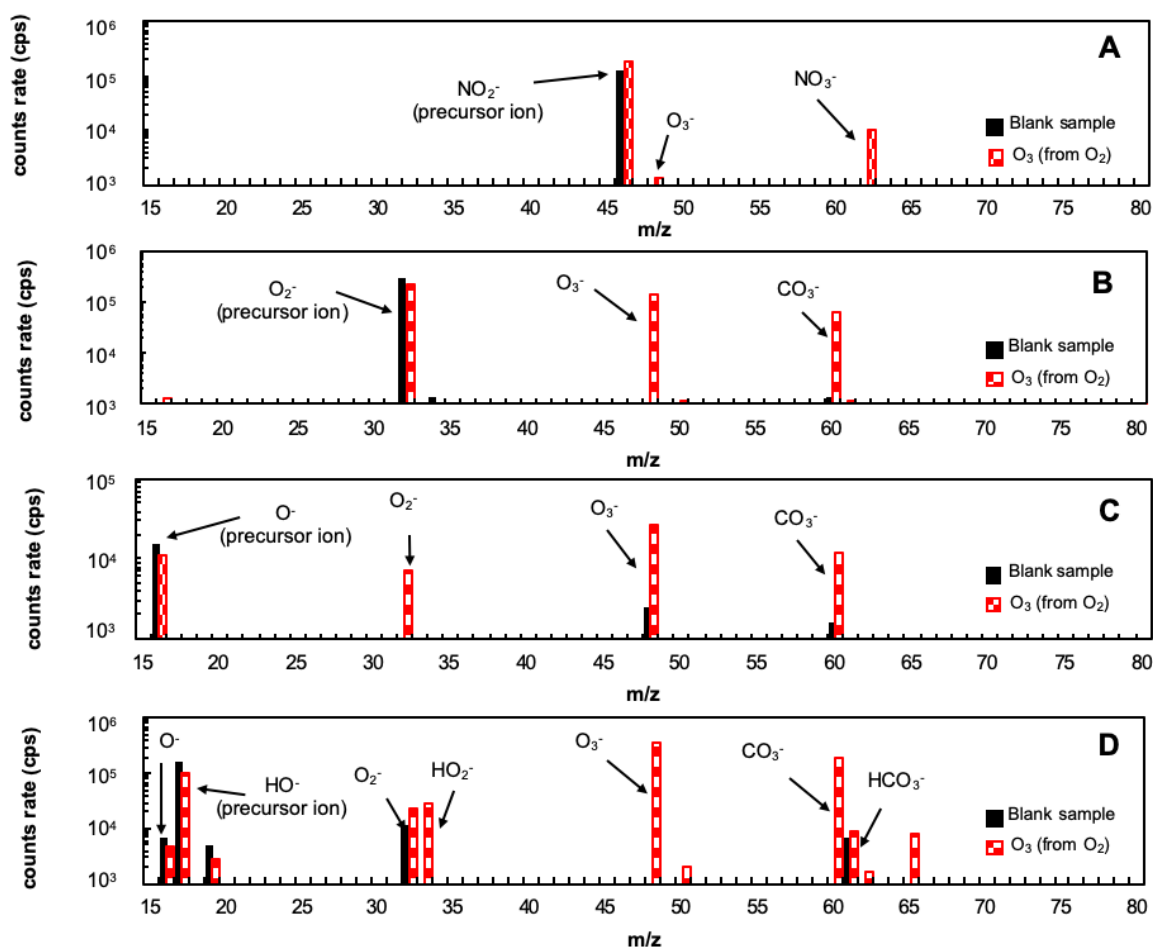


Figure 2. Comparison between a blank analysis (black solid bars) and sample containing 75 ppmv of O_3 generated by oxygen (red dashed bars). A) NO_2^- precursor ion spectra. B) O_2^- precursor ion spectra. C) O^- precursor ion spectra and D) HO^- precursor ion spectra.

In agreement with Williams *et al*¹¹, the reaction between NO_2^- precursor ion and O_3 has generated mostly NO_3^- [m/z 62] product ion, with a slight generation of O_3^- [m/z 48], through charge transfer mechanism (Figure 2A).

In case of O_2^- , O^- and HO^- precursor ions, besides the expected product ions O_3^- [m/z 48], O_2^- [m/z 32] (for O^- and HO^- precursor ions) and HO_2^- [m/z 33] (for HO^- precursor ion); CO_3^- [m/z 60] ion was also detected in Figure 2B, Figure 2C and Figure 2D. The CO_3^- generation could be explained by the naturally presence of CO_2 in air (around 400 ppmv)²⁷ and therefore, the secondary chemistry investigated by Dotan *et al*²² has indeed taken place in SIFT-MS analysis. Since one part of O_3^- [m/z 48] product ions reacted with CO_2 in the flow tube, the product ion CO_3^- [m/z 60] must also be considered as a secondary reaction of O_3^- [m/z 48] and be counted for quantification of ozone by O_2^- , O^- and HO^- precursor ions.

However, the intensity signal of O^- (Figure 2C) and HO^- (Figure 2D) precursor ions were less important than the sum of product ions (O_3^- [m/z 48]; O_2^- [m/z 32]; HO_2^- [m/z 33]; CO_3^- [m/z 60] and HCO_3^- [m/z 61]), resulting in $[P]/[I] \gg 1$ (equal to 3.9 for O^- and 5.9 for HO^- , considering the sum of all product ions). Consequently, O^- and HO^- precursor ions were out of the linearity domain when ozone concentration was at 75 ppmv (75% of maximum level of the studied range) for the flow tube conditions applied in this study (considered a dilution factor for the sample gas of 10% in the flow tube). Only NO_2^- and O_2^- precursor ions have shown the potential to be linear in the ozone concentration range studied ($[P]/[I]$ was equal to 0.06 for NO_2^- and to 0.97 to O_2^- at 75 ppmv of O_3). Although, it was expected that O_2^- precursor ion would not present a linear relation during all the ozone concentration range, since from 0.75, $[P]/[I]$ shows a considerable deviation from the linear expression (Figure 1).

Rate coefficients of NO_2^- and O_2^- reaction with ozone

The rate coefficients of O_2^- and NO_2^- precursor ions with O_3 (shown in Table 1) were obtained using nitrogen as carrier gas, flow tube temperature at 392 K and considering the ozone generated by oxygen and later diluted in air (with 5 levels of humidity). They were calculated by Equation 5, where O_3^- [m/z 48] and CO_3^- [m/z 60] product ions were considered for O_2^- precursor ion and O_3^- [m/z 48] and NO_3^- [m/z 62] product ions were counted for NO_2^- precursor ion. Rate coefficient of O_2^- obtained in this study ($1.3 \pm 0.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) is in good agreement with Williams *et al*¹¹ (equal to $1.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), whereas in case of NO_2^- rate coefficient, the value reported by Williams *et al*¹¹ ($0.18 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) is slightly higher than the one found in this study ($0.12 \pm 0.02 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). We have also reported a little bigger contribution of the charge transfer mechanism (equal to 8%) than the 1% presented by Williams *et al*¹¹. The uncertainty of the rate coefficients were calculated by the method of propagation of error, considering the error from the linearity regression and from the ozone/humid air generation (estimated as < 10%).

Table 1. Rate coefficients, LOD and LOQ for ozone generate by oxygen and by dry air.

Precursor	Product ions [branching ratio]	Ozone			
		by oxygen			by dry air
		k^a	LOD ^b	LOQ ^b	k^a
NO_2^-	$NO_3^- + O_2$ [0.92]	0.12 ± 0.02	45	80	0.22 ± 0.04
	$O_3^- + O_2$ [0.08]				
O_2^-	$O_3^- + O_2$	1.3 ± 0.2	4	6	1.3 ± 0.1
	$O_3^- + CO_2 \rightarrow CO_3^- + O_2$				
	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + O_2$				

^a $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ^bppbv.

CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES

Ozone quantification by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry: influence of humidity and manufacturing gas of ozone generator (Analytical Chemistry)

The ozone concentrations measured by SIFT-MS when applying the rate coefficients of NO_2^- and O_2^- in *Table 1* are shown in *Figure 3*. Concentrations calculated from NO_2^- precursor ion are in excellent agreement with the calibrated ozone concentrations (slope = 0.989 in *Figure 3*), whereas from O_2^- precursor ion, it shows a deviation for concentrations higher than 50 ppmv of O_3 . The falsely high concentrations could be explained by elevated values of $[\text{P}]/[\text{I}]$, which suggests that O_2^- precursor ion was out of linear range for ozone concentrations values higher than 50 ppmv (slope until 50 ppmv was equal to 1.017 in *Figure 3*).

The LOD of SIFT-MS (*Table 1*) for measuring ozone (generated by oxygen) by O_2^- precursor ions is lower than by NO_2^- (with a measurement time equal to 60 s), which reflects the difference in the sensitivity of SIFT-MS between the two precursor ions. For NO_2^- precursor ion, SIFT-MS has detected $170 \text{ cps ppmv}^{-1}$ of O_3 ; whereas for O_2^- precursor ion, it was measured $2770 \text{ cps ppmv}^{-1}$ of O_3 .

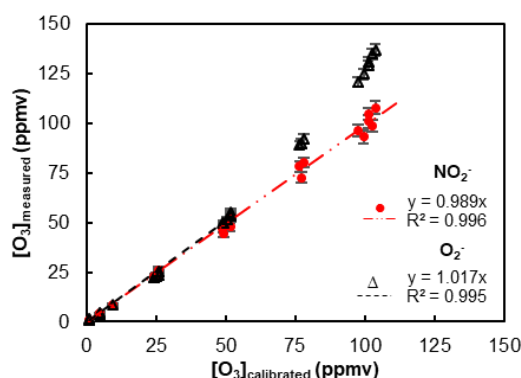


Figure 3. Comparison between the calibrated ozone concentrations with those measured by NO_2^- precursor ion (●) and O_2^- precursor ion (Δ).

Effect of humidity

The influence of the humidity in the measurement of ozone concentration by SIFT-MS was investigated in a large range of H_2O concentration (100 to 40000 ppmv) and for all 5 levels of ozone concentration between 1 and 100 ppmv. In *Figure 3*, even plotting all repetitions in the 5 levels of humidity for each condition of ozone concentration, any considerable dispersion was observed, which suggests that the quantification of ozone by NO_2^- and O_2^- precursor ion were not affected by humidity. The analysis of $[\text{P}]/[\text{I}]$ ratio for both precursor ions at fixed ozone concentration (75 ppmv) as function of H_2O concentration is shown in *Figure 4*. The $[\text{P}]/[\text{I}]$ ratios did not significantly vary with the increase of humidity, in agreement with the analysis previously evidenced from *Figure 3*.

According to *Figure 4B*, the formation of the cluster $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ [m/z 50] from the precursor ion O_2^- has increased with the humidity. However, the ratio between the cluster $\text{O}_3^-(\text{H}_2\text{O})$ [m/z 66]

(generated from product ion O_3^-) and O_2^- counts rate was negligible even in the highest H_2O concentration. The contrast behavior of water clusters compared to those proposed by Fahey *et al.*²¹ could be explained by a different experimental technique applied and by the use of helium as carrier gas in the previous studies. Assuming that the water clusters generation for negative ions follows a three-body mechanism similar to positive ions, the use of nitrogen may have reduced the rate coefficient of the three-body reactions, minimizing the water cluster generation.

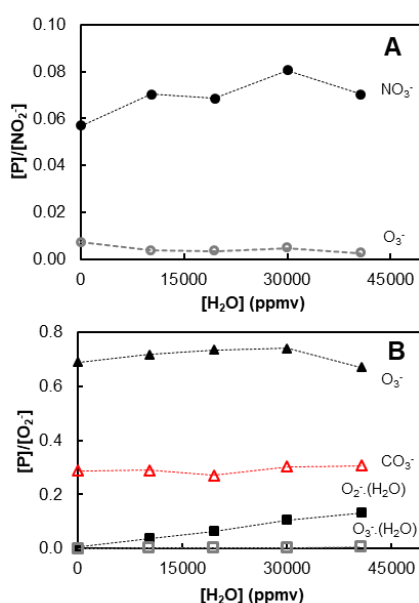


Figure 4. $[P]/[I]$ of the product ions as function of humidity at 75 ppmv of O_3 . A) NO_2^- precursor ion with NO_3^- [m/z 62] (●) and O_3^- [m/z 48] (○). B) O_2^- precursor ion with O_3^- [m/z 48] (▲); CO_3^- [m/z 60] (△); $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ [m/z 50] (■) and $\text{O}_3^-(\text{H}_2\text{O})$ [m/z 66] (□).

Effect of the manufacturing gas on ozone generator

In order to investigate the influence of nitrogen oxides contaminants on ozone analysis by SIFT-MS, a second ozone calibration was carried out, in which ozone was generated by dry air and then diluted in an air stream (with 5 levels of humidity). Some differences between the calibration when ozone was generated by oxygen and by dry air were identified. They are shown in Figure 5, where NO_2^- and O_2^- spectra of both samples containing similar concentration of ozone (at 75 ppmv) were compared. A higher intensity of NO_3^- [m/z 62] product ion was generated from NO_2^- precursor ion (Figure 5A) when ozone was produced by dry air. Furthermore, a third product ion was present in the spectra of O_2^- precursor ion (Figure 5B), identified as NO_3^- [m/z 62].

CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES

Ozone quantification by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry: influence of humidity and manufacturing gas of ozone generator (Analytical Chemistry)

The rate coefficient between O_3 and O_2^- was similar for both manufacturing gas, only if the NO_3^- product ion was considered as a secondary reaction of O_3^- (supposing that in presence of NO_2 , O_3^- reacts in a similar mechanism than CO_2). As expected, the domain of linearity for O_2^- precursor has remained equivalent to the one found for ozone generated by oxygen and thus, accurate quantification is only valid until 50 ppmv of O_3 .

The rate coefficient calculated for the O_3/NO_2^- reaction was higher (around the double) when dry air was the manufacturing gas than when pure oxygen was the precursor gas for ozone, as shown in *Table 1*. It suggests that NO_x contaminants probably interfere on NO_3^- [m/z 62] product ion, resulting in a falsely ozone concentration if rate coefficient obtained from oxygen is applied. Furthermore, the rate coefficient of O_3/NO_2^- (calculated individually for each condition of the calibration) has increased as function of the concentration of nitrogen dioxide (NO_2), as it shown in *Figure 6*. The NO_2 concentration were obtained from the NO_2^+ [m/z 46] from O_2^+ precursor ion, applying the rate coefficient available in LabSyft® kinetics database (release 1.6.2)²⁸.

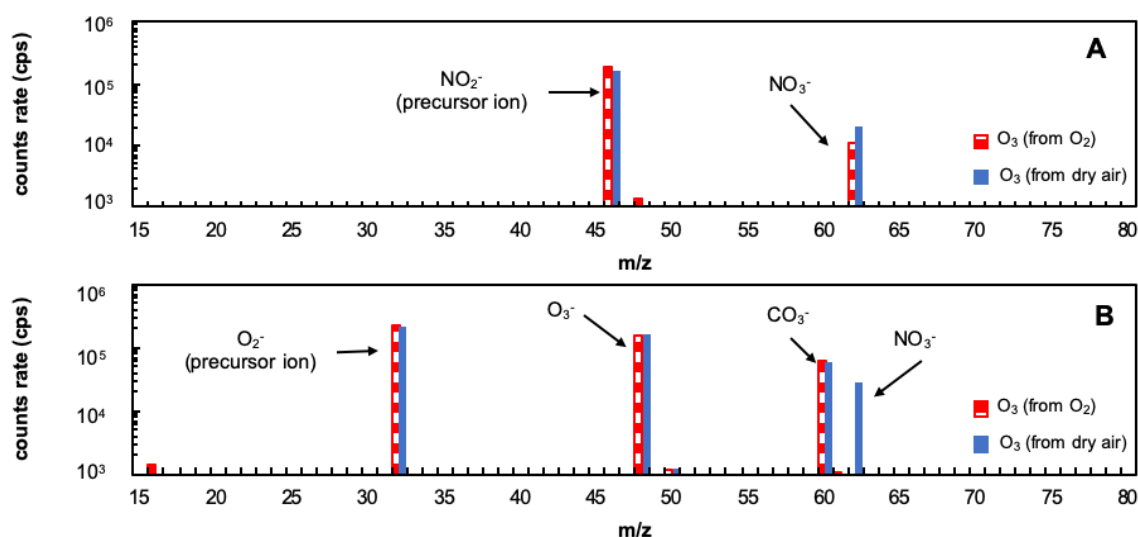


Figure 5. Comparison between both samples containing 75 ppmv of O_3 generated by oxygen (red dashed bars) and 75 ppmv of O_3 generated by dry air (blue solid bars). A) NO_2^- precursor ion spectra. B) O_2^- precursor ion spectra.

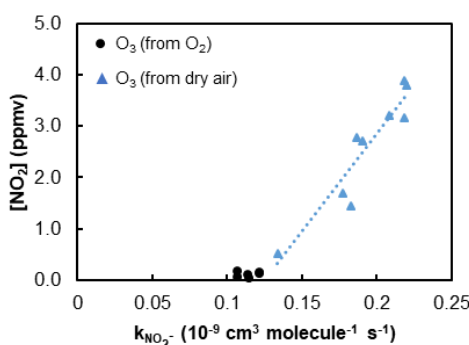


Figure 6. Rate coefficient of NO_2^- with O_3 generated by dry air ($\blacktriangle$) and by oxygen ($\bullet$) as function of NO_2 concentration.

Since the rate coefficient of NO_2^- has shown a dependence on the concentration of nitrogen oxides contaminants, it seems to be more appropriate to measure ozone concentration from the O_2^- precursor ion (if both secondary reactions are considered). However, it is limited by the domain of linearity

Conclusion

Ozone can be successfully measured by SIFT-MS up to 100 ppmv, regardless the humidity level of the sample. Four precursor ions could be used to measure ozone: NO_2^- , O_2^- , O^- and HO^- with each precursor ion having its specific domain of linearity. For high ozone concentration range – the interest of this study – only NO_2^- and O_2^- have resulted in linear behavior (between 1 and 100 ppmv of O_3 for NO_2^- and 1 and 50 ppmv of O_3 for O_2^- for the flow tube conditions applied in this study). In addition, no interference due to H_2O content was identified during ozone measurements by SIFT-MS for both precursor ions, which is an interesting property since water interference has been reported in the literature on ozone measurements by UV analyzer²⁹.

The likely generation of NO_x contaminants when dry air (instead of oxygen) was used to generate ozone was firstly confirmed thanks to the positive ion source integrated in SIFT-MS device. These contaminants have proved to affect the ozone quantification by SIFT-MS, and it is even more critical for NO_2^- precursor ions, which rate constant varied according to the NO_2 concentration. Fortunately, despite the formation of a new product ion (NO_3^- [m/z 62]), the ozone concentration can be determined by O_2^- precursor ion if the secondary reactions of O_3^- [m/z 48] product ion are accounted

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support for the research by French National Agency for Research and Technology and Agro Innovation International (CIFRE 2015/1233).

References

- (1) Loeb, B. L.; Thompson, C. M.; Drago, J.; Takahara, H.; Baig, S. Worldwide Ozone Capacity for Treatment of Drinking Water and Wastewater: A Review. *Ozone Sci. Eng.* **2012**, *34* (1), 64–77.
- (2) Ibáñez, M.; Gracia-Lor, E.; Bijlsma, L.; Morales, E.; Pastor, L.; Hernández, F. Removal of Emerging Contaminants in Sewage Water Subjected to Advanced Oxidation with Ozone. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *260*, 389–398.
- (3) González-Labrada, K.; Richard, R.; Andriantsiferana, C.; Valdés, H.; Jáuregui-Haza, U. J.; Manero, M. H. Enhancement of Ciprofloxacin Degradation in Aqueous System by Heterogeneous Catalytic Ozonation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**.
- (4) Monneyron, P.; Manero, M. H.; Mathé, S. A Combined Selective Adsorption and Ozonation Process for VOCs Removal from Air. *Can. J. Chem. Eng.* **2007**, *85* (3), 326–332.
- (5) Bildsoe, P.; Adamsen, A. P. S.; Feilberg, A. Effect of Low-Dose Liquid Ozonation on Gaseous Emissions from Pig Slurry. *Biosyst. Eng.* **2012**, *113* (1), 86–93.
- (6) Christensen, P. A.; Yonar, T.; Zakaria, K. The Electrochemical Generation of Ozone: A Review. *Ozone Sci. Eng.* **2013**, *35* (3), 149–167.
- (7) Summerfelt, S. T.; Hochheimer, J. N. Review of Ozone Processes and Applications as an Oxidizing Agent in Aquaculture. *Progress. Fish-Culturist* **1997**, *59*, 94–105.
- (8) Li, X.; Zhang, G.; Pan, H. Experimental Study on Ozone Photolytic and Photocatalytic Degradation of H₂S Using Continuous Flow Mode. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *199–200*, 255–261.
- (9) Vega, E.; Martin, M. J.; Gonzalez-Olmos, R. Integration of Advanced Oxidation Processes at Mild Conditions in Wet Scrubbers for Odorous Sulphur Compounds Treatment. *Chemosphere* **2014**, *109*, 113–119.
- (10) Skalska, K.; Ledakowicz, S.; Louwe, R.; Szymczak, R. Nitrogen Oxides Pre-Ozonation in Flue Gases from Phosphate Rock Digestion. *Chem. Eng. J.* **2017**, *318* (2), 181–188.
- (11) Williams, S.; Campos, M. F.; Midey, A. J.; Arnold, S. T.; Morris, R. A.; Viggiano, A. A. Negative Ion Chemistry of Ozone in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 997–1003.
- (12) Pekárek, S. Non-Thermal Plasma Ozone Generation. *Acta Polytech.* **2003**, *43* (6), 47–51.
- (13) Abou Saoud, W.; Assadi, A. A.; Guiza, M.; Bouzaza, A.; Aboussaoud, W.; Soutrel, I.; Ouederni, A.; Wolbert, D.; Rtimi, S. Abatement of Ammonia and Butyraldehyde under Non-

Thermal Plasma and Photocatalysis: Oxidation Processes for the Removal of Mixture Pollutants at Pilot Scale. *Chem. Eng. J.* **2018**, 344 (March), 165–172.

(14) Marshall, D. L.; Pham, H. T.; Bhujel, M.; Chin, J. S. R.; Yew, J. Y.; Mori, K.; Mitchell, T. W.; Blanksby, S. J. Sequential Collision- and Ozone-Induced Dissociation Enables Assignment of Relative Acyl Chain Position in Triacylglycerols. *Anal. Chem.* **2016**, 88 (5), 2685–2692.

(15) Smith, D.; Spangel, P. Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS) for On-Line Trace Gas Analysis. *Mass Spectrom. Rev.* **2005**, 24, 661–700.

(16) Huffel, K. Van; Heynderickx, P. M.; Dewulf, J.; Langenhove, H. Van. Measurement of Odorants in Livestock Buildings: SIFT-MS and TD-GC-MS. *Chem. Eng. Trans.* **2012**, 30, 67–72.

(17) Olivares, A.; Dryahina, K.; Navarro, J. L.; Smith, D.; Spangel, P.; Flores, M. SPME-GC-MS versus Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS) Analyses for the Study of Volatile Compound Generation and Oxidation Status during Dry Fermented Sausage Processing. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, 59 (5), 1931–1938.

(18) Hera, D.; Langford, V.; McEwan, M.; McKellar, T.; Milligan, D. Negative Reagent Ions for Real Time Detection Using SIFT-MS. *Environments* **2017**, 4 (1), 16.

(19) Hunter, E. P. L.; Lias, S. G. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, 27 (3), 413–656.

(20) Guimbaud, C.; Catoire, V.; Bergeat, A.; Michel, E.; Schoon, N.; Amelynck, C.; Labonnette, D.; Poulet, G. Kinetics of the Reactions of Acetone and Glyoxal with O_2^+ and NO^+ Ions and Application to the Detection of Oxygenated Volatile Organic Compounds in the Atmosphere by Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, 263, 276–288.

(21) Fahey, D. W.; Böhringer, H.; Fehsenfeld, F. C.; Ferguson, E. E. Reaction Rate Constants for $O_2^-(H_2O)_n$ Ions $n = 0$ to 4, with O_3 , NO , SO_2 , and CO_2 . *J. Chem. Phys.* **1982**, 76 (4), 1799–1805.

(22) Dotan, I.; Davidson, J. A.; Streit, G. E.; Albritton, D. L.; Fehsenfeld, F. C. A Study of the Reaction $O_3^- + CO_2 \rightleftharpoons CO_3^- + O_2$ and Its Implication on the Thermochemistry of CO_3 and O_3 and Their Negative Ions. *J. Chem. Phys.* **1977**, 67 (6), 2874–2879.

(23) Rutherford, J. A.; Turner, B. R.; Vroom, D. A. Negative Ion Reactions with Neutral Ozone. *J. Chem. Phys.* **1973**, 58 (12), 5267–5271.

(24) Spangel, P.; Smith, D. Influence of Water Vapour on Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometric Analyses of Trace Gases in Humid Air and Breath. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, 14, 1898–1906.

(25) Milligan, D. B.; Francis, G. J.; Prince, B. J.; McEwan, M. J. Demonstration of Selected Ion Flow Tube MS Detection in the Parts per Trillion Range. *Anal. Chem.* **2007**, 79 (6), 2537–2540.

(26) Francis, G. J.; Milligan, D. B.; McEwan, M. J. Detection and Quantification of Chemical Warfare Agent Precursors and Surrogates by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2009**, 81 (21), 8892–8899.

(27) IPCC. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.

CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES

Ozone quantification by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry: influence of humidity and manufacturing gas of ozone generator (Analytical Chemistry)

- (28) Spanel, P.; Smith, D. An Investigation of the Reactions of H_3O^+ and O_2^+ with NO, NO_2 , N_2O and HNO_2 in Support of Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, *14* (8), 646–651.
- (29) Wilson, K. L.; Birks, J. W. Mechanism and Elimination of a Water Vapor Interference in the Measurement of Ozone by UV Absorbance. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (20), 6361–6367.

III.2 Analyse des aldéhydes par GC/FID et SIFT/MS

III.2.1 Présentation du travail

La quantification des aldéhydes en phase gazeuse par GC/FID et par SIFT/MS a fait l'objet de nombreux travaux évoqués dans le *Chapitre I*. Ces composés (tels que propanal 2-méthylbutanal et hexanal) ont en particulier été étudiés dans des procédés d'ozonation suivi par GC/FID par injection directe *via* une boucle, sans mettre en œuvre une étape de concentration de l'atmosphère/effluent gazeux (Kastner et al., 2008; Kolar and Kastner, 2010).

Dans un premier temps, des essais d'ozonation des aldéhydes (propanal et butanal) en phase gazeuse homogène ont été suivis par GC/FID. Les résultats ont conduit à des valeurs de taux de conversion des aldéhydes très intéressantes ($> 80\%$), pour un excès d'ozone d'un facteur 2. D'autre part, pour un même rapport molaire ozone/aldéhyde, les taux de conversion de PA et BA se sont avérés indépendants des paramètres suivants : $T_{\text{réacteur}}$ (20 à 50 °C), t_{res} (2 à 30 s), humidité (100 à 20000 ppmv d'H₂O) et concentration initiale en aldéhyde (60 à 800 ppmv). Les concentrations d'ozone, mesurées par l'analyseur UV à l'entrée et à la sortie du réacteur étaient du même ordre de grandeur même pour des taux de conversion de 80% et une concentration en ozone deux fois plus élevée que celle de l'aldéhyde, traduisant une faible consommation d'ozone. Ces résultats nous ont conduits à émettre l'hypothèse d'un mécanisme réactionnel radicalaire.

Dans un second temps, des essais d'ozonation de PA et BA en phase gazeuse homogène ont été suivis par SIFT/MS. Alors que les taux de conversion obtenus par GC/FID étaient de l'ordre de 80%, les concentrations en aldéhydes mesurées par SIFT/MS se sont avérées être du même ordre de grandeur à l'entrée et à la sortie du réacteur. Des tests complémentaires ont alors montré que la conversion apparente détectée par GC/FID était affectée par la température de l'injecteur chromatographique pour une gamme de température de 100 à 250 °C, et que la réaction ozone-aldéhydes était probablement catalysée par un matériau de l'ensemble injecteur/colonne.

Les résultats obtenus par les deux techniques analytiques – GC/FID et SIFT/MS – pour l'ozonation de PA et BA ont permis de valider la fiabilité de la technique SIFT/MS pour la mesure de concentrations en COV dans le cadre d'expériences d'ozonation. Ils ont fait l'objet d'un article intitulé « *Aldehydes gas ozonation monitoring: interest of SIFT/MS versus GC/FID* », publié au journal *Chemosphere* 235 (2019), 1107 – 1115.

Depuis, des études complémentaires ont été réalisées afin d'accéder à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'analyse par GC/FID des aldéhydes en présence d'ozone. Elles concernent : (i) la quantité d'ozone injectée dans la colonne chromatographique (à partir d'articles cités en §I.2.4.2), (ii) des tests d'ozonation pour des composés appartenant à d'autres familles chimiques, et (iii) la réactivité des matériaux présents dans l'injecteur en présence d'ozone.

- Masse d'ozone injectée dans la colonne chromatographique

Un test d'ozonation réalisé dans les conditions suivantes : [PA] = 15 ppmv, [O₃] = 95 ppmv, T_{réacteur} = 25 °C et t_{RES} = 2,3 s a conduit Kastner *et al.* (2008) à conclure que le PA n'était pas réactif vis-à-vis de l'ozone tandis que Kolar and Kastner (2010) observent un abattement de 80% pour un mélange de 2-methylbutanal et d'hexanal (~500 ppmv) en présence de 1500 ppmv d'ozone pour T_{réacteur} = 25 °C et t_{RES} = 0,1 s. En comparant les conditions appliquées dans ces deux articles avec celles utilisées dans cette thèse (Tableau III.1), nous voyons que la quantité d'ozone injectée dans la colonne GC par Kastner *et al.* (2008) était inférieure à celle injectée dans ce travail et par Kolar and Kastner (2010), ce qui pourrait expliquer le manque de réactivité rapporté pour l'ozonation de PA. Par conséquent, l'apparente réaction aldéhyde-ozone observée par GC/FID dépend probablement de la quantité d'ozone injectée, renforçant l'hypothèse d'une réaction catalytique.

Tableau III.1- Masse d'ozone injecté dans la colonne GC : comparaison entre les conditions appliquées par ce travail, (Kastner *et al.*, 2008) et (Kolar and Kastner, 2010).

Article/ Étude	T _{injecteur} (°C)	Colonne	[O ₃] (ppmv)	Volume de la boucle d'échantillonnage (μL)	Rapport de <i>split</i>	Masse d'ozone injectée dans la colonne (ng)
Ce travail	250	Non polaire CP-SIL8 (5% phenyl) methylpolysilo xane	50 ^a	1000	20	4,3
(Kastner et al., 2008)	250	Non polaire SPB-1 (100% polydimethylsi loxane)	95	500	100	0,8
(Kolar and Kastner, 2010)	200	Non polaire SPB-1 (100% polydimethylsi loxane)	1500	250	30	21,8

^a Concentration minimale étudiée.

- GC/FID versus SIFT/MS : ozonation d'autres familles de COV

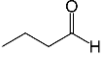
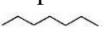
Des tests d'ozonation ont été réalisés pour d'autres familles de composés chimiques afin de savoir si la réaction observée avec l'ozone était spécifique des aldéhydes. Deux composés appartenant à la famille des alcènes et des alcanes ont ainsi été étudiés : l' α -pinène a été choisi comme exemple de composé connu pour être très réactif vis-à-vis de l'ozone alors que l'heptane a une faible réactivité. D'autre part, ces composés étaient analysables par GC/FID, avec une colonne type non-polaire 100% polydiméthyle siloxane (PDMS) (Atkinson et al., 1990; Marques et al., 2012) et étaient également présents dans la base de données LabSyft®.

Les conversions obtenues par GC/FID et par SIFT/MS sont présentées dans le *Tableau III.2*. Les résultats sont en accord seulement pour la réaction α -pinène/ozone (~100 %), alors que pour l'alcane, tout comme pour les aldéhydes, le procédé d'ozonation a abouti à environ 70% de conversion de l'heptane d'après les résultats de la GC/FID, tandis que par SIFT/MS, l'heptane s'est montré non réactif vis-à-vis de l'ozone. Selon les constantes cinétiques rapportées dans la littérature pour la réaction avec l'ozone, (k_{O_3} dans le *Tableau III.2*), le butanal et l'heptane seraient non réactif vis-à-vis de l'ozone, tandis que l' α -pinène aurait une conversion d'environ 65% pour les conditions opératoires appliquées (décrites dans le *Tableau III.2*). Puisque aucun piège à radicaux $HO^\bullet$ n'a été utilisé, un taux de conversion d' α -pinène plus importante serait même justifiable en raison de l'attaque des radicaux $HO^\bullet$ (générés de la réaction α -pinène/ozone) (Khamaganov and Hites, 2001).

Notons que, outre la diminution de la concentration en α -pinène, le SIFT/MS a permis de mettre en évidence la présence de sous-produits caractéristiques de la réaction d'ozonation (Yu et al., 1998) tels que le pinonaldéhyde et l'acide pinique (ou ses isomères), comme montré dans la *Figure III.2*. Ces résultats confirment que le SIFT/MS est une technique fiable pour le suivi des concentrations de COV dans les procédés d'ozonation.

La sous-estimation des concentrations en PA, BA et heptane observée par analyse GC/FID *versus* l'analyse par SIFT/MS est liée à la réactivité de l'ozone au sein du dispositif chromatographique. La génération de radicaux $HO^\bullet$ à partir de l'ozone au sein de l'injecteur chromatographique, plus précisément au niveau du matériau de la colonne, pourrait conduire à une réaction radicalaire $OH^\bullet/COV$ puisque les constantes réactionnelles des radicaux $HO^\bullet$ vis-à-vis des COV étudiés sont particulièrement élevées (*Tableau III.2*).

Tableau III.2- Comparaison des conversions obtenues par GC/FID et SIFT/MS pour l'BA, l' α -pinène et l'heptane.

Composé	Conditions opératoires						Conversion (%)		k à 298 K ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	[i] _{IN} (ppmv)	[O ₃] _{IN} (ppmv)	t _{RES} (s)	T _{réacteur} (°C)	RH (%)	T _{injecteur} GC (°C)	GC/FID ^a	SIFT/MS	O ₃	HO [•]
BA 	30	60	2	25	0	250	78 ± 7%	0%	^b	2.5×10^{-11} _e
α -pinène 	5	50	10	25	0	250	93% ± 8%	94% ± 6%	8.5×10^{-17} _c	5.3×10^{-11} _c
Heptane 	5	50	10	25	0	250	69% ± 12%	0%	^d	7.0×10^{-12} _c

^a Colonne type Rtx-1 ms 100% polydiméthyl siloxane (PDMS). ^b Dans l'ordre de $10^{-19} - 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 298 K (Oyama, 2000). ^c (Atkinson, 1997) ^d Dans l'ordre de $10^{-23} - 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 298 K (Oyama, 2000).
^e (Gligorovski et al., 2015).

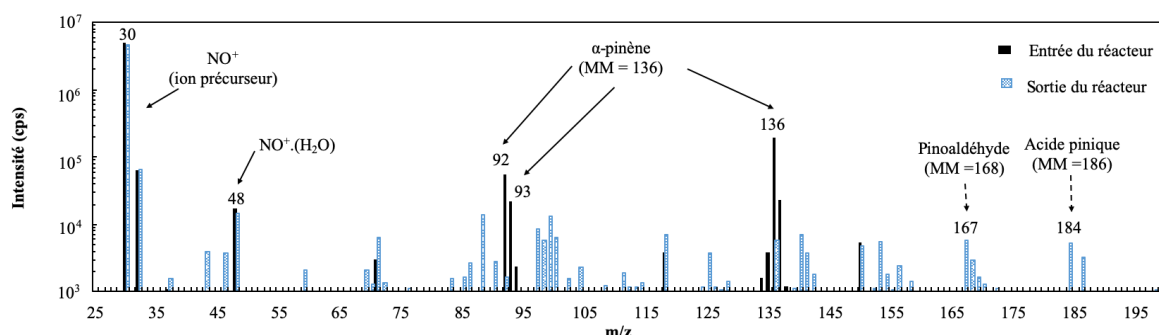


Figure III.2- Spectres de masse obtenus à partir de l'ion précurseur NO⁺ à l'entrée et à la sortie du réacteur pendant l'ozonation de l' α -pinène.

- Réactivité de l'ozone vis-à-vis des matériaux présents dans l'injecteur

La chromatographie en phase gazeuse est une technique analytique adaptée pour l'étude de molécules volatiles non thermosensibles. Son utilisation peut parfois conduire à une décomposition des molécules, en particulier des molécules polaires (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014). Ces phénomènes peuvent se produire dans l'injecteur ou dans la colonne chromatographique. Dans le premier cas, les réactions sont souvent très rapides et se produisent avant l'injection du composé dans la colonne. Le chromatogramme résultant est caractérisé par des pics symétriques et étroits (apparence « normale »), par une diminution de la surface du composé réactif et par l'apparition des nouveaux pics. Dans le second cas, le chromatogramme

présente une dérive de la ligne de base traduisant une dégradation du composé lors de son élution chromatographique. Les pics sont alors asymétriques et présentent des temps de rétention différents (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014).

La présence de sites actifs dans les matériaux constituant le dispositif (colonne, laine de verre contenue dans l'insert,...), qui plus est, maintenus à une température élevée, peuvent être à l'origine de la dégradation des composés. C'est en particulier le cas des oxydes métalliques et des groupements silanols liés à la présence de silice fondue à l'intérieur des colonnes chromatographiques pour les phases stationnaires de type polysiloxane. Parmi les trois types de groupements silanols existants (*Figure III.3*), seul le groupement libre/isolé possède un caractère acide qui est à l'origine d'une forte interaction avec les composés polaires (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014).

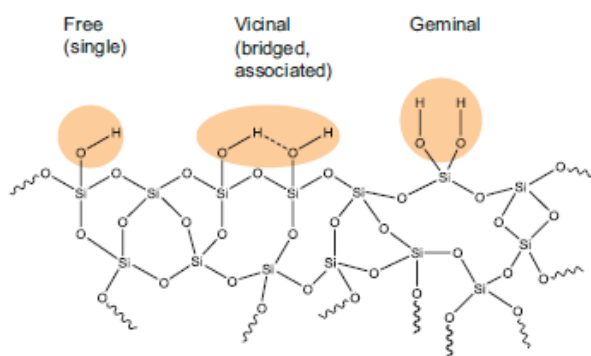


Figure III.3- Différents types de groupement silanol présents à la surface du tube de silice fondue : libre (isolé), vicinal et geminal (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014).

Or, Duffy *et al.* (1998), Fu *et al.* (2009) et Alves dos Santos *et al.* (2015) ont montré dans leurs travaux que l'ozone, au contact avec le polydiméthylsiloxane (PDMS), génère l'apparition de groupements silanols sur la chaîne de polysiloxane (*Figure III.4*). Monneyron *et al.* (2003) ont, quant à eux, mis en évidence la présence de groupements silanols à la surface de zéolithes (composées entre autres par SiO_2) à l'origine de la décomposition de l'ozone.

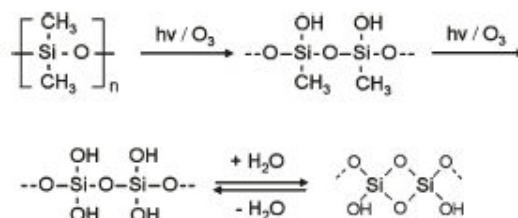


Figure III.4- Mécanisme de l'oxydation du PMDS par l'ozone (généré par des lampes UV) (Fu et al., 2009).

Dans cette étude, les principaux résultats des tests réalisés sur la réactivité de l’ozone au sein du dispositif chromatographique ont montré :

- une influence de la température de l’injecteur sur le taux de conversion des aldéhydes ;
- l’obtention de chromatogrammes présentant des pics symétriques et l’apparition de nouveaux pics accompagnant celui du réactif (Figures 3, 5 et SI-1 de l’Article 2) ;
- la dégradation/conversion des aldéhydes seulement en présence d’ozone ;
- une influence de la quantité d’ozone injectée dans la colonne sur la conversion des aldéhydes ;
- une réactivité de l’heptane en présence d’ozone ;
- une réactivité du butanal en présence d’ozone pour deux types de colonnes chromatographiques (100% PDMS et 95% PDMS/5% phenyl) et deux types d’insert inerte/passivé (avec et sans laine de verre).

Ces résultats expérimentaux confrontés à ceux présentés dans la littérature nous conduisent à émettre l’hypothèse d’une réaction de l’ozone avec le matériau à base de silice de la colonne, à l’origine de la formation de groupements silanols. Ces derniers agissent comme sites actifs et conduisent, en présence d’ozone, à la formation d’espèces radicalaires telles que $\text{HO}^\bullet$ qui, à leur tour, réagissent avec les COV (propanal, butanal et heptane). Ces réactions conduisent alors à une sous-estimation des concentrations en COV lors de l’analyse par chromatographie en phase gazeuse.

III.2.2 Article 2

Aldehydes gas ozonation monitoring: interest of SIFT/MS versus GC/FID

Leticia Vitola Pasetto^{1,2}, Valérie Simon², Romain Richard¹, Jean-Stéphane Pic³, Frédéric Violleau^{2*}, Marie-Hélène Manero¹

(1) Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France.

(2) Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, LCA, Université de Toulouse, INRA, INPT-ENSIACET, Toulouse, France.

(3) Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, Université de Toulouse, CNRS, INRA, INSA, Toulouse, France.

Abstract

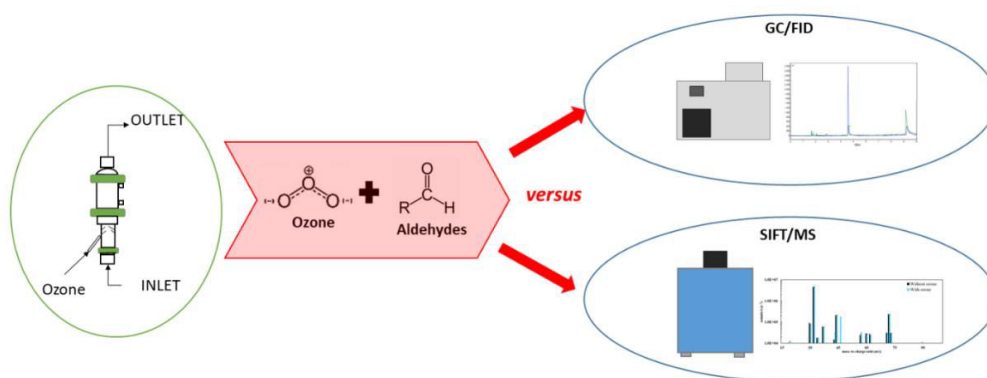
Two analytical techniques – online gas chromatography coupled with flame ionization detector (often used method for VOCs monitoring) versus selected ion flow tube coupled with mass spectrometry (a more recent technique based on direct mass spectrometry) – were compared in association to an ozone-based gas treatment. Selecting aldehydes as the representative VOCs, their concentrations were monitored during ozonation experiments by both techniques in parallel. Contradictory results were obtained in the presence of ozone. Aldehydes were up to 90% removed due to a reaction with ozone according to GC/FID analysis, whereas with SIFT/MS, aldehydes concentration remained at the same level during the experiments regardless of the ozone presence. In addition, it was demonstrated that the apparent aldehydes removal was affected by GC injector temperature, varying from 90% (when it was at 250 °C) to 60% (at 100 °C). Meanwhile, even when the ozonation reactor was heated to 100 °C, no aldehydes conversion was evidenced by SIFT/MS, suggesting that the GC injector temperature was not the only interference-causing parameter. The ozone-aldehyde reaction is probably catalyzed by some material of GC injector and/or column. An ozone-GC interference was therefore confirmed, making unsuitable the use of GC/FID with silicone stationary phase to monitor aldehydes in presence of high concentrations of ozone (at least 50 ppmv). On the other hand, SIFT/MS was validated as a reliable technique, which can be employed in order to measure VOC concentrations in ozonation processes.

Keywords: ozone artifacts; aldehydes; GC/FID; SIFT/MS; gas treatment

Highlights

- Ozone interferes on aldehyde analysis by GC/FID;
- Aldehyde-ozone reaction in GC system could lead to a process misinterpretation;
- SIFT/MS is a reliable technique to monitor VOCs in presence of ozone.

*Corresponding author. Email: frederic.violleau@purpan.fr . Tel. +33 5 61 15 29 78 Current address: Ecole d'Ingénieurs de PURPAN, 75 voie du TOEC, BP 57611, 31076 TOULOUSE Cedex 3, France



Introduction

Environmental chemistry field pays particular attention to volatile organic compounds (VOCs). Emitted from variety of sources, such as motor vehicles and chemical plants, these carbon-containing molecules play an important role in atmospheric photochemical reactions, in aerosol formation and some are harmful to human health (Parmar and Rao, 2009). In addition, some oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) – such as aldehydes – are often associated to odor nuisance (Anet et al., 2013; Fang et al., 2012; Kolar and Kastner, 2010).

Among several treatments to reduce the environmental impact caused by VOCs, oxidation processes are of major concern. They are destructive processes, indicated for low pollutant concentrations and are often based on radical mechanisms. Plasma treatment, photocatalysis, catalytic oxidation and oxidative wet scrubbers are some examples of oxidation technologies (Martinez et al., 2014; Parmar and Rao, 2009; Thevenet et al., 2014; Vega et al., 2014). Thanks to its high oxidizing potential (Oyama, 2000), ozone (O_3) has been applied as oxidant in many VOCs abatement studies, such as: (i) ozonation of slurries (Bildsoe et al., 2012; Liu et al., 2011); (ii) chemical absorption/wet scrubber coupled with ozone as advanced oxidation process (Domeno et al., 2010; Kerc and Olmez, 2010; Vega et al., 2014) (iii) adsorption with or without regeneration (Brosillon et al., 2001; Monneyron et al., 2007); (iv) catalytic processes (Brodu et al., 2012; Kastner et al., 2008; Kolar and Kastner, 2010); (v) non-thermal plasma – which produces ozone as a by-product (Abou Saoud et al., 2018; Roland et al., 2005) and (vi) homogeneous gas ozonation (Zhang and Pagilla, 2013).

In order to correctly evaluate a VOCs abatement, the analytical technique must be carefully selected. It is even more a critical choice in case of complex systems, such as those in which ozone is present. VOCs monitoring/detection has mainly been carried out by gas chromatography (GC) (Aragón et al., 2000; Dewulf et al., 2002; Helmig, 1999; Woolfenden,

2010), including VOCs abatement studies that employ ozone (Abou Saoud et al., 2018; Bildsoe et al., 2012; Domeno et al., 2010; Huang et al., 2016; Kolar and Kastner, 2010; Li et al., 2018; Vega et al., 2014). Associating a chromatography column type with a GC detector – such as flame ionization (FID), sulfur chemiluminescence (SCD), mass spectrometry (MS), flame photometric (FPD) –, GC shows a high adaptability, making possible the detection of all classes of VOCs (sulfides, oxygenates, hydrocarbons, aromatics and nitriles) (Aragón et al., 2000; Dewulf et al., 2002). GC analysis can be carried out in two different sampling configurations: direct system, when the analytical system is connected online with the gas matrix by a sampling loop (Dewulf et al., 2002) or indirect system, by syringe/bag sampling or by a pre-concentration step based on thermally desorbable solid sorbents (Woolfenden, 2010). Besides the use as sampling method, the pre-concentration step, such as cryogenic trapping/cold trap and thermodesorption coupled with GC, have also been applied in order to analyze low pollutant concentrations or to lower detection limits (Pal and Kim, 2008; Tuduri et al., 2001; Woolfenden, 2010). Carbon or polymer-containing sorbent tubes – like GCB, Tenax GC, Tenax TA, Carboxen B, Carboxen X – and solid phase micro-extraction (SPME) with polydimethylsiloxane (PDMS), carbon molecular sieve (Carboxen), divinylbenzene (DVB) fibers are examples of pre-concentration techniques (Lee et al., 2006; Nicolas et al., 2007; Pal and Kim, 2008; Tuduri et al., 2001). In case of OVOC analysis – more specifically of carbonyl compounds, such as aldehydes and ketones –, derivatization techniques can also be used as an alternative. The most common derivatization agent is 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) cartridges. After reaction with carbonyl, DNPH generates hydrazones, which can be analyzed by high pressure liquid chromatography coupled with UV detector. Derivatization agent can also be impregnated on SPME fiber. For example, O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride (PFBHA) forms volatile oxime derivatives which can be analyzed by GC/MS (Bourdin and Desauziers, 2014; Szulejko and Kim, 2015; Zhu et al., 2015).

Nonetheless, ozone artifacts generation has been reported in literature when the use of sorbent tubes, SPME fibers or derivatization agents is associated to the presence of ozone in gas matrix (Kahnt et al., 2011; Lee et al., 2006; McClenny et al., 2001; Nicolas et al., 2007; Szulejko and Kim, 2015; Uchiyama et al., 2012). Ozone reacts with sorbent material (Tenax TA, Tenax GR, Carboxen B, GCB) – promoting its chemical decomposition – and/or reacts with the previously adsorbed analytes, causing substantial loss or even gain of VOC concentration (Lee et al., 2006; McClenny et al., 2001; Nicolas et al., 2007). In order to reduce the interference, a previous ozone removal step is indicated, applying scrubbers or denuders such as potassium iodide (KI) filters and 1,2-bis-(4-pyridyl) ethylene (BPE) cartridges. However, these materials can also

adsorb VOCs, and so, preliminary tests are mandatory (Lee et al., 2006; Nicolas et al., 2007). The negative ozone interference due to artifacts generation on VOC monitoring by indirect GC system (using pre-concentration or sampling devices) has been well studied and highlighted in the literature. However, a potential ozone disturbance on VOC analysis by direct GC system has not been discussed, as far we know. Only one study (Klasson et al., 2003) has indicated an ozone reactivity with one specific type of GC column and a positive ozone interference on CO₂ analysis. This previous study has proposed to measure ozone – in an extremely high concentration range (1400 to 32600 ppmv of O₃) – by GC associated to thermal conductivity detector (TCD) through quantification of CO₂ generated from the reaction of ozone and the column coating (porous divinylbenzene homopolymer GS-Q column).

Techniques based on chemical ionization coupled with mass spectrometry (ICMS), such as proton transfer reaction (PTR/MS) and selected ion flow tube (SIFT/MS), have emerged as alternatives to GC methods. They are direct mass spectrometry techniques, in which no separation step is necessary, enabling instantaneous quantification of most volatile compounds (Majchrzak et al., 2018; Perraud et al., 2016; Smith and Spanel, 2005; Vitola Pasetto et al., 2019; Volckaert et al., 2016). Particularly, SIFT/MS is able to carry out real-time analysis, even in humid air samples, and can also separate isobaric compounds at wide concentration ranges (from pptv to ppmv), showing low detection limits and high sensitivity (Olivares et al., 2011; Smith and Spanel, 2005). As chemical ionization techniques are softer and therefore more selective processes (compared to electron impact usually applied in mass spectrometry), SIFT/MS is used to analyze complex gas mixtures composed by several VOCs (Huffel et al., 2012; Nosedà et al., 2010; Olivares et al., 2011; Prince et al., 2010). Moreover, SIFT/MS is also able to monitor inorganic compounds, such as ozone (Hera et al., 2017; Williams et al., 2002).

In this work, two analytical techniques – GC/FID and SIFT/MS – were compared in association to a gas ozonation process applied as an odor treatment. Considering aldehydes as VOCs representative odorous compounds, both analytical methods were installed in parallel at the outlet of an ozonation reactor to monitor aldehyde concentration in high ozone content (compared to ppbv level of standard tropospheric ozone concentration (Sicard et al., 2018)). In order to avoid a potential ozone interference caused by sorbent material or ozone scrubber, we have selected operating conditions in which pre-concentration step was not necessary, and thus, a direct GC sampling configuration was adopted.

Material and Methods

Chemicals

Propanal (PA) and butanal (BA) have been selected as the representative VOCs because they are common pollutants with low odor threshold limits (1 ppbv for PA (Nagata, 2003) and 0.5 ppbv for BA (Blazy et al., 2015)), often detected in gas emitted by odor sensitive sites (Anet et al., 2013; Kolar and Kastner, 2010). They were purchased from Sigma-Aldrich Inc. (USA), with $\geq 97\%$ (PA) and $\geq 99\%$ (BA) of purity.

Methanol, used as solvent for analytical calibration by liquid standard injection, was purchased from Panreac Química SLU (Spain) with $\geq 99.9\%$ of purity.

Experimental Set-up

Figure 1 shows an overview of the experimental set-up that is composed of four sections: ozone generation; gaseous effluent generation; ozonation reactor and analytical methods.

In the ozone generation section, the ozone generator (HTU500 AZCO Industries Limited, Canada) was fed with dry air (dew point equal to $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ at 101.3 kPa), which gas flow was controlled by a mass flowmeter (SLA 5850S-B Brooks Instruments, USA).

In the gaseous effluent generation section, the aldehyde was injected and controlled via a syringe pump (PH 2000 Harvard Apparatus, USA) and using a 10 mL (SGE, Australia) or a 250 μL glass gastight syringe (Hamilton, USA). The aldehydes were vaporized by the dry air stream, which temperature and relative humidity were measured by a transmitter (HMT333, Vaisala, Finland) and gas flow controlled by a mass flowmeter (SLA 5850S-B Brooks Instruments, USA).

In order to study the reaction at higher temperatures (from $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), a heated circulating oil bath (Model 1160S, VWR, USA) composed of a stainless steel smooth-coil immersed in a synthetic thermoliquid (Ultra 350, Lauda, Germany) bath was installed at the air stream before the vaporization system.

In the ozonation reactor section, the gas phase reaction was performed in a continuous flow, using a jacketed glass tubular reactor (250 mL). The reactor was kept at atmospheric pressure during all experiments (101.3 kPa) and heated using the synthetic thermoliquid from the heated circulating oil bath.

In the analytical methods section, ozone concentrations were measured by a UV analyzer (BMT 964, BMT MESSTECHNIK GMBH, Germany) directly after its production by the generator

and by SIFT/MS (Voice 200*ultra*, Syft Technologies Ltd, New Zealand) after dilution at the ozonation reactor. The aldehydes were measured using GC/FID (Varian 3800, USA) and SIFT/MS, both analytical equipment being installed in parallel and directly to the reactor outlet in an online system.

All ozonation experiments were carried out in two steps: (i) stabilization step (only BA or PA and dry air were presented, *i.e.* with ozone generator off), during which the aldehyde concentration at the inlet of the reactor was measured (called [aldehyde]_{without ozone}) and (ii) ozonation step (under stable aldehydes-dry air matrix, the ozone generator was switched on and ozone was presented at the system), during which the aldehyde concentration at the outlet of the reactor was monitored (called [aldehyde]_{with ozone}).

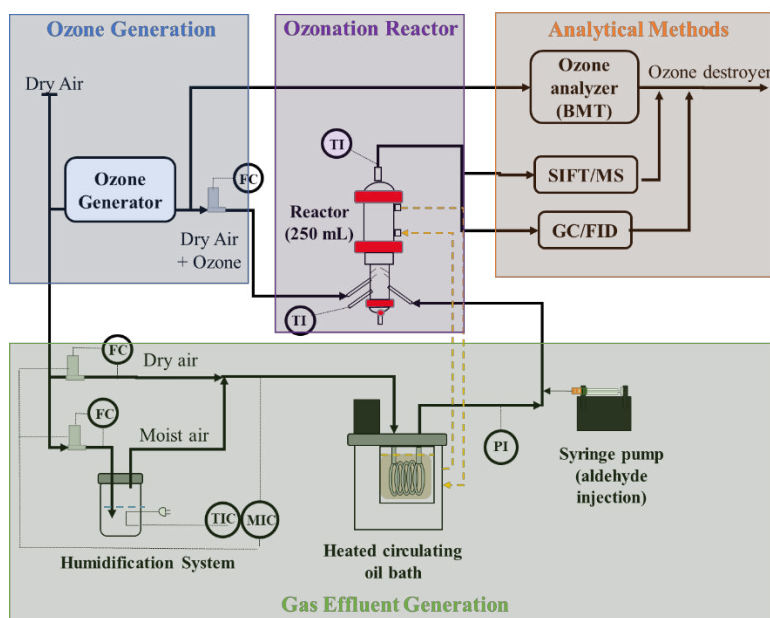


Figure 1. Experimental set-up.

Analytical Methods

GC/FID

The compounds were separated on a non-polar (5% phenyl) methylpolysiloxane Varian CP-SIL8 capillary column (30 m, 320 μm , 1 μm), using helium as carrier gas at a flow rate of 2 mL min^{-1} . The 1000 μL sample loop was kept at 50 $^{\circ}\text{C}$ and 101.3 kPa. The injector temperature was initially set at 250 $^{\circ}\text{C}$ using a deactivated and inert liner with volume equal to 0.9 mL (5190-2293 model, Agilent Technologies, Inc., USA) and with a split flow ratio of 20:1 (leading to a residence time in the injector equals to 1.3 s). The oven temperature was kept at 40 $^{\circ}\text{C}$ for 6 min, ramped to 200 $^{\circ}\text{C}$ at 25 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and held at 200 $^{\circ}\text{C}$ for 2 min, which resulted

in an analysis time equals to 15 min. The FID detector temperature was maintained at 250 °C, with gas flows equal to 25 mL min⁻¹ of He, 30 mL min⁻¹ of H₂ and 300 mL min⁻¹ of air.

SIFT/MS

In SIFT/MS, the analyte (neutral compound) can be chemically ionized by different precursor ions: three positive ions (H₃O⁺, NO⁺, O₂⁺) and five negative ions (NO₂⁻, NO₃⁻, O₂⁻, HO⁻, O⁻). These precursor ions were produced by microwave discharge and then selected by a first quadrupole mass filter so that only one precursor at a time was injected to the reaction chamber (flow tube) by a nitrogen flow (180 NmL min⁻¹) as carrier gas. The sample was introduced to the flow tube (kept at 115 °C and 0.07 kPa) by a calibrated capillary at 20 NmL min⁻¹. Even when several VOCs are present in sample gas, each compound reacts with a judiciously selected precursor ion and generates product ions with specific mass-to-charge ratios (m/z) that are quantified by a second quadrupole mass spectrometer (Michel et al., 2005; Smith and Spangel, 2005).

As in classical mass spectrometry devices, SIFT/MS operates in two modes: multiple ion monitoring (MIM) and full mass scans (FS). During FS mode – for each selected precursor ion – the second quadrupole spectrometer scans over a mass range covering from 15 to 250 m/z , calculating a count rate (signal intensity in s⁻¹) for each unit of m/z . Along with information about sample composition, a semi-quantitative analysis can also be obtained in FS mode if kinetic parameters are known. In MIM mode, only the precursor and characteristic product ions of the target compounds are monitored, following their count rates over a time interval (Olivares et al., 2011; Smith and Spangel, 2005).

In SIFT/MS, the analyte concentration is calculated by Equation 1 based on the rate coefficient (k) of the reaction between the neutral compound and the precursor ion, the ratio between product ion count rate (P) and precursor ion count rate (I), and the reaction time in the flow tube (t) (Guimbaud et al., 2007; Smith and Spangel, 2005), which was set at 5 ms in the Syft model used for this project. During sampling, the analyte present in the sample ($[A]_{\text{sample}}$) is diluted by the carrier gas in the flow tube, whose analyte concentration ($[A]_{\text{ft}}$) depends on the operating conditions of the flow tube – temperature (T_{ft}), pressure (P_{ft}), sample flow (ϕ_s), carrier gas flow (ϕ_c) – and on the Boltzmann constant (k_b), as described by Equation 2 (Smith and Spangel, 2005). At low analyte concentrations, Equation 1 can be approximated to a linear correlation between $[A]_{\text{ft}}$ and P/I ratio (Equation 3), if the limit of $k[A]_{\text{ft}}$ approaching zero is considered in the exponential expression (Smith and Spangel, 2005). This linear approximation is only valid when P/I is less than 0.4, *i.e.* the product ion count rate (P) does not represent more than 40% of its precursor count rate (I) and it only describes primary ionization reactions (without clusters

formation). When more than one product ion is generated, P represents the sum of all product ion count rates (Smith and Spanel, 2005).

$$\frac{P}{I} = \frac{(1 - e^{-k[A]_{ft}})}{e^{-k[A]_{ft}}} \quad (1)$$

$$[A]_{\text{sample}} = [A]_{ft} \frac{T_{ft} k_b (\varphi_s + \varphi_c)}{P_{ft} \varphi_s} \quad (2)$$

$$\frac{P}{I} = k[A]_{ft} t \quad (3)$$

Based on the reactional mechanism proposed by Martinez (1982) and Voukides et al. (2009), carboxylic acids are potential by-products of aldehydes gas ozonation. Hence, butanoic acid was also monitored during the ozonation experiments along with BA and O₃. As shown in Table 1, Butanoic acid and BA are ionized by all positive precursor ions (H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺) (Michalcikova and Spanel, 2014; Spanel et al., 2002, 1997; Spanel and Smith, 1998). Ozone is ionized by three negative precursor ions (NO₂⁻, O₂⁻ and HO⁻) (Williams et al., 2002) and NO₂⁻ is the most indicated precursor ion for high concentrations (until 100 ppmv of ozone). In order to avoid overlapping of product ions, butanoic acid concentrations were quantified by NO⁺ spectra and a product ion with a *m/z* ratio of 118, whereas butanal was monitored by product ions with *m/z* ratios equal to 44 and 72 in O₂⁺ spectra. Ozone was determined with a *m/z* ratio of -62 in NO₂⁻ spectra.

Table 1. Product ions of the reactions between BA, O₃ and butanoic acid with H₃O⁺, NO⁺, O₂⁺ and NO₂⁻, with their respective rate coefficients and branching ratios in SIFT/MS.

Precursor ion	Compound Molar mass (g mol ⁻¹)	Butanal 72	Ozone 48	Butanoic acid 88
	k ^a	3.8 ^c		2.9 ^d
H ₃ O ⁺	Product ion [<i>m/z</i>] (BR ^b)	C ₄ H ₉ O ⁺ [73] (95%) ^c C ₄ H ₇ ⁺ [55] (5%) ^c	-	C ₄ H ₉ O ₂ ⁺ [89] (91%) ^d C ₄ H ₇ O ⁺ [71] (9%) ^d
	k ^a	3.1		1.9 ^d
NO ⁺	Product ion [<i>m/z</i>] (BR ^b)	C ₄ H ₇ O ⁺ [71] (100%)	-	NO ⁺ .C ₄ H ₈ O ₂ [118] (77%) ^d C ₄ H ₇ O ⁺ [71] (23%) ^d
	k ^a	2.8		2.1 ^d
O ₂ ⁺	Product ion [<i>m/z</i>] (BR ^b)	C ₂ H ₄ O ⁺ [44] (48%) C ₄ H ₈ O ⁺ [72] (52%)	-	C ₂ H ₄ O ₂ ⁺ [60] (78%) ^d C ₃ H ₅ O ₂ ⁺ [73] (17%) ^d C ₄ H ₈ O ₂ ⁺ [88] (5%) ^d
	k ^a		0.17	
NO ₂ ⁻	Product ion [<i>m/z</i>] (BR ^b)	-	NO ₃ ⁻ [-62] (100%)	-

^aRate coefficient given in units of 10⁻⁹ cm³molecule⁻¹s⁻¹. ^bBranching ratio (BR) represents the product ion distribution (appearance percentage) when more than one precursor is generated. ^cKinetic parameters from Spanel et al. (2002). ^dKinetic parameters from Michalcíková and Spanel (2014).

Method performance

In GC/FID, the limit of detection (LOD) and quantification (LOQ) were calculated as three and ten times the background level, respectively, resulting in 0.02 ng for LOD and 0.07 ng for LOQ. In concentration units, LOQ obtained for BA was 0.5 ppmv. The gas calibration *via* syringe pump was performed with 5 levels of BA concentrations, between LOQ and 3200 times the LOQ, with a coefficient of determination (R^2) equal to 0.9962. The repeatability was of 15% for concentrations up to 100 times the LOQ and equal to 5% for the rest of the domain. The gas calibration was validated by direct injection of liquid standards using methanol as solvent. The difference between both calibration methodologies was of less than 6.5% for BA.

In SIFT/MS, the linearity is valid when the precursor ion is in excess compared to product ions. In order to verify the linearity range of SIFT/MS measurements for each selected precursor ion, a calibration procedure was carried out varying BA concentration from 0.15 ppmv to 15 ppmv and ozone from 1 ppmv to 100 ppmv, both in 4 levels. The coefficient of determination (R^2) of P/I ratio versus BA concentration at the flow tube was equal to 0.9852 (where P was the sum of product ions O_2^+ [44] and O_2^+ [72] and I was O_2^+ [32]), whereas for O_3 R^2 was equal to 0.9527 (considering P as NO_2^- [-62] and I as NO_2^- [-46]). From the linear regression of P/I ratio *versus* $[A]_{ft}$, it was also possible to obtain k , which was determined dividing the slope by the reaction time in the flow tube. For BA, k_{NO^+} and $k_{O_2^+}$ obtained by this procedure were equal to $(3.1 \pm 0.9) \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $(2.8 \pm 0.8) \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectively, which are similar to those reported by Spanel et al. (2002, 1997). In the case of ozone, $k_{NO_2^-}$ was equal to $(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which are also similar to previously reported values (Williams et al., 2002). In SIFT/MS, LOD was defined as three times the standard deviation of the mean in the background measurements, which were calculated by blank spectra in absence of BA and O_3 , according to the expression proposed by Milligan et al. (2007). LOD depends on the mean background count rate of the product ion at specific m/z ratio; on the time of measurement and on the sensitivity of SIFT/MS device (which represents how many product ions at the specific m/z ratio were produced for a given concentration of analyte) (Milligan et al., 2007; Ross, 2008). Considering 100 s of time analysis, the LOD for BA was 0.3 ppbv by O_2^+ [44] and O_2^+ [72] and 0.2 ppbv for NO^+ [71]. For ozone, LOD was equal to 40 ppbv by NO_2^- for 60 s of time analysis [-62].

In both analytical techniques, blank chromatograms and spectra were continuously obtained in order to verify the presence of pollutants in dry air and the absence of BA and O_3 in the system before the experiments. The parameters associated to analytical performance of PA are reported in the *Support Information*.

The uncertainties of ozone concentration measured by UV analyzer were calculated by the method of error propagation, considering the standard deviation of a measurement time of 15 min (data recorded each 30 s) and uncertainty of the analytical system (estimated at 25% for 100 ppmv of O₃ and < 1% for ozone concentration superior to 4000 ppmv). The uncertainties from the SIFT/MS quantification were obtained from LabSyft® Data Analysis and were equal to the standard deviation of the mean concentration for a measurement time of 300 s), whereas those from GC/FID were calculated by the standard deviation of at least three chromatograms.

Results and Discussion

Ozonation of aldehydes

Preliminary experiments were carried out to verify if SIFT/MS and GC/FID would result to similar removal efficiencies of aldehydes. Initially, ozonation of BA was conducted considering a reactor temperature (T_{reactor}) equal to 25 °C, relative humidity in the reactor (RH) at 0.1%, a residence time in the reactor (t_{RES}) of 2 s and ozone concentration at the reactor inlet equal to 69 ± 4 ppmv ($[\text{O}_3]_{\text{in}}$). These operating conditions were compatible with those applied by Kolar and Kastner (2010), who have reported a removal efficiency of 80% through homogeneous reaction of aldehydes with ozone.

With a BA inlet concentration set point at 5 ppmv, *i.e.* when ozone was not fed into the reactor, concentrations measured by GC/FID and by SIFT/MS in absence of ozone ($[\text{BA}]_{\text{without ozone}}$) were respectively 5.5 ± 0.3 ppmv and 5.7 ± 0.1 ppmv, according to *Figure 2*. However, when ozone was sent into the reactor, BA concentration in presence of ozone ($[\text{BA}]_{\text{with ozone}}$) measured by GC/FID was 0.6 ± 0.1 ppmv, whereas by SIFT/MS was 5.3 ± 0.1 ppmv. GC/FID results suggest a removal efficiency of BA up to 90%, which did not tally with SIFT/MS measurements. Similar conflicting results were obtained for PA ozonation, as shown in *Figure SI-1* in *Support Information*.

Increasing of ozonation reactor temperature

Due to the contradictory results of outlet aldehyde concentrations obtained by GC/FID and SIFT/MS devices when T_{reactor} was 25°C, complementary experiments were conducted only focusing on ozonation of BA, since the similarity of BA and PA behaviors have already been confirmed in the preliminary tests. By varying the T_{reactor} from 25 °C to 100 °C, two aspects were simultaneously investigated: (i) the repeatability of conflicting results and (ii) the impact of reactor conditions on removal efficiency of BA, *i.e.* if ozone-aldehydes reaction (seen by GC/FID) really happens in the gas ozonation reactor.

BA concentrations were monitored by SIFT/MS and by GC/FID simultaneously and in the same operating conditions applied previously ($[BA]_{\text{without ozone}}$ set point at 5 ppmv, RH at 0.1% and t_{RES} equal to 2 s). As it is shown in *Figure 2*, in addition to 25 °C, 4 more levels of T_{reactor} were investigated (45 °C; 65 °C; 85 °C and 100 °C) and with $[O_3]_{\text{in}}$ equal to 58 ± 6 ppmv in average. The ozonation of BA has shown to be independent of the reactor temperature, since BA concentration during ozonation step ($[BA]_{\text{with ozone}}$) stayed at a constant level even with temperature increase. In absence of ozone, GC/FID and SIFT/MS measured similar BA concentrations ($[BA]_{\text{without ozone}}$ equal to 4.6 ± 0.7 ppmv). However, when the reactor was fed by ozone, the measurements were discordant whatever the temperature considered. According to GC/FID results, $[BA]_{\text{with ozone}}$ was 0.6 ± 0.2 ppmv for all reactor temperatures, while $[BA]_{\text{with ozone}}$ measured by SIFT/MS was 4.3 ± 0.6 ppmv. No variation between ozone concentration at the inlet ($[O_3]_{\text{in}}$) and outlet of the reactor ($[O_3]_{\text{out}}$) could be detected, due to its large excess (*Figure 2*).

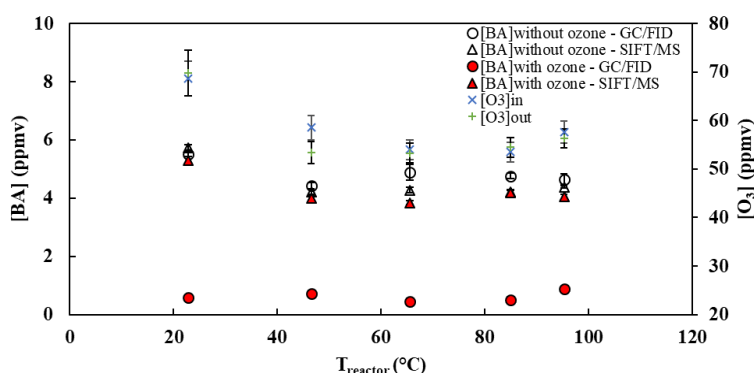


Figure 2. BA concentration measured by GC/FID and by SIFT/MS and ozone concentration measured by UV analyzer ($[O_3]_{\text{in}}$) and by SIFT/MS ($[O_3]_{\text{out}}$) for a range of reactor temperature with the same ozonation conditions: dry atmosphere (RH = 0.1%) and $t_{\text{RES}} = 2$ s.

In *Figure 3*, GC/FID and SIFT/MS analyses are compared at the extremes of T_{reactor} range: 25 °C (*Figure 3A* and *Figure 3B*) and 100 °C (*Figure 3C* and *Figure 3D*). In presence of 58 ppmv of ozone, BA peak intensity (retention time of 4.6 min) in the GC chromatogram (*Figure 3A* and *Figure 3C*) decreased compared to the chromatogram profile without ozone, suggesting that around 85% of BA was removed from gas matrix through reaction with ozone. In addition to BA peak reducing, new chromatographic peaks also appeared in the chromatogram profile in presence of ozone for both reactor temperatures, which may indicate by-products generation. The biggest by-product peak (retention time of 9.2 min) was identified as butanoic acid by injection of liquid standards.

Regarding the SIFT/MS results, both characteristic product ions of BA at m/z 44 and 72 in O_2^+ spectra have shown the same count rate in presence or absence of ozone (*Figure 3B* and

CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES

Aldehydes gas ozonation monitoring: interest of SIFT/MS versus GC/FID (Chemosphere)

Figure 3D), which is also valid for precursor ion (O_2^+ [32]) and product ion of butanoic acid (O_2^+ [60] and O_2^+ [73]). From O_2^+ spectra, the ozone occurrence did not dramatically modify m/z and count rate distributions of BA-air matrix, except for m/z 46, which only appeared when ozone was present for both T_{reactor} . Peaks at m/z 46 and m/z 64 have also been detected in presence of ozone in H_3O^+ spectra (Figure SI-2A and Figure SI-3A in Support Information), probably due to NO_2 production in the ozone generator, since NO_2^+ (m/z 46) is its characteristic product ion. The non-variability of m/z and count rate distribution, and consequently, of chemical composition in BA-air matrix was also confirmed by H_3O^+ spectra, NO^+ spectra and NO_2^+ spectra for T_{reactor} of 25°C and of 100°C (in Figure SI-2 and Figure SI-3 in Support Information, respectively).

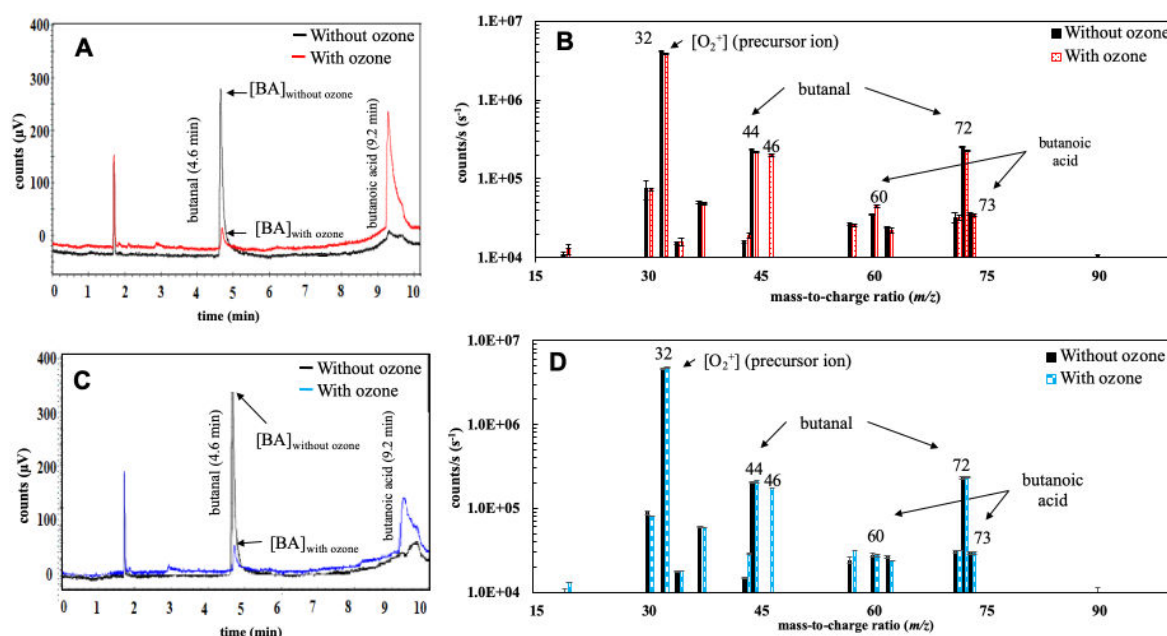


Figure 3. A) GC/FID chromatogram of BA detection in absence of ozone (black line) and in presence of ozone (red line) with $T_{\text{reactor}} = 25^\circ\text{C}$. B) SIFT/MS full mass scan O_2^+ spectra of BA-air matrix without ozone (dark bars) and in presence of ozone (red dotted bars) with $T_{\text{reactor}} = 25^\circ\text{C}$. C) GC/FID chromatogram of BA detection in absence of ozone (black line) and in presence of ozone (blue line) with $T_{\text{reactor}} = 100^\circ\text{C}$. D) SIFT/MS full mass scan O_2^+ spectra of BA-air matrix without ozone (dark bars) and in presence of ozone (blue and striped bars) with $T_{\text{reactor}} = 100^\circ\text{C}$.

Therefore, four aspects can be highlighted regarding the conflicting results: (i) the decrease of aldehyde concentrations and by-products generation according to GC/FID; (ii) the non-removal of aldehydes and no by-product generation based on SIFT/MS measurements; (iii) the repeatability of GC/FID and SIFT/MS results in presence of ozone and (iv) the stable apparent removal of BA for T_{reactor} varying from 25 °C to 100 °C. The association of these aspects

suggests that the ozone-aldehydes reaction – previously assumed to be located in the reactor – occurs elsewhere between the GC inlet and the GC system.

Varying GC parameters

Some GC parameters were tested to verify a probable influence on aldehyde analysis, i.e. on the apparent aldehyde removal. As an aldehyde-ozone reaction seems to happen, the GC injection temperature ($T_{GC\ inj.}$) – set initially at 250 °C – showed the highest potential to be the interference-causing parameter. In addition, residence time in the injector was 1.3 s, based on the GC operating conditions (split ratio, column gas flow and liner volume).

The removal efficiency of BA was monitored when $T_{GC\ inj.}$ was varied from 250 °C to 100 °C, as shown in *Figure 4*. BA concentrations were measured by GC/FID with operating conditions kept constant ($[BA]_{without\ ozone}$ at 22 ppmv; $T_{reactor}$ at 25 °C; RH at 0.1% and $[O_3]_{in}$ at 163 ppmv). The attenuation of removal efficiency with decreasing of GC injector temperature suggests that GC operating conditions indeed affect the BA ozonation.

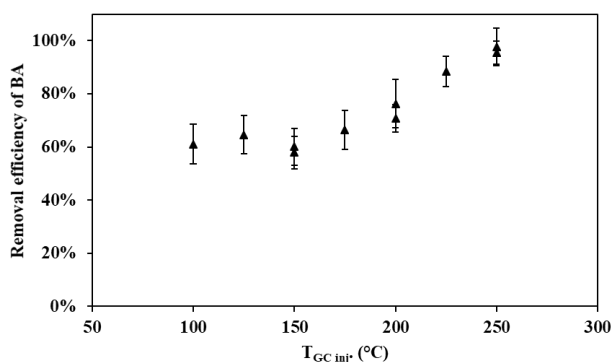


Figure 4. Removal efficiency of BA (▲) profile according to a range of $T_{GC\ inj.}$ under similar operating conditions in the reactor: $[BA]_{without\ ozone} = 22 \pm 1$ ppmv; $[O_3]_{in} = 163 \pm 15$ ppmv; dry atmosphere (RH = 0.1 %); $T_{reactor}$ at 25 °C and $t_{RES} = 2$ s.

In the GC chromatograms in *Figure 5A*, the overlapped profiles for $T_{GC\ inj.}$ at 250 and 100 °C demonstrate that when ozone was not in the gas matrix, BA detection by GC/FID was not impacted by $T_{GC\ inj.}$ changing, which confirms that no thermal degradation of BA occurred due to high injector temperatures. However, in presence of ozone (63 ± 4 ppmv), the BA peaks in *Figure 5B* for $T_{GC\ inj.}$ at 250 and 100 °C were no longer overlapped, but they were less intense than those without ozone. BA concentration decreased from 25 ± 2 ppmv to 4.2 ± 0.2 ppmv when $T_{GC\ inj.}$ was set at 250 °C, whereas at $T_{GC\ inj.}$ of 100 °C, the concentration decrease was smaller (from 25 ± 2 ppmv to 14 ± 1 ppmv).

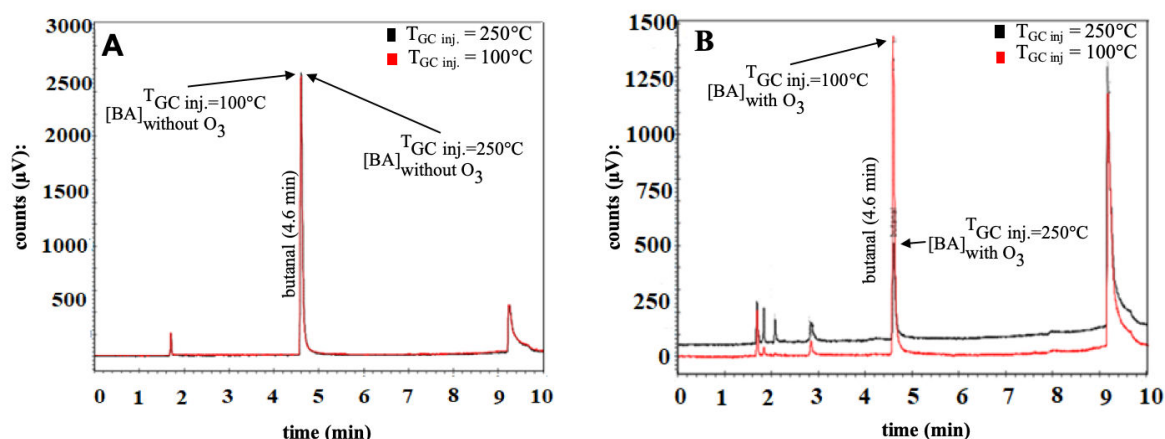


Figure 5. GC/FID chromatograms of BA detection carried out with $[BA]_{\text{without ozone}}$ at 25 ± 2 ppmv; T_{reactor} at 25°C ; RH at 0.1% and $[O_3]_{\text{in}}$ at 63 ± 4 ppmv. A) Chromatogram profiles during stabilization time of BA-dry air matrix (without ozone) when $T_{\text{GC inj.}}$ was at 250°C (dark line) and at 100°C (red line). B) Chromatogram profile with ozone when $T_{\text{GC inj.}}$ was at 250°C (dark line) and at 100°C (red line).

The gain in BA concentration with $T_{\text{GC inj.}}$ reduction only when ozone was added confirms that BA reacts with ozone somewhere in the GC system, and not in the reactor as it could be wrongly supposed if SIFT/MS analysis was not available.

Nonetheless, $T_{\text{GC inj.}}$ may not be the only GC parameter that causes the interference on aldehydes analysis, since even when T_{reactor} was at 100°C , no removal efficiency was detected by SIFT/MS whereas it was observed by GC/FID at $T_{\text{GC inj.}}$ equal to 100°C .

Complementary experiments were conducted to better understand the role of the GC injector (detailed in *Figure SI-4* in *Support Information*). It was observed that the removal efficiency of BA measured by GC/FID mainly depended on ozone concentration, but it showed a light influence of the residence time in the GC injector.

Different models of inlet liner (model Topaz 23301, Restek Corporation, USA) and of GC capillary column (non-polar; 100% PDMS Rtx-1; 60 m, $320\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$) were tested using the same operating conditions ($T_{\text{GC inj.}}$ at 250°C ; split ratio equal to 20:1; $[BA]_{\text{without ozone}}$ at 30 ppmv; $[O_3]_{\text{in}}$ at 60 ppmv and RH equal to 0.1%), but similar removal efficiencies were achieved compared to the models described in *Analytical Methods*. In addition, BA removal did not change even when a longer capillary column was used, in which the dead time and the retention time of BA (9.15 min) were higher. It suggests that aldehyde-ozone reactions may not be affected by a longer analysis time, and consequently, the reaction does not happen during the passage of the gas through the capillary column. Furthermore – based on *Figure 3*, *Figure 5* and *Figure SI-1*, *Support Information* – the chromatographic peaks related to PA and BA were

still present (at a smaller intensity) and narrow and symmetric peaks of the reaction product have appeared. According to Dettmer-Wilde and Engewald (2014), these chromatogram characteristics suggest that the aldehyde-ozone reactivity probably takes place in the injector or at column head, through a fast reaction that is completed before entering into the column.

Therefore, the ozonation of aldehydes in GC may occur due to a catalytic pathway. Some GC material could act as a catalyst, as it was already observed for metal oxides, zeolites and carbon-based materials which can enhance the ozone-oxidation of VOCs (Brodu et al., 2012; Kastner et al., 2008; Masuda et al., 2001; Oyama, 2000). On the surface of these catalysts, the ozone reacts with the active sites (Lewis acid site) to form secondary oxidizing agents (atomic oxygen, peroxide ions, hydroxyl radicals), which subsequently react with the pollutants (Abou Saoud et al., 2019; Brodu et al., 2018; Wang et al., 2018).

As far we know, the ozone decomposition on PDMS stationary phase has not been discussed in the literature. There are only studies that investigate the PDMS decomposition – in form of membranes or microfluidic systems – through reaction with ozone or in contact of non-thermal plasma (Alves dos Santos et al., 2015; Duffy et al., 1998; Fu et al., 2009). The aim of these studies was to explore the changing of material properties, which was not related to catalysis or degradation of VOC. Nevertheless, they have evidenced the reactivity between ozone and PDMS. Duffy *et al.* (1998), for example, have demonstrated that the attack of the non-thermal plasma was at the silicon atoms, converting the $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ groups on the surface to $-\text{O}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}\text{O}-$ groups. Another example is the studies conducted by Fu *et al.* (2009) that have investigated the attack of ozone (generated by UV light) on membranes made by PDMS. Besides the generation of silanol groups (SiOH) on the polymeric chain – in accordance with Duffy *et al.* (1998) – the authors have also identified the formation of an inorganic SiO_2 layer over the surface. In addition, the UV/ozone treatment has been applied to remove layer of organic compound present at the surface of PDMS membranes, due to generation of radicals and oxygen atom. Furthermore, these silanol groups exhibit acid properties, which could act as active sites and interact with polar analytes (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014) and also decompose ozone, as demonstrated by Monneyron *et al.* (2003b) in their studies of catalytic ozonation using zeolites.

In summary, we could explain the conversion of aldehyde by a reaction of ozone with the silicone-based material of the GC column, which is enhanced by the high temperature of the GC injector and generates silanol groups. This silanol group could act as active sites and lead, in the presence of ozone, to the formation of radical species that react with the aldehydes.

Conclusion

An ozone-GC interference was evidenced in the operating conditions applied in this study (using silicone stationary phase), leading to falsely low aldehyde concentration in presence of ozone. Since GC injector temperature was not the only interference-causing parameter, the ozone-aldehyde reaction is probably catalyzed by some material of GC injector and/or column. In the case when GC/FID must be applied to analyze an ozone-containing gas matrix, a preliminary ozone-removal step is thereby required.

The untrue aldehydes quantification by GC/FID could only be verified by comparison with a second analytical approach – SIFT/MS –, which is based on a different operation principle, and thereby, does not present the same drawbacks as GC. SIFT/MS is the most indicated analytical device to monitor VOCs in presence of ozone, since it has proven to yield reliable results and to be indifferent to ozone disturbance. In addition, SIFT/MS is a faster and more sensitive technique, which is an interesting advantage in the environmental odor context that often faces limitations related to low odor threshold limits.

The major outcome of this study is the warning of applying GC/FID for aldehyde detection in presence of ozone. The use of unsuitable analytical devices could lead to unreliable results, and if this analytical device is associated to chemical processes, it could result in a process misinterpretation. For example, in case of this study, due to the use of GC/FID using silicone stationary phase, aldehyde removal values could be wrongly attributed to gas ozonation treatment.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support for the research by French National Agency for Research and Technology and Agro Innovation International (CIFRE 2015/1233). The authors thank Mr. Laurent Willain for his support and helpful advices.

References

- Abou Saoud, W., Assadi, A.A., Guiza, M., Bouzaza, A., Aboussaoud, W., Soutrel, I., Ouederni, A., Wolbert, D., Rtimi, S., **2018**. Abatement of ammonia and butyraldehyde under non-thermal plasma and photocatalysis: Oxidation processes for the removal of mixture pollutants at pilot scale. *Chem. Eng. J.* 344, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.068>
- Abou Saoud, W., Assadi, A.A., Guiza, M., Loganathan, S., Bouzaza, A., Aboussaoud, W., Ouederni, A., Rtimi, S., Wolbert, D., **2019**. Synergism between non-thermal plasma and photocatalysis: Implications in the post discharge of ozone at a pilot scale in a catalytic fixed-bed reactor. *Appl. Catal. B Environ.* 241, 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.029>

- Alves dos Santos, F.R., Borges, C.P., da Fonseca, F.V., **2015**. Polymeric materials for membrane contactor devices applied to water treatment by ozonation. *Mater. Res.* 18, 1015–1022. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.016715>
- Anet, B., Lemasle, M., Couriol, C., Lendormi, T., Amrane, A., Le Cloirec, P., Cogny, G., Fillières, R., **2013**. Characterization of gaseous odorous emissions from a rendering plant by GC/MS and treatment by biofiltration. *J. Environ. Manage.* 128, 981–987. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.028>
- Aragón, P., Atienza, J., Climent, M.D., **2000**. Analysis of organic compounds in air: A review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 30, 121–151. <https://doi.org/10.1080/10408340091164207>
- Bildsoe, P., Adamsen, A.P.S., Feilberg, A., **2012**. Effect of low-dose liquid ozonation on gaseous emissions from pig slurry. *Biosyst. Eng.* 113, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2012.06.009>
- Blazy, V., de Guardia, A., Benoist, J.C., Daumoin, M., Guiziou, F., Lemasle, M., Wolbert, D., Barrington, S., **2015**. Correlation of chemical composition and odor concentration for emissions from pig slaughterhouse sludge composting and storage. *Chem. Eng. J.* 276, 398–409. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.031>
- Bourdin, D., Desauziers, V., **2014**. Development of SPME on-fiber derivatization for the sampling of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air. *Anal Bioanal Chem* 406, 317–328. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7460-6>
- Brodu, N., Manero, M.H., Andriantsiferana, C., Pic, J.S., Valdés, H., **2018**. Gaseous ozone decomposition over high silica zeolitic frameworks. *Can. J. Chem. Eng.* 96, 1911–1918. <https://doi.org/10.1002/cjce.23141>
- Brodu, N., Zaitan, H., Manero, M.H., Pic, J.S., **2012**. Removal of volatile organic compounds by heterogeneous ozonation on microporous synthetic alumina silicate. *Water Sci. Technol.* 66, 2020–2026. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.385>
- Brosillon, S., Manero, M.-H.H., Foussard, J.-N.N., **2001**. Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: experimental and theoretical breakthrough curves. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3571–3575. <https://doi.org/10.1021/es010017x>
- Dettmer-Wilde, K., Engewald, W., **2014**. Practical Gas Chromatography: A Comprehensive Reference. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-54640-2>
- Dewulf, J., Van Langenhove, H., Wittmann, G., **2002**. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. *Trends Anal. Chem.* 21, 637–646. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00804-X](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00804-X)
- Domeno, C., Rodríguez-Lafuente, A., Martos, J.M., Bilbao, R., Nerín, C., **2010**. VOC removal and deodorization of effluent gases from an industrial plant by photo-oxidation, chemical oxidation, and ozonation. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2585–2591. <https://doi.org/10.1021/es902735g>
- Duffy, D.C., McDonald, J.C., Schueller, O.J.A., Whitesides, G.M., **1998**. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Anal. Chem.* 70, 4974–4984. <https://doi.org/10.1021/ac980656z>
- Fang, J.J., Yang, N., Cen, D.Y., Shao, L.M., He, P.J., **2012**. Odor compounds from different sources of landfill: Characterization and source identification. *Waste Manag.* 32, 1401–1410. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.02.013>
- Fu, Y.J., Qui, H.Z., Liao, K.S., Lue, S.J., Hu, C.C., Lee, K.R., Lai, J.Y., **2009**. Effect of UV-Ozone treatment on poly(dimethylsiloxane) membranes: surface characterization and gas separation performance. *Langmuir* 26, 4392–4399. <https://doi.org/10.1021/la903445x>

- Guimbaud, C., Catoire, V., Bergeat, A., Michel, E., Schoon, N., Amelynck, C., Labonnette, D., Poulet, G., **2007**. Kinetics of the reactions of acetone and glyoxal with O_2^+ and NO^+ ions and application to the detection of oxygenated volatile organic compounds in the atmosphere by chemical ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 263, 276–288. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.03.006>
- Helmig, D., **1999**. Air analysis by gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 843, 129–146.
- Hera, D., Langford, V., McEwan, M., McKellar, T., Milligan, D., **2017**. Negative reagent ions for real time detection using SIFT-MS. *Environments* 4, 16. <https://doi.org/10.3390/environments4010016>
- Huang, H., Huang, H., Zhan, Y., Liu, G., Wang, X., Lu, H., Xiao, L., Feng, Q., Leung, D.Y.C., **2016**. Environmental Efficient degradation of gaseous benzene by VUV photolysis combined with ozone-assisted catalytic oxidation : Performance and mechanism. *Applied Catal. B: Environ.* 186, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.055>
- Huffel, K. Van, Heynderickx, P.M., Dewulf, J., Langenhove, H. Van, **2012**. Measurement of odorants in livestock buildings: SIFT-MS and TD-GC-MS. *Chem. Eng. Trans.* 30, 67–72.
- Kahnt, A., Iinuma, Y., Böge, O., Mutzel, A., Herrmann, H., **2011**. Denuder sampling techniques for the determination of gas-phase carbonyl compounds : A comparison and characterisation of in situ and ex situ derivatisation methods. *J. Chromatogr. B* 879, 1402–1411. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2011.02.028>
- Kastner, J.R., Ganagavaram, R., Kolar, P., Teja, A., Xu, C., **2008**. Catalytic ozonation of propanal using wood fly ash and metal oxide nanoparticle impregnated carbon. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/es0707512>
- Kerc, A., Olmez, S.S., **2010**. Ozonation of odorous air in wastewater treatment plants. *Ozone Sci. Eng.* 32, 199–203. <https://doi.org/10.1080/01919511003792102>
- Klasson, K.T., Jones, S.A., Walker, A.B., **2003**. Measurement of ozone via an indirect gas chromatography method. *Ozone Sci. Eng.* 25, 155–158. <https://doi.org/10.1080/713610670>
- Kolar, P., Kastner, J.R., **2010**. Low-temperature catalytic oxidation of aldehyde mixtures using wood fly ash: Kinetics, mechanism, and effect of ozone. *Chemosphere* 78, 1110–1115. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.033>
- Lee, J.H., Batterman, S.A., Jia, C., Chernyak, S., **2006**. Ozone artifacts and carbonyl measurements using Tenax GR, Tenax TA, Carbopack B, and Carbopack X adsorbents. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 56, 1503–1517. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464560>
- Li, Y., Cheng, S., Yuan, C., Lai, T., Hung, C., **2018**. Removing volatile organic compounds in cooking fume by nano-sized TiO_2 photocatalytic reaction combined with ozone oxidation technique. *Chemosphere* 208, 808–817. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.035>
- Liu, D., Feilberg, A., Adamsen, A.P.S., Jonassen, K.E.N., **2011**. The effect of slurry treatment including ozonation on odorant reduction measured by in-situ PTR-MS. *Atmos. Environ.* 45, 3786–3793. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.028>
- Majchrzak, T., Wojnowski, W., Lubinska-Szczygeł, M., Róžańska, A., Namieśnik, J., Dymerski, T., **2018**. PTR-MS and GC-MS as complementary techniques for analysis of volatiles: A tutorial review. *Anal. Chim. Acta* 1035, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.056>
- Martinez, R.I., **1982**. The mechanism of O_3 -Aldehyde reactions. *Int. J. Chem. Kinet.* 14, 237–

- 249.
- Martinez, T., Bertron, A., Escadeillas, G., Ringot, E., Simon, V., **2014**. BTEX abatement by photocatalytic TiO₂-bearing coatings applied to cement mortars. *Build. Environ.* 71, 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.10.004>
- Masuda, J., Fukuyama, J., Fujii, S., **2001**. Ozone injection into an activated carbon bed to remove hydrogen sulfide in the presence of concurrent substances. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 51, 750–755. <https://doi.org/10.1080/10473289.2001.10464310>
- McClenny, W.A., Colon, M., Oliver, K.D., **2001**. Ozone reaction with n-aldehydes (n = 4–10), benzaldehyde, ethanol, isopropanol, and n-propanol adsorbed on a dual-bed graphitized carbon–carbon molecular sieve adsorbent cartridge. *J. Chromatogr. A* 929, 89–100.
- Michalcikova, R.B., Spáňal, P., **2014**. A selected ion flow tube study of the ion molecule association reactions of protonated (MH⁺), nitrosonated (MNO⁺) and dehydroxylated (M–OH)⁺ carboxylic acids (M) with H₂O. *Int. J. Mass Spectrom.* 368, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2014.04.010>
- Michel, E., Schoon, N., Amelynck, C., Guimbaud, C., Catoire, V., Arijs, E., **2005**. A selected ion flow tube study of the reactions of H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺ with methyl vinyl ketone and some atmospherically important aldehydes. *Int. J. Mass Spectrom.* 244, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2005.04.005>
- Milligan, D.B., Francis, G.J., Prince, B.J., McEwan, M.J., **2007**. Demonstration of selected ion flow tube MS detection in the parts per trillion range. *Anal. Chem.* 79, 2537–2540. <https://doi.org/10.1021/ac0622678>
- Monneyron, P., Manero, M.H., Mathé, S., **2007**. A combined selective adsorption and ozonation process for VOCs removal from air. *Can. J. Chem. Eng.* 85, 326–332. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450850307>
- Monneyron, P., Mathé, S., Manero, M.-H., Foussard, J.-N., **2003**. Regeneration of high silica zeolites via Advanced Oxidation Processes-A preliminary study about adsorbent reactivity toward ozone. *Chem. Eng. Res. Des.* 81, 1193–1198. <https://doi.org/10.1205/026387603770866371>
- Nagata, Y., **2003**. Measurement of odor threshold by Triangle Odor Bag method. *Odor Meas. Rev.* 118–127.
- Nicolas, M., Ramalho, O., Maupetit, F.-O., **2007**. Reactions between ozone and building products: Impact on primary and secondary emissions. *Atmos. Environ.* 41, 3129–3138. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.06.062>
- Noseda, B., Ragaert, P., Pauwels, D., Anthierens, T., Van Langenhove, H., Dewulf, J., Devlieghere, F., **2010**. Validation of Selective Ion Flow Tube Mass Spectrometry for fast quantification of volatile bases produced on Atlantic Cod (*Gadus morhua*). *J. Agric. Food Chem.* 58, 5213–5219. <https://doi.org/10.1021/jf904129j>
- Olivares, A., Dryahina, K., Navarro, J.L., Smith, D., Spáňal, P., Flores, M., **2011**. SPME-GC-MS versus selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) analyses for the study of volatile compound generation and oxidation status during dry fermented sausage processing. *J. Agric. Food Chem.* 59, 1931–1938. <https://doi.org/10.1021/jf104281a>
- Oyama, S.T., **2000**. Chemical and catalytic properties of ozone. *Catal. Rev.* 42, 279–322. <https://doi.org/10.1081/CR-100100263>
- Pal, R., Kim, K., **2008**. Gas chromatographic approach for the determination of carbonyl compounds in ambient air. *Microchem. J.* 90, 147–158. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.05.007>

- Parmar, G.R., Rao, N.N., **2009**. Emerging control technologies for volatile organic compounds. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39, 41–78. <https://doi.org/10.1080/10643380701413658>
- Perraud, V., Meinardi, S., Blake, D.R., Finlayson-Pitts, B.J., **2016**. Challenges associated with the sampling and analysis of organosulfur compounds in air using real-time PTR-ToF-MS and offline GC-FID. *Atmos. Meas. Tech.* 9, 1325–1340. <https://doi.org/10.5194/amt-9-1325-2016>
- Prince, B.J., Milligan, D.B., McEwan, M.J., **2010**. Application of selected ion flow tube mass spectrometry to real-time atmospheric monitoring. *Rapid Commun. Mass Spectrom* 24, 1763–1769. <https://doi.org/10.1002/rcm>
- Roland, U., Holzer, F., Kopinke, F.D., **2005**. Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds: Part 2. Ozone decomposition and deactivation of γ -Al₂O₃. *Appl. Catal. B Environ.* 58, 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.11.024>
- Ross, B.M., **2008**. Sub-parts per billion detection of trace volatile chemicals in human breath using Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry. *BMC Res. Notes* 1:41, 1–5. <https://doi.org/10.1186/1756-0500-1-41>
- Sicard, P., Agathokleous, E., Araminiene, V., Carrari, E., Hoshika, Y., De Marco, A., Paoletti, E., **2018**. Should we see urban trees as effective solutions to reduce increasing ozone levels in cities? *Environ. Pollut.* 243, 163–176. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.049>
- Smith, D., Spanel, P., **2005**. Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis. *Mass Spectrom. Rev.* 24, 661–700. <https://doi.org/10.1002/mas.20033>
- Spanel, P., Jib, Y., Smith, D., **1997**. SIFT studies of the reactions of H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺ with a series of aldehydes and ketones. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 165/166, 25–37.
- Spanel, P., Smith, D., **1998**. SIFT studies of the reactions of H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺ with a series of volatile carboxylic acids and esters. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 172, 137–147.
- Spanel, P., Van Doren, J.M., Smith, D., **2002**. A selected ion flow tube study of the reactions of H₃O⁺, NO⁺, and O₂⁺ with saturated and unsaturated aldehydes and subsequent hydration of the product ions. *Int. J. Mass Spectrom.* 213, 163–176.
- Szulejko, J.E., Kim, K., **2015**. Derivatization techniques for determination of carbonyls in air. *Trends Anal. Chem.* 64, 29–41. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.08.010>
- Thevenet, F., Loganathan, S., Guaitella, O., Barakat, C., Rousseau, A., **2014**. Plasma-catalyst coupling for volatile organic compound removal and indoor air treatment : A review. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/22/224011>
- Tuduri, L., Desauziers, V., Fanlo, J.L., **2001**. Potential of Solid-Phase Microextraction fibers for the analysis of Volatile Organic Compounds in air. *J. Chromatogr. Sci.* 39, 521–529.
- Uchiyama, S., Inaba, Y., Kunugita, N., **2012**. Ozone removal in the collection of carbonyl compounds in air. *J. Chromatogr. A* 1229, 293–297. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.01.062>
- Vega, E., Martin, M.J., Gonzalez-Olmos, R., **2014**. Integration of advanced oxidation processes at mild conditions in wet scrubbers for odorous sulphur compounds treatment. *Chemosphere* 109, 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.061>
- Vitola Pasetto, L., Richard, R., Pic, J.-S., Manero, M.-H., Violleau, F., Simon, V., **2019**. Hydrogen sulphide quantification by SIFT/MS: highlighting the influence of gas moisture. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1650919>
- Volckaert, D., Heynderickx, P.M., Fathi, E., Langenhove, H. Van, **2016**. SIFT-MS a novel tool for monitoring and evaluating a biofilter performance. *Chem. Eng. J.* 304, 98–105.

- <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.138>
- Voukides, A.C., Konrad, K.M., Johnson, R.P., **2009**. Competing mechanistic channels in the oxidation of aldehydes by ozone. *J. Org. Chem.* 74, 2108–2113. <https://doi.org/10.1021/jo8026593>
- Wang, X., Romanias, M., Thévenet, F., Rousseau, A., **2018**. Geocatalytic uptake of ozone onto natural mineral dust. *Catalysts* 8, 263. <https://doi.org/10.3390/catal8070263>
- Williams, S., Campos, M.F., Midey, A.J., Arnold, S.T., Morris, R.A., Viggiano, A.A., **2002**. Negative ion chemistry of ozone in the gas phase. *J. Phys. Chem. A* 106, 997–1003. <https://doi.org/10.1021/jp012929r>
- Woolfenden, E., **2010**. Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air Part 1: Sorbent-based air monitoring options. *J. Chromatogr. A* 1217, 2674–2484. <https://doi.org/10.15713/ins.mmj.3>
- Zhang, Y., Pagilla, K.R., **2013**. Gas-phase ozone oxidation of hydrogen sulfide for odor treatment in water reclamation plants. *Ozone Sci. Eng.* 35, 390–398. <https://doi.org/10.1080/01919512.2013.796861>
- Zhu, W., Koziel, J.A., Cai, L., Özsoy, H.D., Leeuwen, J.H. Van, **2015**. Quantification of carbonyl compounds generated from ozone-based food colorants decomposition using on-fiber derivatization-SPME-GC-MS. *Chromatography* 2, 1–18. <https://doi.org/10.3390/chromatography2010001>

Aldehydes gas ozonation monitoring: interest of SIFT/MS versus GC/FID

Leticia Vitola Pasetto^{1,2}, Valérie Simon², Romain Richard¹, Jean-Stéphane Pic³, Frédéric Violleau^{2*}, Marie-Hélène Manero¹

(1) Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France.

(2) Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, LCA, Université de Toulouse, INRA, INPT-ENSIACET, Toulouse, France.

(3) Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, Université de Toulouse, CNRS, INRA, INSA, Toulouse, France.

Support Information

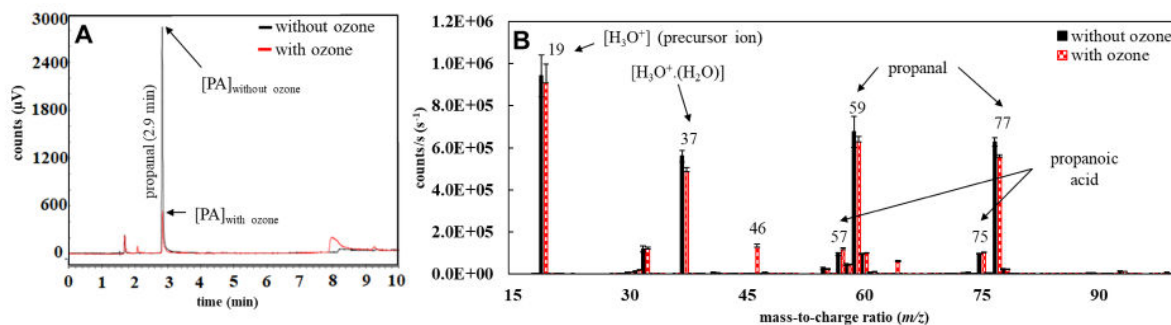


Figure SI- 1. Analytical results of ozonation of PA with 30 ppmv of $[PA]_{\text{without ozone}}$; 60 ppmv of $[O_3]_{\text{in}}$; t_{RES} equal to 2 s; RH at 0.1% and T_{reactor} at 25 °C. **A)** GC/FID chromatogram for PA detection in absence of ozone (black line) and in presence of ozone (red line). **B)** SIFT/MS full mass scan H_3O^+ spectra of PA-air matrix without ozone (dark bars) and in presence of ozone (striped red bars). Characteristic product ions of PA are H_3O^+ [59] and its cluster H_3O^+ [77] (Spanel et al., 1997) and of propanoic acid are H_3O^+ [57] and H_3O^+ [75] (Michalcikova and Spanel, 2014). By GC/FID: LOD = 0.3 ppmv and LOQ = 1 ppmv. By SIFT/MS: LOD = 0.1 ppbv.

*Corresponding author. Email: frederic.violleau@purpan.fr . Tel. +33 5 61 15 29 78 Current address: Ecole d'Ingénieurs de PURPAN, 75 voie du TOEC, BP 57611, 31076 TOULOUSE Cedex 3, France

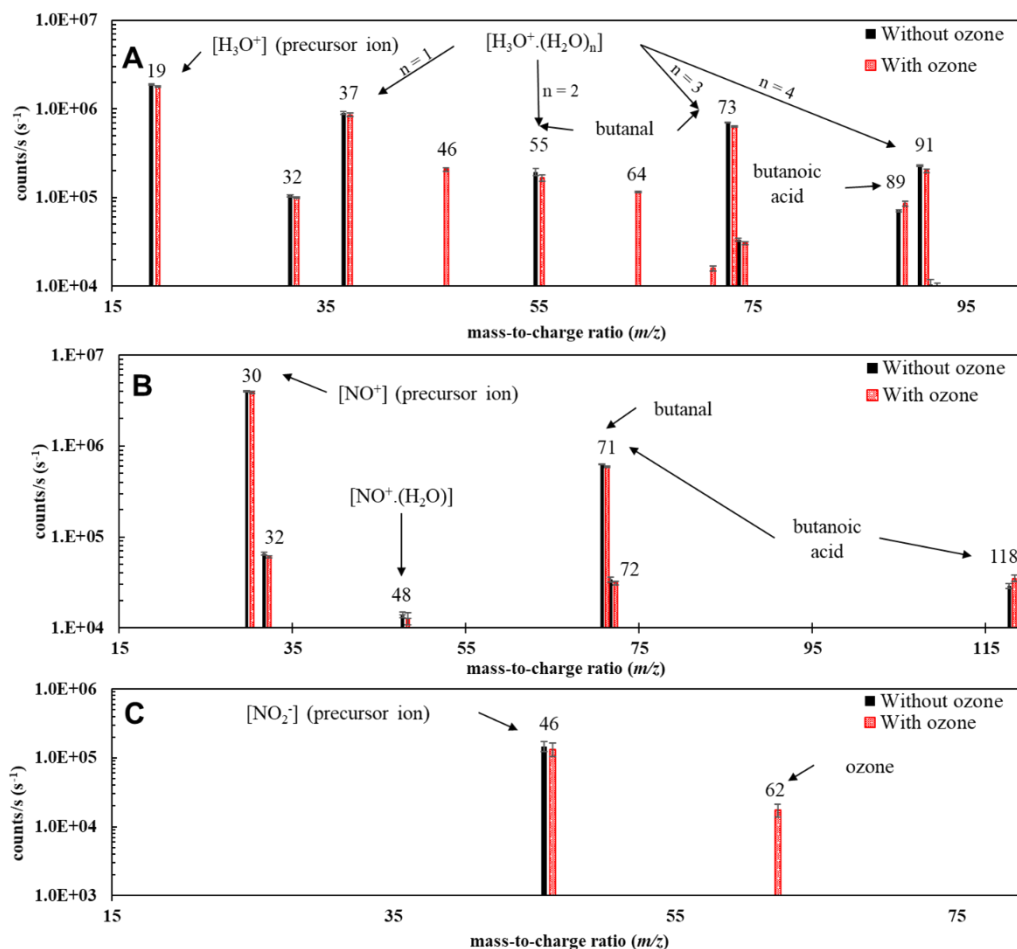


Figure SI- 2. Complementary spectra from ozonation of BA obtained by SIFT/MS with $T_{\text{reactor}} = 25\text{ }^\circ\text{C}$, which BA-air matrix is represented by dark bars and BA-air- O_3 matrix by the red dotted bars. **A)** Full mass scan of NO^+ spectra. **B)** Full mass scan of H_3O^+ spectra, which shows the potential overlapping of product ion $m/z = 55$ and 73 of BA and H_3O^+ ($m/z = 19$) and $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ ($m/z = 37$). **C)** Full mass scan of NO_2^+ spectra.

CHAPITRE III. ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES

Aldehydes gas ozonation monitoring: interest of SIFT/MS versus GC/FID
(Chemosphere)

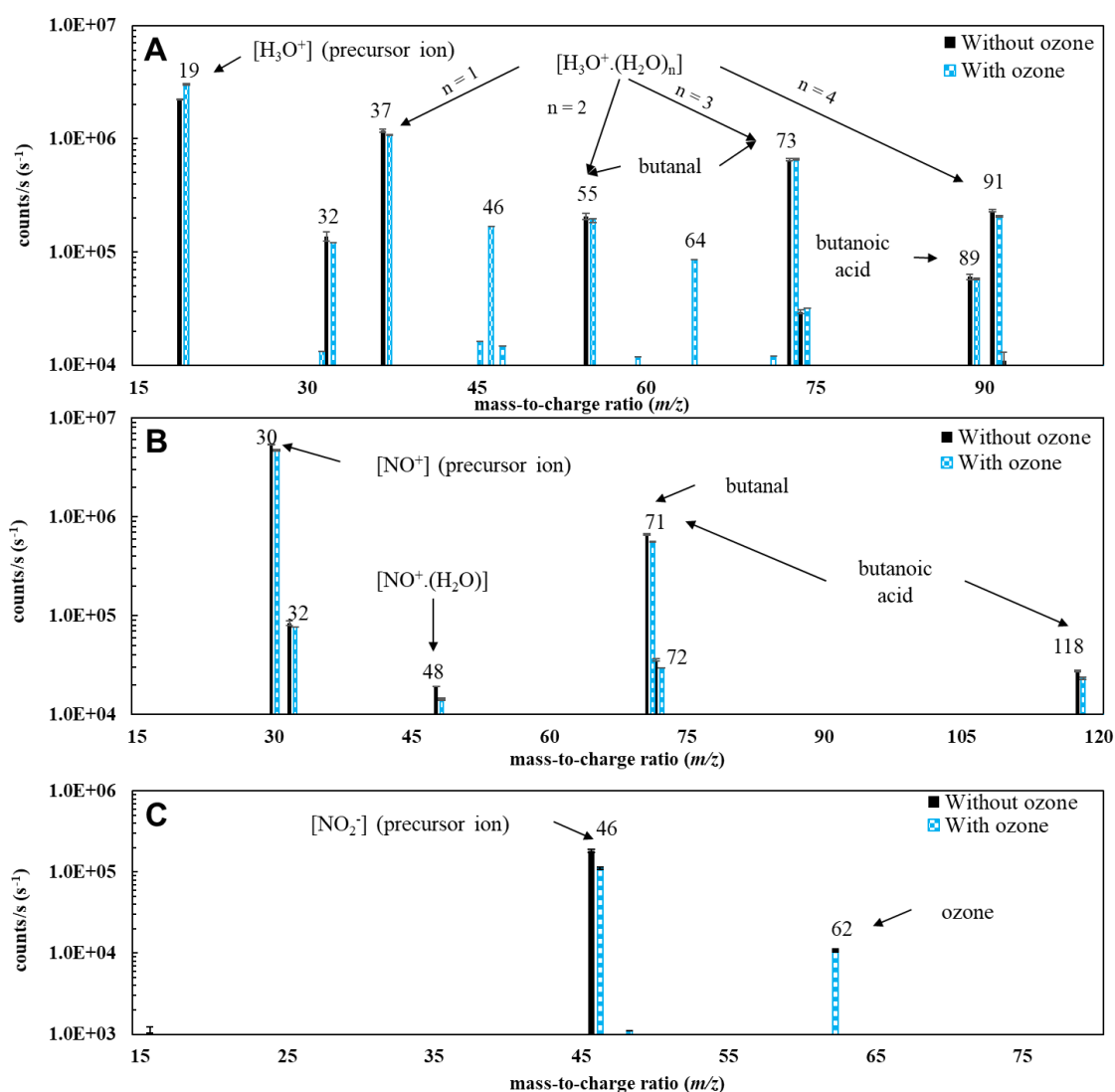


Figure SI- 3. Complementary spectra from ozonation of BA obtained by SIFT/MS with $T_{\text{reactor}} = 100$ °C, which BA-air matrix is represented by dark bars and BA-air- O_3 matrix by the red dotted bars. **A)** Full mass scan of NO^+ spectra. **B)** Full mass scan of H_3O^+ spectra, which shows the potential overlapping of product ion $m/z = 55$ and 73 of BA and H_3O^+ ($m/z = 19$) and $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ($m/z = 37$). **C)** Full mass scan of NO_2^+ spectra.

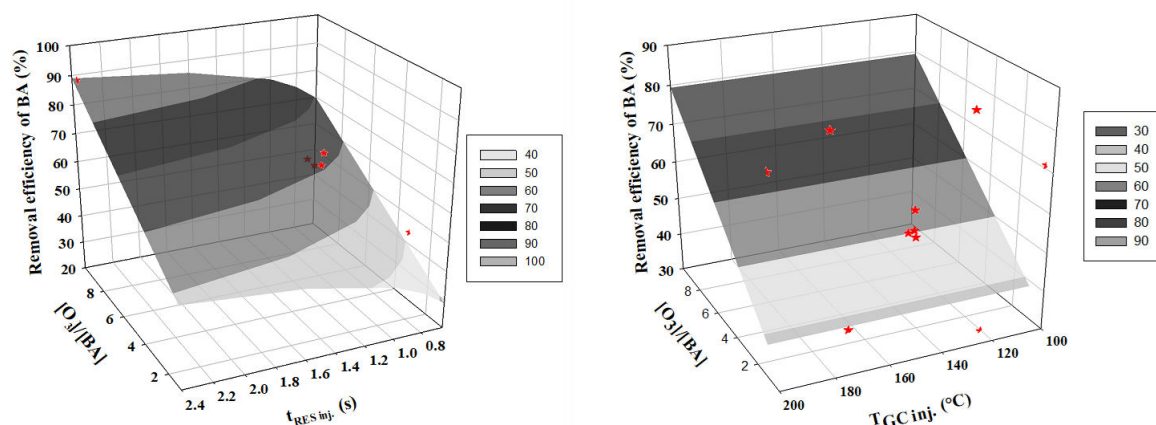


Figure SI- 4. Surface response based on fitting model (second-order effects with first-order interactions) proposed by Doehlert experimental design (more deeply explained by Ferreira et al., (2004)). In this experimental design, the effect of $T_{GC\ inj.}$ (100 – 200 °C); residence time in the injector, $t_{RES\ inj.}$, (0.6 – 2.4 s) and inlet molar ratio between ozone and butanal, $[O_3]_{in}/[BA]_{in}$, (1 – 13) on the removal efficiency of BA was investigated with a fixed $[BA]_{in}$ equivalent to 27 ± 2 ppmv and RH to 0.1% . **A)** Surface response considering $T_{GC\ inj.}$ fixed at 150 °C and experimental results (★). **B)** Surface response considering $t_{RES\ inj.}$ fixed at 1 s and experimental results (★).

III.3 Analyse des composés soufrés par SIFT/MS

Le suivi des concentrations des composés soufrés a été envisagé uniquement par SIFT-MS et non par une analyse chromatographique en ligne comme pour les aldéhydes car nous ne disposons ni d'un détecteur spécifique aux composés soufrés, ni d'un spectromètre de masse couplé au chromatographe. H₂S, le sulfure d'éthyle méthyle (MES) et le disulfure diméthyle (DMDS) sont les trois composés soufrés ciblés dans ce travail. La quantification de H₂S par SIFT/MS a nécessité une étude plus approfondie en raison de sa faible affinité protonique (§I.1.3.3.1.4).

III.3.1 Analyse de H₂S

III.3.1.1 Présentation du travail

La quantification de H₂S par SIFT/MS est réalisée au moyen de l'ion précurseur H₃O⁺, car d'une part, NO⁺ ne réagit pas avec H₂S et O₂⁺ a une cinétique de réaction trop lente (P Spanel and Smith, 2000). Toutefois, dans les conditions humides, la réaction inverse d'ionisation de H₂S est favorisée (Équation III.1) et la réaction d'ionisation est aussi affectée par la génération de clusters d'eau, qui à son tour, est dépendante du gaz vecteur utilisé dans le dispositif SIFT/MS (§I.1.3.3.1.4).

Il s'avère que les paramètres cinétiques disponibles dans la base des données LabSyft® ont été obtenus en utilisant l'hélium. Ces valeurs se sont montrées valides pour l'azote seulement pour les conditions où l'échantillon était sec, nécessitant une correction pour les conditions humides.



En plus de la correction des paramètres cinétiques, nous avons mis en évidence que l'incertitude de la mesure de la concentration de l'H₂S par SIFT/MS augmente en fonction de l'humidité de l'échantillon, étant moins précis au fur et à mesure que l'intensité du signal lié à l'ion produit caractéristique est plus faible. L'étude et la méthodologie appliquées afin de quantifier de manière fidèle la concentration d'H₂S en conditions humides en utilisant l'azote comme gaz vecteur a été sujet d'un troisième article intitulé « *Hydrogen sulphide quantification by SIFT/MS: highlighting the influence of gas moisture* » publié par la revue *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (<https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1650919>).

III.3.1.2 Article 3

Hydrogen sulphide quantification by SIFT/MS: highlighting the influence of gas moisture

Leticia Vitola Pasetto^{1,2}, Romain Richard¹, Jean-Stéphane Pic³, Marie-Hélène Manero¹, Frédéric Violleau² and Valérie Simon^{2,§}

(1) Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France.

(2) Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, LCA, Université de Toulouse, INRA, INPT-ENSIACET, Toulouse, France.

(3) Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, Université de Toulouse, CNRS, INRA, INSA, Toulouse, France.

Abstract

The quantification of hydrogen sulphide (H₂S) by Selected Ion Flow Tube coupled with Mass Spectrometry (SIFT/MS) was investigated for application in industrial emission context, usually faced with concentrations of water vapour higher than the saturation at room condition. H₂S concentrations measured by SIFT/MS (using nitrogen as carrier gas and flow tube temperature at 119 °C) were affected by water content, reducing the sensibility for H₂S measurements. Accurate concentrations were obtained when the influence of water was considered on SIFT/MS analysis, requiring although the information about water content in the sample. In addition, the association of low concentration of H₂S (around 50 ppbv) and high humidity level (4.0%vol of water) was highlighted as a critical point for measuring H₂S by SIFT/MS, due to the sensibility reduction as function of water content and the measurement uncertainty enhancement at low signal intensity.

Keywords: Chemical Ionization Mass Spectrometry, hydrogen sulphide, water interference, Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry

Introduction

Reduced sulphur compounds (RSCs) are key-compounds in Environmental Chemistry due to their association to acid rain, odour nuisance and potential health hazard [1–3]. They are emitted from natural and industrial activities, such as volcanic eruptions, landfills, wastewater treatments, pulp-and-paper and chemical plants [4,5]. Allowing its low odour threshold limit (0.15 ppbv [6]) to its common detection in polluted atmospheric analysis [4,7], hydrogen sulphide (H₂S) was chosen as a model compound for RSCs. Furthermore, H₂S is the major impurity in the natural gas, which concentration must be monitored in order to ensure the regulatory level [8,9].

[§]Corresponding author. Email: valerie.simon@ensiacet.fr. Tel. +33 5 34 32 35 52. Current address: École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, 4 Allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France.

Several analytical methods have been developed in order to quantify H_2S . Those based on Gas Chromatography (GC) are the most used techniques, in combination with specific sulphur detectors such as Electron Capture Detector (ECD), Flame Photometric Detector (FPD), Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD), Sulphur Chemiluminescence Detector (SCD) and Atomic Emission Detection (AED) [2,3]. The analysis of H_2S based on GC usually applies a Thermodesorption (TD) device in order to obtain lower limit of detection (LOD). Even if interesting LOD values could be achieved by GC methods, chromatographic and sampling interferences can still occur in presence of water and oxidants (such as ozone, sulphur dioxide and nitrogen oxides) [2,4].

More recently and in parallel to GC-based methods, the use of Chemical Ionization coupled with Mass Spectrometry (ICMS) has been reported in literature for H_2S quantification [9–12]. Real-time analysis, high sensitivity and low LOD are some of the advantages common to ICMS techniques, such as Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR/MS) and Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT/MS). For both PTR/MS and SIFT/MS, H_2S concentration is calculated based on the ionization reaction of H_2S with H_3O^+ precursor ion, which generates the H_3S^+ product ion, since the proton affinity of H_2S (705 kJ mol^{-1}) is higher than H_2O (691 kJ mol^{-1}) [9,10,12]. However, this slight difference on proton affinity values may lead to a more complex analysis of H_2S than usual.

Previously studies regarding the quantification of H_2S in humid air by PTR/MS [9,12] have demonstrated that, in presence of water, the reverse ionization reaction (proton transfer from H_3S^+ to H_2O) occurs and H_2S concentrations must be corrected regarding the water content. In addition, it was reported a decrease on the sensitivity of PTR/MS when analysing H_2S in presence of water [9]. Similar disturbance on H_2S measurements due to humidity presence was also observed in SIFT/MS analysis [10] and thus, accurate H_2S concentrations are only possible if the secondary reactions of H_3S^+ are considered. Furthermore, the water clusters formation of $\text{H}_3\text{S}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n=1,2,3}$ (hydrated hydronium ions) must be taking into account [10]. In addition to the proton transfer from H_3S^+ to H_2O , Spanel and Smith [10] have indicated the exothermic switching reaction of $\text{H}_3\text{S}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n=1,2}$ with H_2O (generating $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n=1,2}$ and H_2S) may also occur. According to another study from Spanel and Smith [13], the clusters formation happens *via* sequential three-body association, in which helium molecule (carrier/inert gas) present at the reaction chamber (flow tube) acts as stabilising-agent. Therefore, as H_2S quantification depends on the water clusters generation, which in turn is influenced by the inert compound, the use of a different molecule as carrier gas could lead to distinct results in terms of H_2S quantification in humid air.

In this work, the influence of humidity in the quantification of H₂S by SIFT/MS was deeper investigated in order to adequate SIFT/MS analysis for industrial emission context (usually faced with humidity content higher than atmospheric level [14–16]). The impact of the humidity on H₂S quantification was investigated by monitoring the sensibility and the uncertainty of SIFT/MS device (which was operated in different conditions compared to those reported in the literature [10], *i.e.* higher flow tube temperature and nitrogen as carrier gas). In addition, an empirical model was proposed in order to satisfactorily quantify H₂S concentrations even in extreme humidity conditions.

Material and Methods

Materials

The H₂S calibration was performed between 0.05 ppmv and 1.6 ppmv (in 6 levels) from the mix of a gas cylinder standard (100 ppmv of H₂S in nitrogen, Air Liquide, France) and an air stream (ZR55, oil-free air ISO 8573-1 class 0, Atlas Copco France) integrated to air filter (Olympian Plus, Norgren, UK), which gas flows were controlled by mass flowmeters (SLA 5850S-B Brooks Instruments, USA). A humidification system (Serv'Instrumentation, France) was employed to generate calibrated water content ([H₂O]) from 0.01 %vol (dry air, dew point equal to -40 °C at 101.3 kPa) until 5.00 %vol (dew point equal to 33 °C at 101.3 kPa), in 7 levels, which are described in *Table 1*. When water concentration reaches 2.00 %vol (equivalent to dew point of 17 °C), the air stream is nearly saturated (> 80% of relative humidity) at room conditions (20 °C and 101.3 kPa). Therefore, for the conditions when water content was superior to 2.00 %vol, the system was heated until 40 °C thanks to a hot circulating oil bath (Model 1160S, VWR, USA), composed of a stainless steel smooth-coil immersed in a synthetic thermoliquid (Ultra 350, Lauda, Germany) installed at the air line after the humidification system. The gas line between the mixture point and the SIFT/MS was isolated and heated using a heated cable (FGR-100, Omegalux, France) to prevent condensation.

Table 1. Levels of humidity in the air sample studied at atmospheric pressure.

[H ₂ O] (%vol)	Dew point (°C)	Air temperature (°C)	Relative humidity (%)
0.01	-40	20	0
0.50	-3.5	20	20
1.20	9.5	20	50
2.00	17	20	75
2.30	20	40	35
3.50	26	40	50
5.00	33	40	70

SIFT/MS analysis

In SIFT/MS system, H₂S concentration is determined thanks to the reaction of the molecule with the H₃O⁺ precursor ion and the detection of its product ion by MS. Produced by a microwave discharge in SIFT/MS device (Voice 200*ultra*, Syft Technologies Ltd, New Zealand), the precursor ion was selected by a first quadrupole mass filter and injected to the flow tube by a nitrogen flow (180 NmL min⁻¹) as carrier gas, whereas the sample was introduced by a calibrated capillary (20 NmL min⁻¹). In the flow tube (kept at 119 °C and 0.07 kPa), the reaction between the analyte (neutral compound) and the selected precursor ion was held, generating product ions with specific mass-to-charge ratios (*m/z*). The product ions were quantified by a second quadrupole mass spectrometer, calculating a count rate (signal intensity in counts s⁻¹) [17–19].

The analyte present in the sample ($[A]_{\text{sample}}$) was diluted by the carrier gas in the flow tube, whose analyte concentration ($[A]_{\text{ft}}$) depends on the operating conditions of the flow tube – temperature (T_{ft}), pressure (P_{ft}), sample flow (φ_s), carrier gas flow (φ_c) – and on the Boltzmann constant (k_b), as described by *Equation 1* [17].

$$[A]_{\text{ft}} = [A]_{\text{sample}} \frac{P_{\text{ft}}}{T_{\text{ft}} k_b} \frac{\varphi_s}{(\varphi_s + \varphi_c)} \quad (1)$$

$[A]_{\text{ft}}$ was also calculated by *Equation 2* based on the rate coefficient (*k*) of the reaction between the neutral compound and the precursor ion, the reaction time in the flow tube (*t*), the ratio between the precursor ion count rate at time equal to 0 ($[I]_0$) and time *t* ($[I]$) [17,20]. For the Syft model used for this project, reaction time was around 5 ms.

$$\frac{[I]}{[I]_0} = \exp(-k[A]_{\text{ft}}t) \quad (2)$$

As the product ion count rate ($[P]$) can be expressed as the difference between $[I]_0$ and $[I]$ (in case of mono-component and *m/z* inferior to 100 [21]), *Equation 2* becomes *Equation 3*.

$$\frac{[P]}{[I]} = \frac{1 - \exp(-k[A]_{\text{ft}}t)}{\exp(-k[A]_{\text{ft}}t)} \quad (3)$$

At low analyte concentrations, *Equation 3* can be approximated to a linear correlation between $[A]_{\text{ft}}$ and $[P]/[I]$ ratio (*Equation 4*), if the limit of $k[A]_{\text{ft}}t$ approaching zero is considered in the exponential expression [17]. This linear approximation is only valid for small values of $[P]/[I]$ ($\ll 1$). Moreover, *Equation 4* also integrates the diffusion-correcting factor (D_f), which is

usually assumed as unity except when the size of the precursor and the product ion is greatly different [17,21]. In presence of water, clusters ions are likely generated and therefore, the count rates of all product ions originated from analyte A and all secondary clusters precursor ions with its respective rate coefficient must be taking into account in order to correctly calculate $[A]_{ft}$ [17].

$$[A]_{ft} = \frac{D_f \sum_{i=1}^n [P_i]}{t \sum_{j=1}^m [I_j] k_j} \quad (4)$$

In case of H_2S , rate coefficients proposed in the kinetic library from LabSyft[®] 1.6.2 (analytical software related to SIFT/MS instrument, Syft Technologies Ltd, New Zealand) are shown in *Table 2* for helium as carrier gas. These values are in agreement with several studies in the literature [10,11,22]. Two product ions are proposed: H_3S^+ with m/z ratio equal to 35 and $H_3S^+.(H_2O)$ with m/z equal to 53.

Table 2. Rate coefficients of H_2S .

Precursor ion	Rate coefficient ($cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$)
$H_3O^+ (m/z \ 19)$	1.6×10^{-9}
$H_3O^+.(H_2O) (m/z \ 37)$	5×10^{-12}
$H_3O^+.(H_2O)_2 (m/z \ 55)$	5×10^{-12}
$H_3O^+.(H_2O)_3 (m/z \ 73)$	5×10^{-12}

According to studies carried out by Milligan *et al* [23], in SIFT/MS instrument, LOD is calculated considering the confidence level equal to three standard deviations above background, whereas limit of quantification (LOQ) is the lowest concentration that can be measured with a precision of $\pm 20\%$ [18,23]. These concentrations are obtained by *Equation 5* (LOD) and *Equation 6* (LOQ), where b_μ represents the mean background count rate (counts s^{-1}) of the product ion at specific m/z ratio, t_m the measurement time (s) and s the sensitivity ($\text{counts s}^{-1} \text{ ppbv}^{-1}$). In this study, b_μ and t_m were calculated from a blank analysis, *i.e.* without the presence of the analyte (H_2S), but still injecting air at its respective humidity content in the SIFT/MS instrument (b_μ represents the global blank, whose noise value was related to the experimental set-up and the SIFT/MS device). Sensitivity was defined as the number of product ions (counts s^{-1}) at the specific m/z ratio produced for a given concentration of analyte

[24,25]. It is important to highlight that, in SIFT/MS analysis, the measurement time affects the LOD and LOQ values (the longer the measurement, the lower LOD and LOQ).

$$\text{LOD}_{\text{ppbv}} = \frac{3\sqrt{b_{\mu}t_m}}{s t_m} \quad (5)$$

$$\text{LOQ}_{\text{ppbv}} = \frac{25 + 5\sqrt{25 + 4 b_{\mu}t_m}}{2 s t_m} \quad (6)$$

Results and Discussion

Accurate H₂S concentration in presence of water

Even applying different operating conditions on SIFT/MS device (flow tube temperature at 119 °C and nitrogen as carrier gas), the injection of a humid air has greatly promoted the water clusters formation, as it has been reported in the literature for helium and flow tube temperature at 25 °C [10,13]. Increasing the water concentration in the flow tube (calculated by *Equation 1* and only considering the water amount injected by the sample), the signal intensity of H₃O⁺ (*m/z* 19) precursor ion has progressively decreased, whereas H₃O⁺.(H₂O) (*m/z* 37), H₃O⁺.(H₂O)₂ (*m/z* 55) and H₃O⁺.(H₂O)₃ (*m/z* 73) ions have been more intense, as shown in *Figure 1*. In dry air condition, the H₃O⁺ (*m/z* 19) precursor ion was the most intense precursor ion. However, when 0.50 %vol of H₂O was present in sample air (equivalent to 7×10^{12} molecule cm⁻³ in flow tube), H₃O⁺ (*m/z* 19) intensity was reduced of 60% at a mixing ratio sample-carrier gas equal to 10%. In conditions when more than 0.50 %vol of H₂O was present in the sample air, the most intense precursor ions were H₃O⁺.(H₂O) (*m/z* 37) and H₃O⁺.(H₂O)₂ (*m/z* 55). The clusters formation by three-body association with nitrogen molecules may also occur in a sequential mechanism, since the signal intensities of H₃O⁺.(H₂O) (*m/z* 37) and H₃O⁺.(H₂O)₂ (*m/z* 55) did not increase significantly, reaching a plateau for water content higher than 2.00 %vol. Meanwhile, H₃O⁺.(H₂O)₃ (*m/z* 73) ion has continued increasing as function of the water concentration.

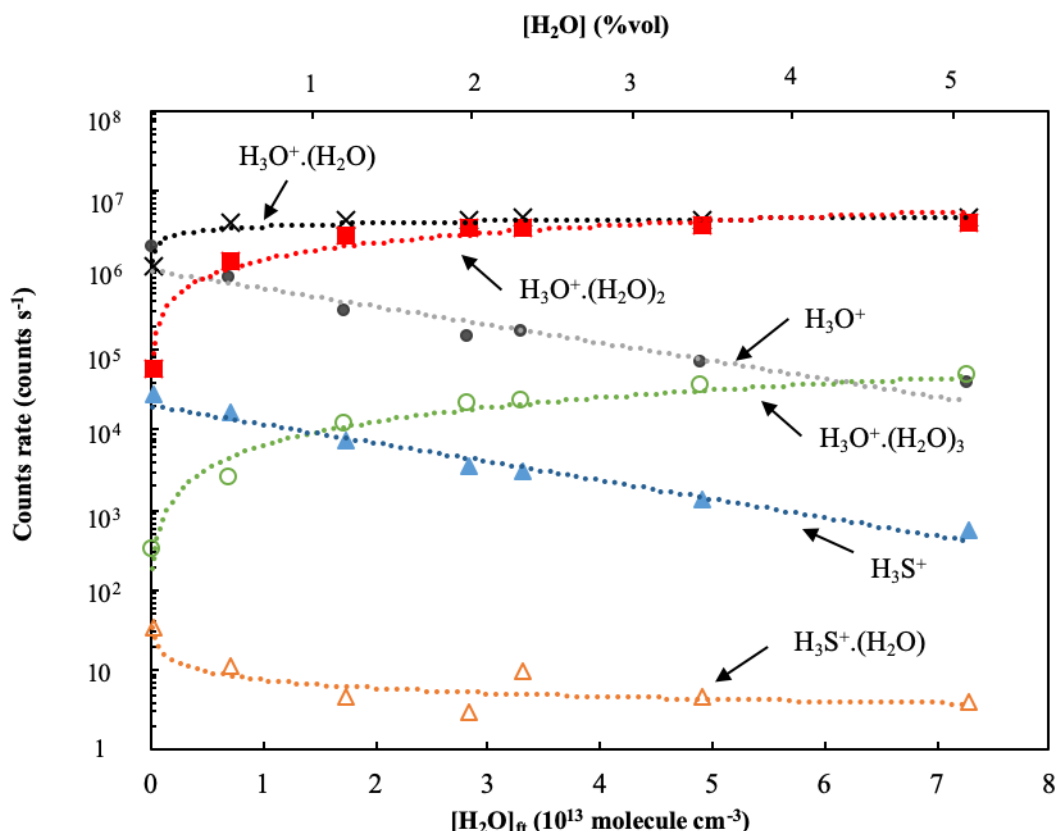


Figure 1. Product and precursor ions counts rate for $[H_2S]$ fixed at 0.5 ppmv as function of H_2O content in the sample (in %vol) and its respective H_2O concentration in flow tube after dilution in nitrogen as carrier gas (in molecule cm^{-3} and calculated by Equation 1), without considering the H_2O generated by SIFT-MS ion source. H_3O^+ (m/z 19) (●); $H_3O^+.(H_2O)$ (m/z 37) (×); $H_3O^+.(H_2O)_2$ (m/z 55) (■); $H_3O^+.(H_2O)_3$ (m/z 73) (○); H_3S^+ (m/z 35) (▲) and $H_3S^+.(H_2O)$ (m/z 53) (△).

Even introducing a fixed H_2S concentration in sample air (equal to 0.5 ppmv), the product ions H_3S^+ (m/z 35) and $H_3S^+.(H_2O)$ (m/z 53) have not resulted in a constant intensity signals, as indicated by Figure 1. Their values have decreased with H_2O concentration increase, in agreement with Spanel and Smith [10], which suggested that reverse ionisation reactions also occur in presence of nitrogen (carrier gas). The decrease of H_3S^+ (m/z 35) with water content seems to be correlated to H_3O^+ (m/z 19) dropping, which could be explained by: (i) the very slow reaction between H_2S and water clusters $H_3O^+.(H_2O)$ (m/z 37), $H_3O^+.(H_2O)_2$ (m/z 55) and $H_3O^+.(H_2O)_3$ (m/z 73) (Bohme *et al* [22] and Williams *et al* [11] have reported rate coefficients $<10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and (ii) the three-body association reaction of H_3S^+ and of $H_3S^+.(H_2O)$ with H_2O molecules and the consequent fast switching reaction of $H_3S^+.(H_2O)_{n=1,2}$ to $H_3O^+.(H_2O)_{n=1,2}$ (since the bond between the H_2O molecules are stronger than with H_2S

molecules [10]). Yet from *Figure 1*, $\text{H}_3\text{S}^+(\text{H}_2\text{O})$ (m/z 53) intensity represented less than 1% of H_3S^+ (m/z 35) intensity, which means this product ion can be negligible in *Equation 4*, without affecting the accurate calculation of H_2S concentration.

These variations on precursor and product ions intensities caused by the water amount were reflected on the calculation of H_2S concentrations. Applying the rate coefficients proposed by LabSyft® kinetic library (*Table 2*), H_2S concentration measured by SIFT/MS showed a deviation compared to standard calibrations (evidenced by the slopes of the linear regression between calibrated and measured concentrations different from 1), except when the dry air was fed (slope of 1.07), as shown in *Figure 2A*. In presence of water, the measured H_2S concentrations were falsely high (except for the highest humidity level). The relative gap between the measured and the calibrated H_2S concentrations was enlarged with H_2O concentration until 2.00%vol (slope values equal to 1.34 and 1.67 for respectively 0.50%vol and 2.00%vol of H_2O). However, from 3.50%vol to 5.00%vol, the opposite effect was identified (slope values equal to 1.18 and 0.88 for respectively 3.50%vol and 5.00%vol of H_2O). Spanel and Smith [10] also reported higher measured H_2S concentrations in presence of water (1×10^{13} molecule cm^{-3} in flow tube), which were explained by the large variation of H_3O^+ precursor ions due to clusters formation.

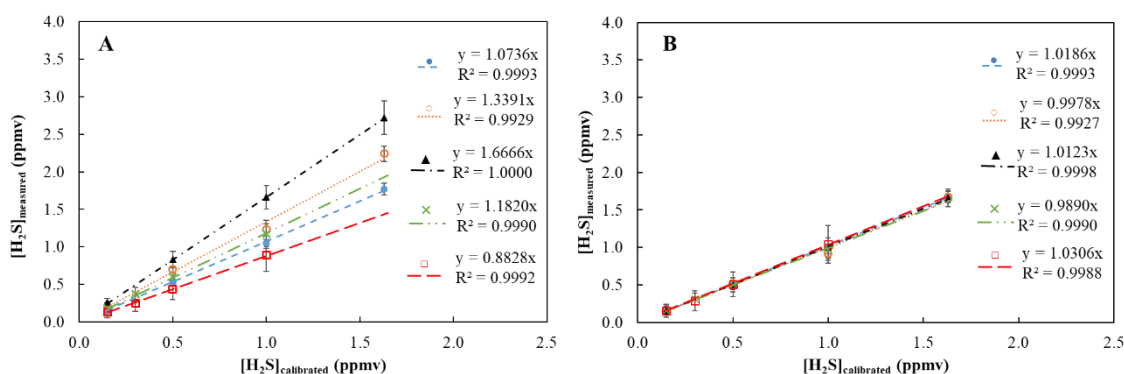


*Figure 2. Comparison between measured and calibrated H_2S concentrations for 5 humidity levels and its respective linear regression (dotted lines): 100 ppmv of H_2O (●); 5000 ppmv of H_2O (○); 20000 ppmv of H_2O (▲); 35000 ppmv of H_2O (×) and 50000 ppmv of H_2O (□). **A)** Considering the ionization rate coefficients values shown in *Table 2*. **B)** Considering the apparent rate coefficient after correcting according to water amount.*

Therefore, it is possible to conclude that the rate coefficients values used by LabSyft® kinetic library did not satisfactorily describe the ionisation reaction of H_2S by H_3O^+ precursor ion in presence of water when applying flow tube temperature at 119 °C and nitrogen as carrier gas.

Applying a similar methodology proposed to measurements of H₂S using PTR/MS [9,12], the rate coefficient of H₃O⁺ (*m/z* 19) was corrected integrating the water concentration and neglecting all reactions of H₂S with water clusters H₃O⁺.(H₂O) (*m/z* 37), H₃O⁺.(H₂O)₂ (*m/z* 55) and H₃O⁺.(H₂O)₃ (*m/z* 73). Therefore, these water clusters ions were no more considered as precursor ions in LabSyft® software. The apparent product formation rate (*kap*₁₉) for the H₃O⁺ (*m/z* 19) precursor ion was calculated multiplying the rate coefficient of H₃O⁺ (*m/z* 19) at dry air ($1.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) by the ratio of the H₂S concentration measured by SIFT/MS (with only H₃O⁺ as precursor ion and rate coefficient of dry air) and the calibrated H₂S concentration. The calculation of *kap*₁₉ was carried out for all levels of H₂S and H₂O concentrations and their values are presented in *Figure 3* with their respective uncertainties. These ones were calculated by propagation error method, which includes the standard deviation of *kap*₁₉ calculated for each H₂S concentration level and the uncertainty from the experimental dispositive to generate the diluted gas mixture (estimated as 10% to lowest H₂S concentrations). In agreement with Li *et al* results [9], the apparent rate coefficient has shown an exponential relationship with humidity level. The value of *kap*₁₉ largely depends on the humidity level, dropping by about a factor of 100 in condition with high water amount (5.00%vol). The increase of the H₂O concentration probably enhances the reverse ionisation reaction (from H₃S⁺ to H₂O), reducing, therefore, the apparent rate coefficient of the reaction between H₂S with H₃O⁺.

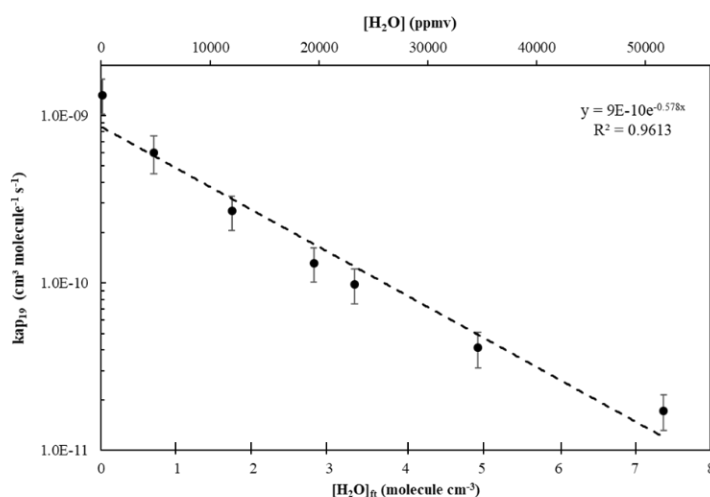


Figure 3. Apparent rate coefficient of precursor ion H₃O⁺ (*m/z* 19) (*kap*₁₉) as function of H₂O concentration.

The H_2S concentrations determined from the corrected values of rate coefficients of precursor ion H_3O^+ (m/z 19) for each level of H_2O concentration are shown in *Figure 2B*, which are in excellent accord with the calibrated H_2S concentrations (all slopes are close to 1 with excellent correlation coefficients). However, the major drawback of this correction method by kap_{19} is that accurate quantification of H_2S by SIFT/MS is only possible if the humidity level of sample is known. Meanwhile, at a fixed level of humidity, the H_2S concentration followed a linear correlation (R^2 close to 1), which means that even if the absolute value of H_2S is not accurate, H_2S concentrations is always proportional to the signal intensity of H_3S^+ (m/z 35) product ion (for the concentration range studied in this work).

Analytical performance

The H_2O concentration has also shown a serious impact on SIFT/MS sensitivity for H_2S , as shown in *Figure 4A*. In dry sample conditions and for a sample flow equal to 20 NmL min^{-1} , each ppmv of H_2S generated around 60000 counts s^{-1} at H_3S^+ (m/z 35). However, when 1.00%vol of H_2O were present in sample gas, H_3S^+ (m/z 35) intensity dropped to 15000 counts s^{-1} for each ppmv of H_2S injected in the sample. This reduction of the sensitivity of SIFT/MS could also be observed in *Figure 1*: at a fixed H_2S concentration, H_3S^+ (m/z 35) product ion gradually decreased with the humidity level augmentation.

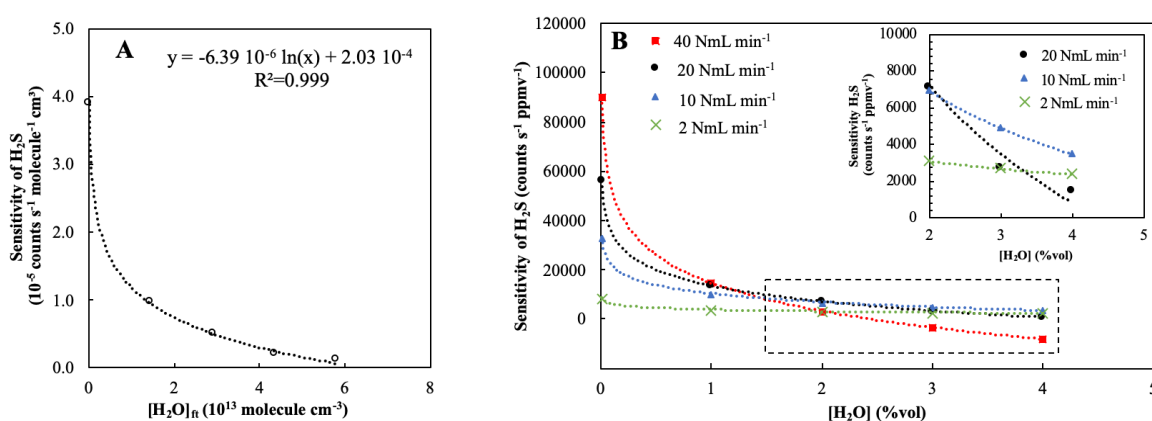


Figure 4. The sensitivity of SIFT/MS for H_2S quantification as function of humidity level. A) Experimental values obtained with $\phi_s = 20 \text{ NmL min}^{-1}$ and considering the sensitivity of H_2S and the H_2O content in the flow tube. B) Effect of sample flow on the sensitivity for 4 sample flows: $\phi_s = 40 \text{ NmL min}^{-1}$ (■), $\phi_s = 20 \text{ NmL min}^{-1}$ (●), $\phi_s = 10 \text{ NmL min}^{-1}$ (▲) and $\phi_s = 2 \text{ NmL min}^{-1}$ (×).

The sensitivity-reducing phenomena with humidity caused two main consequences on analytical performance of SIFT/MS: (i) the increasing of LOD and LOQ and (ii) the raise of uncertainty for H₂S measurements. LOD and LOQ were calculated for five different levels of humidity and considering a measurement time of 100 s (*Table 3*). Comparing, for example, LOQ at dry condition to 4.00%vol of H₂O, the strong effect of water interference is clearly observed: LOQ has increased from 0.040 ± 0.008 ppbv to 1.4 ± 0.3 ppbv. Although, even in critical humidity conditions, LOD of SIFT/MS for H₂S measurements has resulted in lower values compared to GC-based methods usually coupled with TD devices: 0.77 ppbv vs 3.8 ppbv [7].

Table 3. LOD and LOQ of SIFT/MS for H₂S (considering a measurement time of 100 s).

[H ₂ O] (% vol)	LOD (ppbv)	LOQ (ppbv)
0.01	0.02	0.04
1.20	0.05	0.1
2.00	0.1	0.2
3.00	0.4	0.7
4.00	0.8	1.4

We also observed that, in SIFT/MS, uncertainty of signal intensity is tightly connected to its absolute value, and therefore, the less intense the signal, the bigger the uncertainty. This observation can be exemplified in *Figure 5*, where four different levels of H₂S concentrations (0.05 ppmv; 0.15 ppmv; 0.5 ppmv and 1 ppmv) are disposed with their respective uncertainties (the standard deviation of a 400 s measurement time analysis measured by SIFT/MS) as function of H₂O concentration. It is clear that the highest uncertainty (around 35%) was obtained at the lowest value of H₂S concentration (0.05 ppmv) coupled with the highest humidity level (4.00%vol of H₂O), whereas at 1.0 ppmv of H₂S and 4.00%vol of H₂O, the relative uncertainty was reduced to 10%. In summary, low concentration of H₂S in combination with high humidity is a critical point for measuring H₂S by SIFT/MS. The augmentation of the relative uncertainty related to the water content becomes less noticeable as the H₂S concentration increases, since the intensity of H₃S⁺ (*m/z* 35) also rises.

The practical uncertainties obtained were greater than the LOQ values, probably because of the uncertainty of the experimental set up to generate the diluted gas mixture. This uncertainty was

estimated to 10% for the lowest H₂S concentrations and to 2% for the highest H₂S concentrations.

The negative effect of humidity on the sensitivity of H₂S could be minimised by decreasing the sample flow of the SIFT/MS device, since the lower the quantity of water present in the flow tube, the lower the clusters formation. Meanwhile, for a same concentration level in the sample flow, a decrease of the sample flow also reduces the signal intensity of H₃S⁺ (m/z 35), which could affect the analysis uncertainty.

In order to consider these two clearly compensating effects and, hence, to obtain an optimum sample flow in extreme air humidity condition, a theoretical study was carried out. We have considered that the sensitivity of H₂S (in counts s⁻¹ molecule⁻¹ cm³) – associated to the H₂S concentration in the flow tube – would present the same profile as function of the H₂O concentration in flow tube (in molecule cm⁻³) regardless of the sample flow. From the experimental values obtained with 20 NmL min⁻¹ (the only sample flow experimentally feasible), a natural logarithm expression (R^2 equal to 0.999) was adjusted, correlating the sensitivity of H₂S (in counts s⁻¹ molecule⁻¹ cm³) with the [H₂O]_{ft} (in molecule cm⁻³) as shown in *Figure 4A*. Thanks to this expression, we could predict the variation of the sensitivity of H₂S (in counts s⁻¹ ppmv⁻¹) as a function of H₂O content (in %vol) for three different sample flows (40 NmL min⁻¹, 15 NmL min⁻¹ and 2 NmL min⁻¹). These prediction curves are presented in *Figure 4B* simultaneously with the experimental one (20 NmL min⁻¹).

The *Figure 4B* shows that the increase of the sample flow (40 NmL min⁻¹) is disadvantageous for H₂S quantification in extreme humidity conditions (superior to 2.00%vol of H₂O), given that the sensitivity of H₂S decreases vertiginously depending on H₂O concentration. As expected, the decrease of the sample flow (from 20 NmL min⁻¹ to 10 NmL min⁻¹) was beneficial since a higher value of sensitivity was obtained for H₂O content superior to 2.00%vol. Nevertheless, when the sample flow was decreased from 10 NmL min⁻¹ to 2 NmL min⁻¹, the opposite behaviour was identified: at 4.00%vol of H₂O, the sensitivity at 2 NmL min⁻¹ was lower than at 10 NmL min⁻¹, indicating that an optimum value could be calculated. By applying the Generalized Reduced Gradient (GRG) nonlinear method, the optimum sample flow found was 7.3 NmL min⁻¹ (obtained considering the highest sensitivity level for [H₂O] at 4%vol).

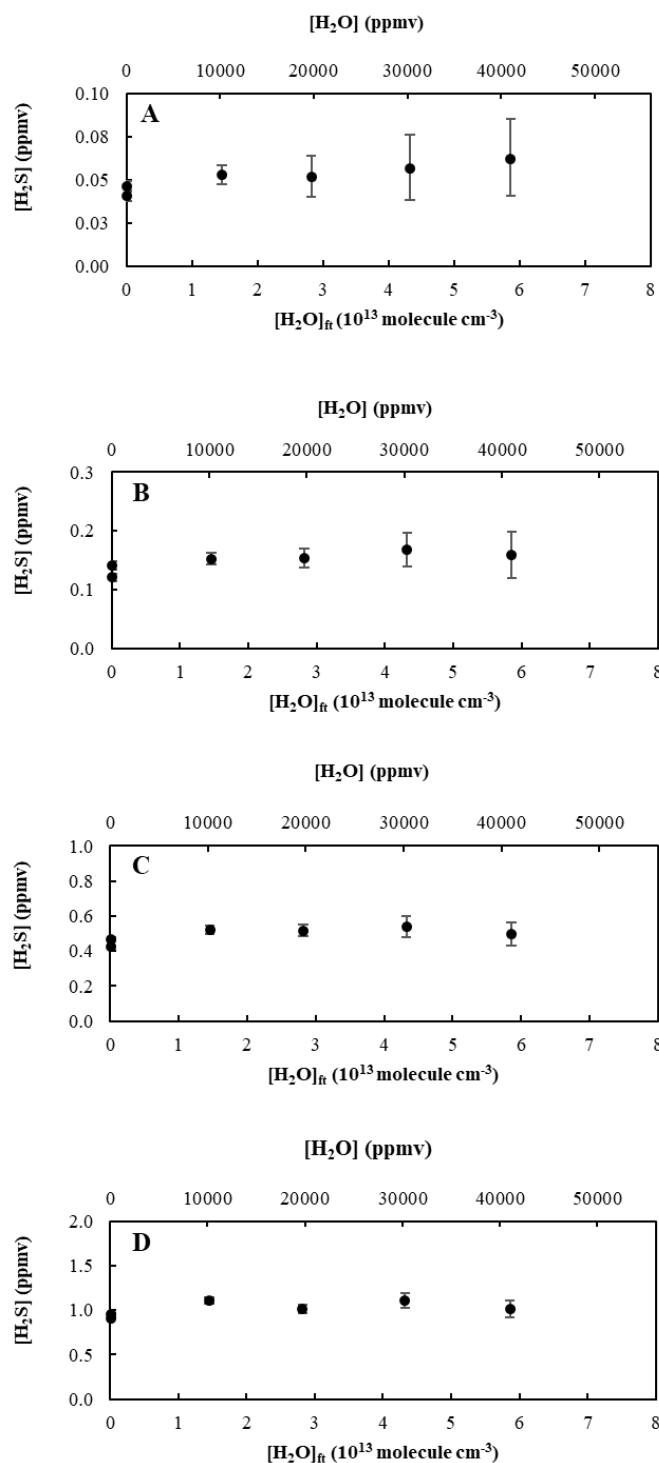


Figure 5. Uncertainty related to H_2O and H_2S levels of concentration. The H_2S concentration axis is limited to the double of the calibrated concentration in order to also express the relative error (calculated as the standard deviation of a 400 s measurement time analysis by SIFT/MS). **A)** 0.05 ppmv of H_2S . **B)** 0.15 ppmv of H_2S . **C)** 0.5 ppmv of H_2S and **D)** 1.0 ppmv of H_2S .

Conclusion

The H₂S quantification in real-time analysis can be satisfactorily carried out by SIFT/MS using nitrogen as carrier gas, even in extreme air humidity conditions (from 0.01 to 5.00% vol of H₂O), without requiring any dryer or water trap devices. For that, in order to compensate the water interference, the rate coefficient of the H₂S-H₃O⁺ ionisation reaction in SIFT/MS analysis must be corrected regarding the water content and thus, the humidity in the gas matrix must be known.

This study has also evidenced that the use of nitrogen as carrier gas requires precaution regarding the parameters previously obtained using helium. For compounds which clusters formation and/or reverse proton transfer may occur – such as H₂S – complementary studies are necessary for accurate quantification by SIFT/MS.

In addition, we found that (i) the humidity decreased the sensitivity of SIFT/MS for H₂S quantification and (ii) the measurement uncertainty is higher with low signal intensity. Therefore, the association of low H₂S concentration and high humidity is a critical point for H₂S measurements. Uncertainty values around 35% were reported in this critical condition (for the standard sample flow applied in study). A decrease of the sample flow of SIFT/MS device is suggested if the H₂S quantification has to be carried out in extreme humidity conditions. LOD and LOQ also increased due to the humidity raise, but they were still lower than the values obtained with the traditional analytical method (TD-GC).

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support for the research by French National Agency for Research and Technology and Agro Innovation International (CIFRE 2015/1233).

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

References

- [1] A.R. Ravishankara, Y. Rudich, R. Talukdar and S.B. Barone, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **352**, 171 (1997). doi:10.1098/rstb.1997.0012.
- [2] S.K. Pandey and K. Kim, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 3020 (2009).
- [3] K.H. Kim, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 6765 (2005). doi:10.1021/es050497i.

- [4] E. Borrás, L.A. Tortajada-Genaro and A. Muñoz, *Talanta*. **148**, 472 (2016). doi:10.1016/j.talanta.2015.11.021.
- [5] K. C. Li and D. Shooter, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **84**, 749 (2004). doi:10.1080/03067310410001729619.
- [6] E.C. Sivret, B. Wang, G. Parcsi and R.M. Stuetz, *Water Res.* **88**, 308 (2016). doi:10.1016/j.watres.2015.10.020.
- [7] B. Wang, E.C. Sivret, G. Parcsi and R.M. Stuetz, *Talanta* **137**, 71 (2015). doi:10.1016/j.talanta.2014.11.072.
- [8] A.S. Brown, A.M.H. van der Veen, K. Arrhenius, A. Murugan, L.P. Culleton, P.R. Ziel and J. Li, *TrAC - Trends Anal. Chem.* **64**, 42 (2015). doi:10.1016/j.trac.2014.08.012.
- [9] R. Li, C. Warneke, M. Graus, R. Field, F. Geiger, P.R. Veres, J. Soltis, S.M. Li, S.M. Murphy, C. Sweeney, G. Pétron, J.M. Roberts and J. De Gouw, *Atmos. Meas. Tech.* **7**, 3597 (2014). doi:10.5194/amt-7-3597-2014.
- [10] P. Spanel and D. Smith, *Rapid Commun Mass Spectrom.* **14**, 1136 (2000).
- [11] T.L. Williams, N.G. Adams and L.M. Babcock, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **172**, 149 (1998). doi:10.1016/s0168-1176(97)00081-5.
- [12] A. Feilberg, D. Liu, A. P. S. Adamsen, M. J. Hansen and K. E. N. Jonassen, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 5894 (2010). doi:10.1021/es100483s.
- [13] P. Spanel and D. Smith, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**, 1898 (2000).
- [14] B. Anet, M. Lemasle, C. Couriol, T. Lendormi, A. Amrane, P. Le Cloirec, G. Cogny and R. Fillières, *J. Environ. Manage.* **128**, 981 (2013). doi:10.1016/j.jenvman.2013.06.028.
- [15] C. Domeno, A. Rodríguez-Lafuente, J. M. Martos, R. Bilbao and C. Nerín, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 2585 (2010). doi:10.1021/es902735g.
- [16] J. R. Kastner and K.C. Das, *J. Air Waste Manag. Assoc.* **52**, 459 (2002). doi:10.1080/10473289.2002.10470800.
- [17] D. Smith and P. Spanel, *Mass Spectrom. Rev.* **24**, 661 (2005). doi:10.1002/mas.20033.
- [18] G. J. Francis, D. B. Milligan and M. J. McEwan, *Anal. Chem.* **81**, 8892 (2009). doi:10.1021/ac901486c.
- [19] D. Materić, D. Bruhn, C. Turner, G. Morgan, N. Mason and V. Gauci, *Appl. Plant Sci.* **3** (2015). 1500044. doi:10.3732/apps.1500044.
- [20] C. Guimbaud, V. Catoire, A. Bergeat, E. Michel, N. Schoon, C. Amelynck, D. Labonnette and G. Poulet, *Int. J. Mass Spectrom.* **263**, 276 (2007). doi:10.1016/j.ijms.2007.03.006.
- [21] P. Spanel and D. Smith, *Am. Soc. Mass Spectrom.* **12**, 863 (2001).
- [22] D. K. Bohme, G. I. Mackay and S. D. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3724 (1979). doi:10.1021/ja00508a003.
- [23] D. B. Milligan, G. J. Francis, B. J. Prince and M. J. McEwan, *Anal. Chem.* **79**, 2537 (2007). doi:10.1021/ac0622678.
- [24] B.M. Ross, *BMC Res. Notes.* **1:41**, 1 (2008). doi:10.1186/1756-0500-1-41.
- [25] P. Spanel and D. Smith, *Med. Biol. Eng. Comput.* **34**, 409 (1996). doi:10.1007/BF02523843.

III.3.2 Analyse de MES et de DMDS

Ces deux sulfures organiques sont documentés dans la base de données LabSyft®, et les paramètres associés sont présentés dans le *Tableau III.3*. Toutefois, ces derniers ont été obtenus en utilisant l'hélium comme gaz vecteur, ce qui peut fausser leur quantification pour des conditions humides pour lesquelles la génération de clusters est favorisée. Pour cela, l'impact de la nature du gaz vecteur a été étudié. Une campagne d'expériences a été réalisée, combinant 5 niveaux de concentrations de mélange MES/DMDS (de 0,2 ppmv à 4,5 ppmv pour le MES et de 0,4 ppmv à 10 ppmv pour le DMDS) et 5 niveaux d'humidité ($[H_2O] = 100$ ppmv à 40000 ppmv) (domaine expérimental présenté *Tableau II.8* en considérant le t_{RES} à 2 s).

Tableau III.3- Paramètres cinétiques pour la quantification de MES et DMDS par SIFT/MS obtenus en utilisant comme gaz vecteur l'hélium (LabSyft®). Les valeurs en gras sont celles choisies pour quantifier les composés soufrés pendant les expériences d'ozonation.

Composés			H_3O^+				NO^+		O_2^+	
	MM (g/mol)	Formule	$k^a_{H_3O^+}$	$k^a_{H_3O^+.(H_2O)}$	$k^a_{H_3O^+.(H_2O)_2}$	Ions produits [m/z] (BR ^b)	k^a	Ion produits (BR)	k^a	Ion produits (BR)
MES	76	C_3H_8S	2,4	2,4	2,2	$C_3H_8S.H^+$ [77] (100%) $C_3H_8S.H^+.(H_2O)$ [95]	2,1^c	$C_3H_8S^+$ [76] (100%)^c	-	-
DMDS	94	$C_2H_6S_2$	2,6	2,0	0,005	$C_2H_6S_2.H^+$ [95] (100%)	2,4	$C_2H_6S_2^+$ [94] (100%)	2, 3	$C_2H_6S_2^+$ [94] (80%) $C_2H_5S^+$ [61] (10%) CH_2S^+ [46] (5%) $CH_3S_2^+$ [79] (5%)

^a 10^{-9} cm³ molécule⁻¹ s⁻¹. ^b BR = *branching ratio* (rapport de dissociation/ramification). ^c Calculé dans cette thèse à partir des résultats de l'étalonnage.

D'après la base de données LabSyft®, une superposition de signaux à $m/z = 95$ est attendue pour l'étude simultanée de MES et DMDS à partir de l'ion précurseur H_3O^+ pour de fortes humidités (*Tableau III.3*). En effet, l'ion produit DMDS.H⁺ est détecté au même rapport m/z que le cluster MES.H⁺.(H₂O). Cette superposition de pics rend impossible le suivi de la concentration de MES et de DMDS par H_3O^+ dans de telles conditions.

L'utilisation de l'ion précurseur NO^+ ou O_2^+ peut alors être envisagée. Toutefois, les paramètres cinétiques associées à ces deux ions ne sont pas disponibles pour le MES. D'autre part, la réactivité de O_2^+ conduit souvent à plusieurs espèces ioniques (§I.1.3.3.1.4) ce qui, du fait que nous ne disposons que d'un mélange étalon de composés soufrés, ne nous a pas permis

d'identifier les ions produits caractéristiques du MES. Dans ce travail de thèse, l'étude du MES et du DMDS a par conséquent été réalisée *via* l'ion précurseur NO^+ .

La famille des organosulfures réagit avec NO^+ par transfert de charge (*Tableau I.10*) ; l'ion produit caractéristique attendu pour MES est $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}^+$ [76], ce qui a été confirmé en analysant le spectre de l'ion précurseur NO^+ (*Figure III.5B*). La constante cinétique $k_{\text{MES-NO}^+}$ a été calculée selon la méthodologie appliquée pour l'estimation de k_{p19} dans l'Article 3. La valeur de $k_{\text{MES-NO}^+}$ a été calculée en multipliant le coefficient $k'_{\text{MES-NO}^+}$ à une estimation initiale ($k_{\text{MES-H}_3\text{O}^+}$ considéré égal à $2,4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) par le rapport entre la concentration de MES mesurée par SIFT/MS avec $k'_{\text{MES-NO}^+}$ ($[\text{MES}]_{k'_{\text{MES-NO}^+}}$) et la concentration consigne de MES ($[\text{MES}]_{\text{consigne}}$), selon l'Équation III.2.

$$k_{\text{MES-NO}^+} = k'_{\text{MES-NO}^+} \frac{[\text{MES}]_{k'_{\text{MES-NO}^+}}}{[\text{MES}]_{\text{consigne}}} \quad (\text{III.2})$$

Le calcul effectué pour les 30 points de la campagne d'expériences a conduit à la valeur moyenne suivante, assortie de l'écart-type : $k_{\text{MES-NO}^+} = 2,1 \pm 0,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

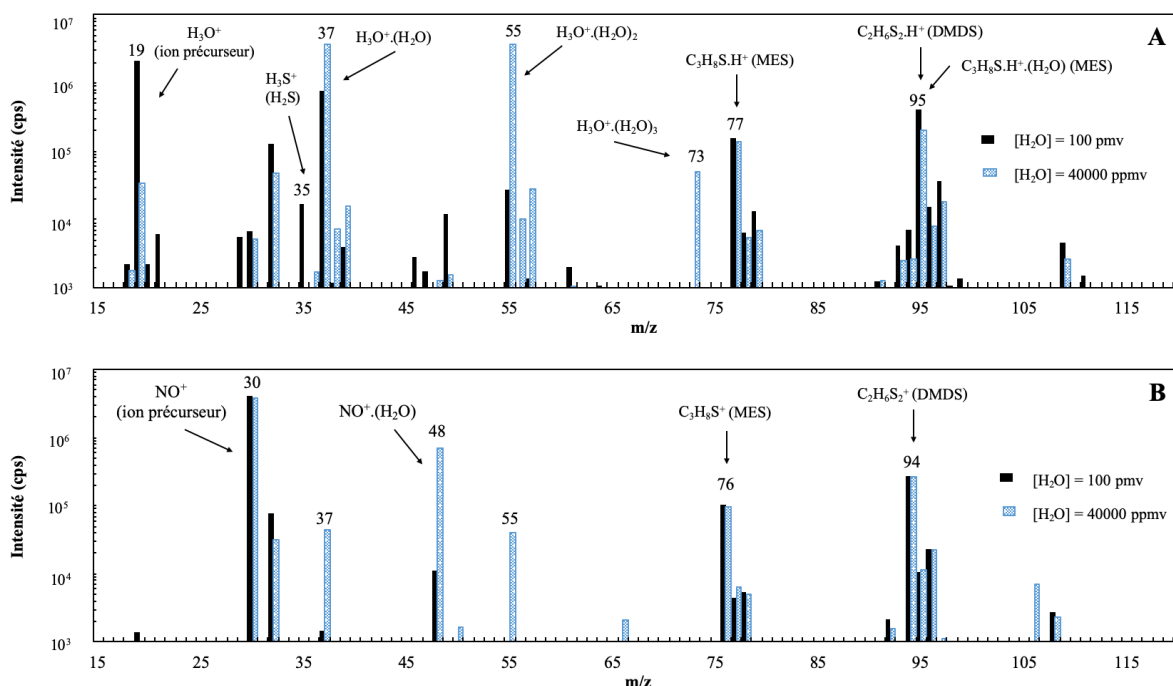


Figure III.5- Comparaison des spectres de masse obtenus pour différentes conditions d'humidité (Air sec : $[\text{H}_2\text{O}] = 100 \text{ ppmv}$ et Air à humidité extrême : $[\text{H}_2\text{O}] = 40000 \text{ ppmv}$) pour le mélange de composés soufrés contenant $[\text{H}_2\text{S}] = 0,32 \pm 0,01 \text{ ppmv}$; $[\text{MES}] = 1,21 \pm 0,05 \text{ ppmv}$ et $[\text{DMDS}] = 2,4 \pm 0,1 \text{ ppmv}$ pour l'ion précurseur (A) H_3O^+ et (B) NO^+ .

Les spectres obtenus avec l'ion précurseur H_3O^+ ne semblent pas trop différents entre les conditions sèche et humide (*Figure III.5A*), sauf pour la forte augmentation des pics associés aux clusters de l'eau. Cependant, les concentrations calculées à partir de l'ion produit $\text{C}_3\text{H}_8\text{S.H}^+$ [$m/z = 77$] pour MES et à partir de $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2.\text{H}^+$ [$m/z = 95$] pour DMDS ont montré une certaine instabilité avec l'augmentation de l'humidité pour une concentration fixe (*Figure III.6*). Cette instabilité peut être due aux valeurs de coefficients de réaction associées aux clusters avec l'eau ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n=1,2,3}$), lesquelles doivent être corrigées pour l'utilisation de l'azote comme gaz vecteur. De plus, les concentrations calculées pour le DMDS ont été légèrement surestimées (par rapport la consigne) pour les conditions humides (*Figure III.6B*), ce que peut être dû à la supposition avec les clusters $\text{MES.H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})$ qui sont aussi comptabilisés.

Les concentrations de MES et DMDS calculées pour l'ion précurseur NO^+ à partir des ions produits $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}^+$ [$m/z = 76$] pour MES et $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2^+$ [$m/z = 94$] pour DMDS se sont montrées plus stables par rapport à l'humidité et avec des valeurs mesurées très proches des valeurs de consigne : $[\text{MES}]_{\text{consigne}} = 1,6 \pm 0,1 \text{ ppmv}$ et $[\text{DMDS}]_{\text{consigne}} = 3,8 \pm 0,2 \text{ ppmv}$ (*Figure III.6*). Pour cette raison, nous avons choisi dans ce travail de suivre la concentration de MES et de DMDS à partir des ions produits générés par l'ion précurseur NO^+ .

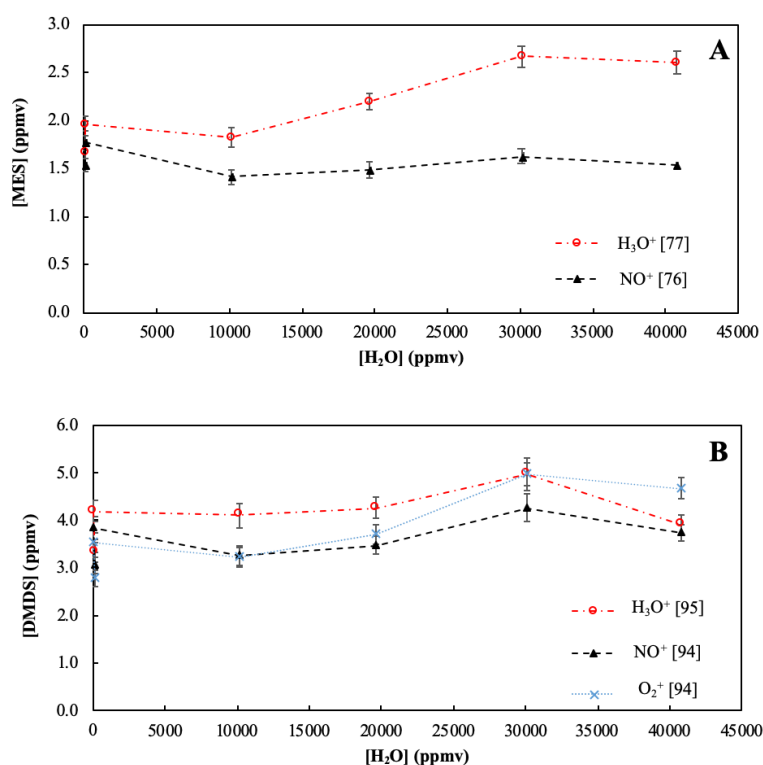


Figure III.6- Variation de la concentration mesurée en fonction de l'humidité. (A) Pour $[\text{MES}]_{\text{consigne}}$ fixée à $1,6 \pm 0,1 \text{ ppmv}$. (B) Pour $[\text{DMDS}]_{\text{consigne}}$ fixée à $3,8 \pm 0,2 \text{ ppmv}$.

III.4 Conclusion

La connaissance des mécanismes mis en jeu dans les processus d'ionisation chimique, l'optimisation des paramètres opératoires et des méthodes d'acquisition de données ont permis d'étudier par SIFT/MS non seulement les concentrations en aldéhydes et composés soufrés pour des atmosphères à humidité variable, en absence et en présence d'ozone, mais également les concentrations d'ozone. Les caractéristiques analytiques obtenues dans nos conditions expérimentales sont rappelées dans le *Tableau III.4*

Tableau III.4- Récapitulatif des caractéristiques analytiques obtenues par le SIFT/MS.

	Ion précurseur	$k \times 10^{-9}$ (cm³ molécule⁻¹ s⁻¹)	LD^a (ppbv)	LQ^a (ppbv)	Domaine de linéarité^b
Propanal	H ₃ O ⁺	3,6	0,1	0,2	0,2 ppbv – 15 ppmv
Butanal	O ₂ ⁺	2,8	0,3	0,6	0,6 ppbv – 20 ppmv
H₂S	H ₃ O ⁺	1,6	0,02	0,04	0,04 ppbv – 35 ppmv
MES	NO ⁺	2,1	0,06	0,1	0,1 ppbv – 30 ppmv
DMDS	NO ⁺	2,4	0,09	0,2	0,2 ppbv – 25 ppmv
O₃^c	NO ₂ ⁺	0,12	45	80	0,08 ppmv – 450 ppmv
	O ₂ ⁺	1,3	4	6	6 ppbv – 45 ppmv

^a Calculé pour les conditions à sec, pour temps d'analyse égale à 100 s. ^b Estimé par l'Équation 1.12 en considérant le composé comme le seul constituant de la matrice gazeuse et P/I = 0,4 (valeur limite du domaine de linéarité équivalent à une erreur relative de 25% entre l'Équation 1.12 et Équation 1.10 – Figure 1.10). ^c Ozone généré à partir de l'oxygène.

Quel que soit le composé volatil étudié, les limites de détection/quantification sont inférieures à celles obtenues par les méthodes de préconcentration/analyse chromatographique (*Tableau I.7*). Les méthodes développées permettent de doser des composés à l'état de traces, et d'atteindre des concentrations de l'ordre de 0,04-0,6 ppbv (sauf pour l'ozone). L'injection directe de l'échantillon permet de s'affranchir d'une étape de préconcentration souvent associée à une réactivité des molécules étudiées. Notons que, en particulier pour l'ozone, les valeurs de limite de détection et de quantification pourraient être optimisées à partir de l'utilisation des ions précurseurs HO⁺ et O⁺.

Les résultats de ces travaux permettent *via* l'analyseur SIFT/MS d'étudier simultanément et en temps réel plusieurs composés particulièrement réactifs dans une large gamme de concentration (centaine de pptv à quelques ppmv) (*Tableau III.4*).

CHAPITRE IV.

ÉTUDE DU PROCÉDÉ D'OZONATION EN PHASE GAZEUSE HOMOGENE

Ce quatrième et dernier chapitre est destiné à l'étude du procédé d'ozonation pour le traitement des odeurs, ce procédé ayant été réalisé séparément pour les deux familles de composés odorants cibles. Dans un premier temps, le procédé d'ozonation des aldéhydes est discuté, suivi par l'ozonation des composés soufrés. Dans un second temps, une étude théorique – basée sur la méthodologie OAV – d'abattement des odeurs par ozonation en phase gazeuse est présentée

CHAPITRE IV. ÉTUDE DU PROCÉDÉ D'OZONATION EN PHASE GAZEUSE HOMOGÈNE.....	187
IV.1 Ozonation des aldéhydes	187
IV.2 Ozonation des composés soufrés.....	189
IV.2.1 Ozonation de H ₂ S monopolluant.....	189
IV.2.2 Ozonation du mélange des composés soufrés	192
IV.2.2.1 Présentation du travail.....	192
IV.2.2.2 Article 4	194
IV.2.2.3 Effet de la concentration initiale [RSCs] _{IN} et du rapport [O ₃] _{IN} /[RSCs] _{IN}	218
IV.3 Application à l'usine de Tonnay-Charente	221
IV.4 Conclusion	226

CHAPITRE IV. ÉTUDE DU PROCÉDÉ D'OZONATION EN PHASE GAZEUSE HOMOGÈNE

IV.1 Ozonation des aldéhydes

Comme cela a déjà été évoqué dans la §III.2 (page 133), une interférence dans la quantification des aldéhydes par GC/FID a été identifiée en raison d'une réactivité de l'ozone avec l'aldéhyde à l'intérieur du GC. De cette manière, les taux de conversion très élevés (supérieur à 80%) rapportés dans les essais préliminaires d'ozonation de PA et BA ont été faussés et surestimés par cette réactivité interne dans le GC.

La technique SIFT/MS a été utilisée avec succès et, d'après le suivi de la concentration de BA à la sortie du réacteur ($[BA]_{OUT}$) en fonction de $T_{réacteur}$ (cf. Figure 2 dans *Article 2*), le BA ne présente pas de réactivité avec l'ozone en condition sèche, sur la gamme de 20 °C à 100 °C, en présence d'un excès d'ozone (ratio molaire d'environ 10 par rapport au BA) et avec un temps de séjour de 2 s.

Afin d'étudier la réactivité des aldéhydes avec l'ozone en phase gazeuse dans les conditions opératoires pratiquées industriellement ($T_{air} = 60$ °C, humidité relative de 100 % et t_{RES} à 2 s), des expériences complémentaires ont été réalisées en balayant 3 niveaux de concentration initiale d'aldéhyde, 4 niveaux de $T_{réacteur}$, 2 niveaux d'humidité et 5 niveaux de rapport O_3 /aldéhyde. Pour cela, le BA a été choisi comme molécule représentative des aldéhydes puisqu'il présente la valeur d'OAV la plus importante dans l'effluent gazeux émis par l'usine de Tonnay-Charente (cf. le *Tableau II.4*). Le *Tableau IV.1* regroupe les principaux résultats des expériences d'ozonation du BA, dont la quantification a été faite par SIFT/MS.

CHAPITRE IV. ÉTUDE DU PROCÉDÉ D'OZONATION EN PHASE GAZEUSE HOMOGÈNE

Ozonation des aldéhydes

Tableau IV.1- Résultats de l'efficacité de l'ozonation du BA dans différentes conditions opératoires (ozone généré à partir de l'air du réseau).

T _{réacteur} (°C)	H ₂ O en ppmv (Humidité relative)	t _{RES} (s)	[O ₃] _{IN} / [BA] _{IN}	[O ₃] _{IN} (ppmv)	[O ₃] _{OUT} (ppmv)	[BA] _{IN} (ppmv)	[BA] _{OUT} (ppmv)	Conversion
20	130 (0%)	2	305	118 ± 5	128 ^a ± 10	0,39 ± 0,01	0,37 ± 0,01	5 ± 7%
47	50 (0%)		8	35 ± 2	32 ± 2	4,3 ± 0,1	4,1 ± 0,1	5 ± 7%
			14	59 ± 2	62 ± 3		4,1 ± 0,1	5 ± 7%
65	50 (0%)		7	31 ± 1	32 ± 2		3,8 ± 0,1	12 ± 7%
			13	54 ± 2	55 ± 1		3,9 ± 0,1	9 ± 7%
	124000 (60%)		17	69 ± 3	48 ± 1		4,1 ± 0,1	5 ± 7%
85	50 (0%)		7	30 ± 1	32 ± 2		3,9 ± 0,1	9 ± 7%
			13	54 ± 2	55 ± 1		4,3 ± 0,1	0 ± 7%
			24	102 ± 4	124 ± 4		4,2 ± 0,1	2 ± 7%
			120	120 ± 4	149 ^a ± 11	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	9 ± 13%

^a Pendant les expériences d'ozonation des aldéhydes, l'ozone a été généré à partir d'air sec et mesuré par l'ion précurseur NO₂⁻ (choisi en raison de la gamme de concentration à analyser). Cependant, comme décrit dans l'Article 1, la quantification d'ozone par l'ion précurseur NO₂⁻ (quand il est généré à partir d'air sec) est sujette à une incertitude plus importante, ce qui peut expliquer la valeur de [O₃]_{OUT} plus importante que [O₃]_{IN}.

Les faibles taux d'élimination obtenus montrent à nouveau que l'aldéhyde ne réagit pas avec l'ozone, même dans des conditions fortes d'humidité (60% d'humidité relative avec une T_{réacteur} de 65 °C) et en large excès d'ozone (17 fois plus d'ozone que de BA), [BA]_{OUT} (4,1 ± 0,1 ppmv) est similaire à [BA]_{IN} (4,3 ± 0,1 ppmv). Le même résultat a été obtenu pour un rapport molaire O₃/BA plus élevé comme le montrent les deux expériences : (i) avec un ratio de 305 et une T_{réacteur} de 20 °C et (ii) avec un ratio de 120 et une T_{réacteur} de 60 °C. La même tendance a également été observée pour toutes les autres expériences menées à des rapports molaires et des températures différentes.

Cette constance de non (ou très faible) conversion du BA vis-à-vis des paramètres opératoires dans le domaine expérimental testé indique que l'application d'un plan d'expériences ne serait d'aucun intérêt.

En résumé, pour les conditions applicables en usine, les aldéhydes ne sont pas éliminés par l'ozonation en phase gazeuse homogène. Cela est en accord avec les études atmosphériques (Atkinson and Carter, 1984; Jiménez and Barnes, 2014), dans lesquelles les réactions entre l'ozone et les aldéhydes sont considérées trop lentes pour être prises en compte dans l'estimation de la durée de vie des aldéhydes dans l'atmosphère. Une technique d'oxydation plus efficace devrait être employée pour éliminer les aldéhydes, par exemple l'ozonation catalytique.

IV.2 Ozonation des composés soufrés

Des essais préliminaires d'ozonation d' H_2S pur ont été réalisés avant l'étude de l'ozonation d'un mélange de composés soufrés (contenant de l' H_2S , du MES et du DMDS).

Des premiers essais d'ozonation d' H_2S par l'ozone généré à partir d'air sec se sont montrés non concluants, avec des résultats en taux de conversion d' H_2S très dispersés même en appliquant des conditions opératoires semblables. Quand l'ozone a été produit à partir d'air, la génération d'oxydes d'azote a été détectée (*Figure III.1*), ainsi nous avons estimé que ces oxydes pourraient engendrer une potentielle interférence sur la réaction $\text{O}_3\text{-H}_2\text{S}$. Pour cette raison, toutes les expériences suivantes relatives à l'ozonation des composés soufrés ont été conduites en utilisant de l'ozone généré à partir d'oxygène pur, comme l'ont fait Zhang and Pagilla (2013).

IV.2.1 Ozonation de H_2S monopolluant

Ces tests préliminaires ont eu pour but de confirmer les résultats de conversion d' H_2S par la réaction avec l'ozone dans des conditions opératoires similaires à celles appliquées par Zhang and Pagilla (2013). En considérant une concentration d' H_2S à l'entrée du réacteur fixée à 0,5 ppmv et une $T_{\text{réacteur}}$ de 20 °C, la conversion d' H_2S a été déterminée en fonction de la concentration d'ozone entrante ($[\text{O}_3]_{\text{IN}}$ entre 5 et 50 ppmv), de l'humidité (de 100 à 20000 ppmv d' H_2O) – voir *Figure IV.1A* – et du temps de résidence dans le réacteur (entre 2 et 20 s) – voir *Figure IV.1B*.

En condition sèche ($[\text{H}_2\text{O}] = 100$ ppmv), pour un t_{RES} de 2 s et une concentration d'ozone 10 fois supérieure à celle d' H_2S , environ 60% d' H_2S a réagi (*Figure IV.1A*), ce qui est en accord avec Zhang and Pagilla (2013) (*Tableau I.18*) qui donnent une conversion d'environ 70% avec un t_{RES} de 8 s, 1 ppmv de $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{IN}}$ et 8 ppmv de $[\text{O}_3]_{\text{IN}}$. L'impact positif de l'augmentation de $[\text{O}_3]_{\text{IN}}$ a été visible entre 5 et 25 ppmv, où la conversion d' H_2S est passée de ~60 à ~95%. Toutefois, cet impact était moins évident entre 25 et 50 ppmv d'ozone, avec une conversion stagnant à ~95%, ce qui indique probablement que la réaction a atteint sa conversion maximale pour un rapport molaire $\text{O}_3/\text{H}_2\text{S}$ d'environ 25 dans les conditions opératoires utilisées. Pour les trois niveaux d'humidité étudiées, aucun effet sur la conversion d' H_2S n'a été mis en évidence (*Figure IV.1A*), ce qui est aussi en accord avec les résultats de Zhang and Pagilla (2013).

Avec un rapport molaire $\text{O}_3/\text{H}_2\text{S}$ fixé à 10, l'augmentation du t_{RES} de 2 à 20 s a eu un léger effet sur la conversion de l' H_2S (de ~60 à ~70%), ce qui est masqué par l'augmentation de l'incertitude en raison des faibles débits appliqués (*cf. Figure IV.1B*). Cela a également été

observé par Zhang and Pagilla (2013) (*Tableau I.18*) : avec un rapport O_3/H_2S de 8, la conversion d' H_2S est passée de 70 à 80% en augmentant le t_{RES} de 8 à 40 s.

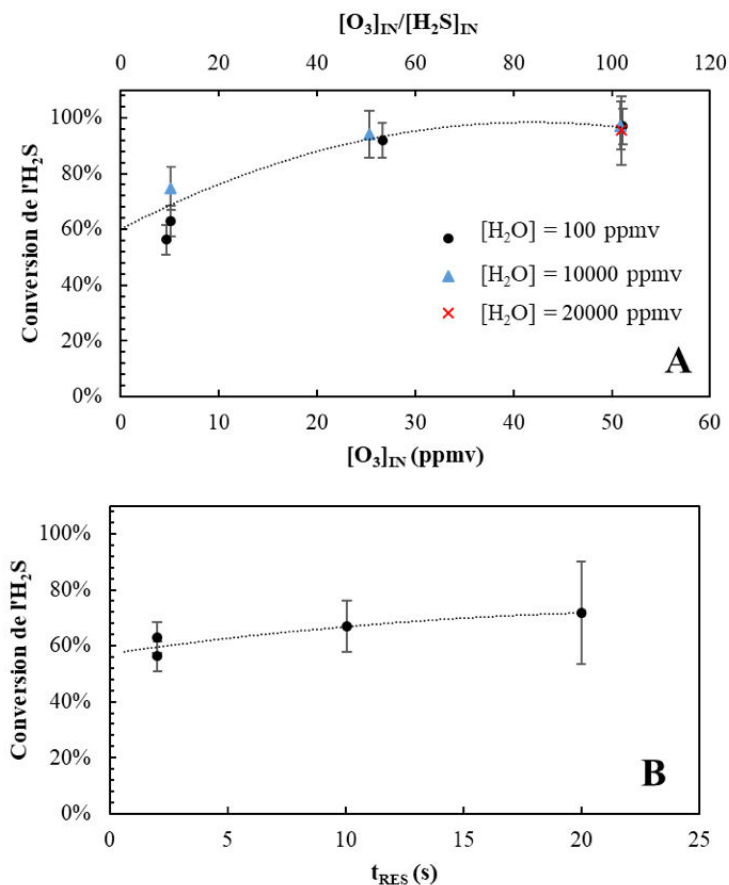


Figure IV.1- Ozonation d' H_2S avec une $T_{réacteur}$ de 20 °C, $[H_2S]_{IN}$ à 0,5 ppmv et ozone généré à partir d'oxygène. A) Conversion d' H_2S en fonction de $[O_3]_{IN}$ pour t_{RES} à 2 s et pour trois niveaux d'humidité (100 ppmv d' H_2O , 10000 ppmv d' H_2O et 20000 ppmv d' H_2O). B) Conversion d' H_2S en fonction du t_{RES} pour $[O_3]_{IN}$ à 5 ppmv, ($[O_3]_{IN}/[H_2S]_{IN} = 10$) et $[H_2O]$ à 100 ppmv.

En plus du suivi de la concentration du réactif (H_2S), les concentrations de dioxyde de soufre (SO_2) et de trioxyde de soufre (SO_3), très probables sous-produits de l'ozonation, ont également été mesurées grâce à l'utilisation du SIFT/MS. Ils ont été quantifiés avec l'ion précurseur O_2^- , en suivant l'ion produit SO_2^- [-64] (avec un coefficient de réaction égal à $1,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour le SO_2 et l'ion produit SO_3^- [-80] (avec un coefficient de réaction égal à $1,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour le SO_3 (Hera et al., 2017). La Figure IV.2 présente les concentrations de sortie $[SO_2]_{OUT}$ et $[SO_3]_{OUT}$ générées dans différentes conditions opératoires: (i) trois niveaux de $[O_3]_{IN}$ en condition sèche et t_{RES} de 2 s (Figure IV.2A), (ii) trois niveaux de $[O_3]_{IN}$ en condition humide et t_{RES} de 2 s (Figure IV.2B) et (iii) trois niveaux de t_{RES} :

2 s (expérience 8 et 9), 10 s (expérience 10) et 20 s (expérience 11) en condition sèche et avec $[O_3]_{IN}$ à 5 ppmv (Figure IV.2C).

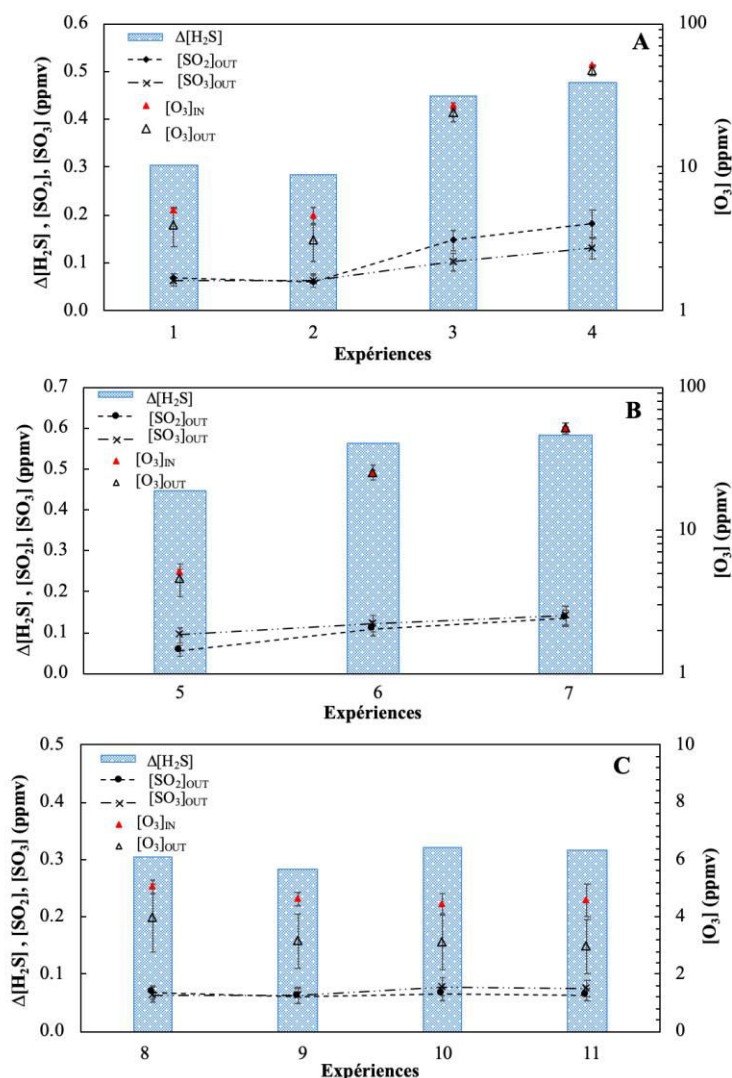


Figure IV.2- Comparaison entre les concentrations de SO_2 et SO_3 mesurées à la sortie du réacteur ($[SO_2]_{OUT}$ et $[SO_3]_{OUT}$, respectivement) avec la quantité d' H_2S ayant réagi (en ppmv) en fonction des différentes conditions de $[O_3]_{IN}$ pour $[H_2S]_{IN}$ fixée à 0,5 ppmv. A) $T_{réacteur}$ à 20 °C, $[H_2O]$ à 100 ppmv et t_{RES} à 2 s. B) $T_{réacteur}$ à 20 °C, $[H_2O]$ à 10000 ppmv et t_{RES} à 2 s. C) $T_{réacteur}$ à 20 °C, $[H_2O]$ à 100 ppmv avec t_{RES} à 2 s (expérience 8 et 9), t_{RES} à 10 s (expérience 10) et t_{RES} à 20 s (expérience 11).

Les résultats montrent dans tous les cas la présence simultanée de SO_2 et de SO_3 , indiquant une oxydation incomplète de l'élément soufre. De plus, dans toutes les expériences, la somme de $[SO_2]_{OUT}$ et $[SO_3]_{OUT}$ (en ppmv) était toujours inférieure à la quantité molaire d' H_2S consommé ($\Delta[H_2S]$ en ppmv), indiquant probablement que ces deux oxydes de soufre représentent seulement une partie des sous-produits. L'augmentation du rapport O_3/H_2S a induit une

augmentation de la quantité de H_2S éliminée, accompagnée de l'augmentation de SO_2 et SO_3 formés, plus sensiblement en condition sèche. La présence d'humidité a montré une légère influence sur la quantité de SO_2 et SO_3 formés : en condition sèche (*Figure IV.2A*), la somme de $[\text{SO}_2]_{\text{OUT}}$ et $[\text{SO}_3]_{\text{OUT}}$ représentait $\sim 65\%$ de $\Delta[\text{H}_2\text{S}]$ pour $[\text{O}_3]_{\text{IN}}$ à 50 ppmv alors qu'elle diminue à $\sim 50\%$ pour une $[\text{H}_2\text{O}]$ de 10000 ppmv et $[\text{O}_3]_{\text{IN}}$ à 50 ppmv (*Figure IV.2B*). Cela peut être causé par une interférence au niveau de l'analyse, puisque l'acide sulfurique – le produit de réaction le plus probable entre SO_3 et H_2O – n'a pas été considérablement détecté. L'acide sulfurique était présent dans la base de données LabSyft® et a été suivi par l'ion produit $\text{H}_2\text{SO}_4.\text{H}^+$ [99] dans le spectre de l'ion H_3O^+ . Enfin, l'augmentation du t_{RES} (de 2 à 20 s) n'a pas changé les quantités de H_2S éliminées, ni celles de SO_2 et SO_3 générées (*Figure IV.2C*).

En comparant les spectres résultants du balayage (*full scan analysis*) des ions précurseurs H_3O^+ et O_2^+ (*Figure SI-2*, Support Information – *Article 4*) pour trois différentes compositions de la matrice gazeuse (en présence d'ozone seul, généré à partir d'oxygène, d' H_2S seul à l'entrée du réacteur d'ozonation et à la sortie du réacteur), deux pics ont été détectés seulement dans la matrice gazeuse en sortie du réacteur : un avec un rapport m/z égal à 81 pour le spectre d' H_3O^+ et un autre à 80 pour celui d' O_2^+ . Malheureusement, ces pics – visiblement associés à des sous-produits de l'ozonation d' H_2S – n'ont pas pu être attribués à des molécules connues.

IV.2.2 Ozonation du mélange des composés soufrés

IV.2.2.1 Présentation du travail

L'étude de l'ozonation d'un mélange composé d' H_2S , de MES et de DMDS a fait l'objet d'une quatrième publication intitulée « *A catalyst-free process for gas ozonation of reduced sulfur compounds* » soumise le 17/07/2019 au *Chemical Engineering Journal*. Les principaux résultats en sont rappelés dans ce paragraphe.

La faisabilité de l'ozonation en phase gaz homogène comme procédé de traitement des odeurs a été étudiée grâce à un plan d'expériences de type Doehlert, dans lequel l'effet des trois paramètres du procédé ($[\text{O}_3]_{\text{IN}}$, $T_{\text{réacteur}}$ et humidité) sur les taux de conversion d' H_2S , de MES et de DMDS a été étudié. Le paramètre global [RSCs] (équivalent à $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{MES}] + [\text{DMDS}]$) a été choisi comme indicateur principal de la teneur en composés soufrés. L'étude du t_{RES} a été tout d'abord menée. Son effet sur la variation des conversions des trois composés soufrés n'étant pas significatif, et par conséquent, nous n'avons pas inclus le t_{RES} comme facteur dans le plan de Doehlert.

La concentration $[\text{O}_3]_{\text{IN}}$ (étudiée dans la gamme 5 à 100 ppmv) s'est avérée être le seul paramètre ayant un effet positif sur l'efficacité d'élimination des trois composés soufrés. Même

si l'ozone était présent en excès important (20 fois la concentration globale des RSC, équivalent à la somme de la concentration d'H₂S, MES et DMDS, notée [RSCs]_{IN}), le MES et le DMDS n'ont été que légèrement consommés (environ 30%), alors que l'H₂S a été éliminé avec une efficacité d'élimination intéressante (jusqu'à 80%).

En ce qui concerne l'effet de $T_{\text{réacteur}}$ sur la gamme étudiée (de 20 à 60 °C), seule la réaction O₃-DMDS a été favorisée par l'augmentation de $T_{\text{réacteur}}$, tandis que H₂S et MES ont présenté des taux de conversion analogues pour les trois niveaux de $T_{\text{réacteur}}$ appliqués. De la même façon que pour l'ozonation d'H₂S (en mono-polluant), l'humidité n'a pas présenté d'impact sur les taux de conversion des trois composés soufrés.

Outre l'évaluation de la faisabilité du procédé, l'identification et la quantification des principaux sous-produits de l'ozonation d'H₂S, du MES et du DMDS ont été aussi étudiées. En se basant sur les mécanismes réactionnels proposés pour la réaction de l'ozone avec les sulfures organiques (monosulfures et disulfures) en phase liquide (cf. *Figure I.21* et la *Figure I.22*), la méthyléthylsulfone (MESO₂) a été identifiée comme le principal sous-produit de l'ozonation du MES, alors que le méthaneethiosulfinate de méthyle (DMSOS) et le dioxyde de soufre (SO₂) résultent principalement de l'oxydation du DMDS. La génération de SO₂ indique que l'ozone casse la liaison soufre-soufre de la molécule de DMDS, tandis que lors de l'oxydation du MES, l'ozone se lie au soufre, en générant la fonction sulfone. Les mêmes pics à $m/z = 81$ dans le spectre d'H₃O⁺ et $m/z = 80$ dans celui d'O₂⁺ (associés aux sous-produits de la réaction O₃-H₂S) ont été détectés dans les expériences d'ozonation du mélange de composés soufrés.

La quantification des sous-produits, qui ne figuraient pas dans la base de données LabSyft®, a été rendue possible en estimant les paramètres cinétiques requis par le SIFT/MS tels que l'ion produit caractéristique de l'ionisation et la constante d'ionisation. Le calcul de la constante d'ionisation a été fait par l'Équation I.13 qui requiert le moment dipolaire et la polarisabilité du composé neutre à analyser. Dans le cas des composés proposés comme sous-produits de la réaction entre l'ozone et les sulfures organiques, les valeurs expérimentales de ces deux propriétés n'étaient pas disponibles dans la base de données NIST. Pour cette raison, elles ont dû être estimées de manière théorique. Deux logiciels ont été utilisés : Avogadro® (version 1.0.1) pour l'estimation du moment dipolaire et ACD/ChemSketch® (version 2018.1.1) pour la polarisabilité. Une étude sur l'impact de l'incertitude associée à l'estimation de ces deux propriétés sur le calcul de la constante d'ionisation a été réalisée (voir ANNEXE II).

IV.2.2.2 Article 4

A catalyst-free process for gas ozonation of reduced sulfur compounds

Leticia Vitola Pasetto^{1,2}, Valérie Simon², Romain Richard¹, Jean-Stéphane Pic³,
Frédéric Violleau², Marie-Hélène Manero^{1,*}

(1) Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France.

(2) Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, LCA, Université de Toulouse, INRA, INPT-ENSIACET, Toulouse, France.

(3) Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, Université de Toulouse, CNRS, INRA, INSA, Toulouse, France.

Abstract

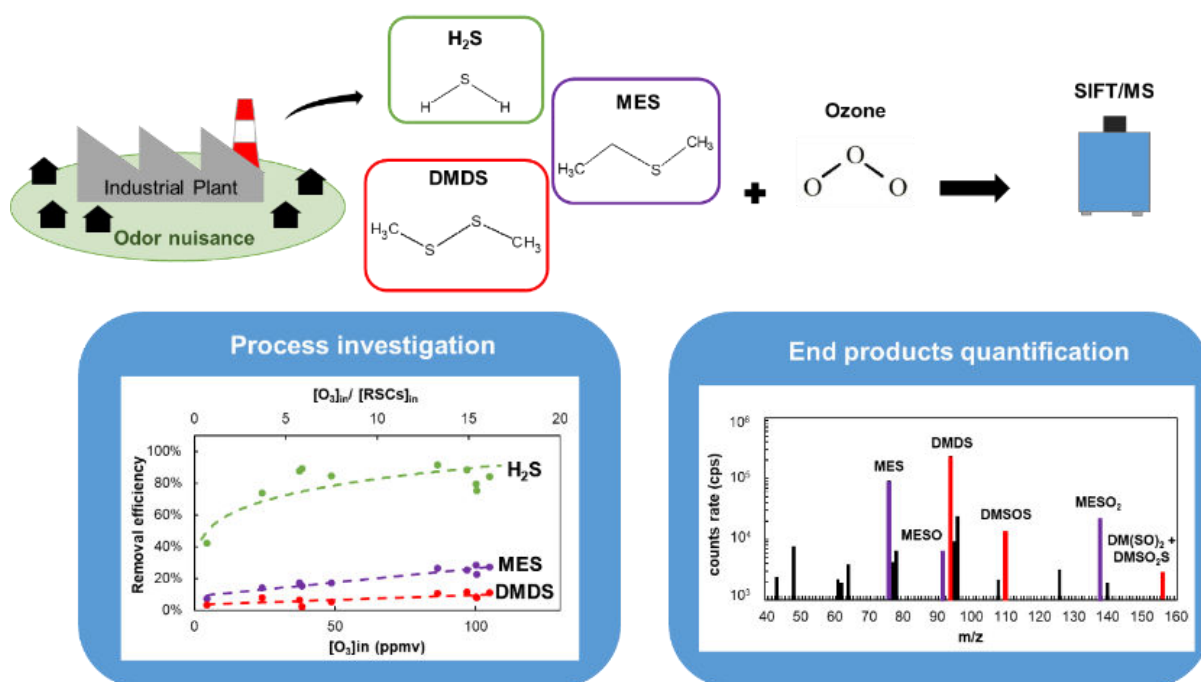
The feasibility of homogenous gas ozonation process was investigated in order to reduce the negative environmental impact caused by reduced sulfur compounds (RSCs). Emitted from a variety of industrial plants, this class of compounds are known by their odor properties. Selecting hydrogen sulfide (H₂S), methyl ethyl sulfide (MES) and dimethyl disulfide (DMDS) as the representative odorous RSCs, the influence of four gas ozonation process parameters (ozone concentration, humidity level, reactor temperature and residence time) on their removal efficiencies was evaluated using a Doehlert experimental design in an experimental domain compatible to industrial constraints. Ozone concentration was the only process parameter that has resulted in a positive – but limited – effect on removal efficiency of the mix of RSCs. However, even if ozone was present in large excess (20 times the RSCs concentration), MES and DMDS were slightly consumed (around 30%). Only H₂S has shown interesting removal efficiency (up to 80%). Besides the measurement of reagent concentrations, Selected Ion Flow Tube coupled with Mass Spectrometry (SIFT/MS) was applied to identify and quantify the potential end products of RSCs-ozone reaction. Methyl ethyl sulfone (MESO₂) was found to be the primary end product of MES, whereas methyl methanethiosulfinate (DMSOS) and sulfur dioxide (SO₂) for DMDS, evidencing the organic monosulfide and disulfides would not follow the same mechanism in reaction with ozone in gas phase. In addition, SO₂ and H₂O may not be the only end products for ozonation of H₂S, since additional peaks were detected in SIFT/MS spectra.

Keywords: Odor compounds, ozone, SIFT/MS, Doehlert design, gas treatment, homogenous ozonation

Highlights

- Feasibility of gas ozonation of RSCs was investigated for industrial application
- Whereas H₂S was up to 80% removed, organic RSCs were weakly removed by ozone
- SIFT/MS was used to measure RSCs concentrations and then calculate their removals
- End products generation of RSCs-ozone reaction were determined.

*Corresponding author. Email: marie-helene.manero@iut-tlse3.fr . Tel. +33 5 62 25 89 23 Current address: IUT Paul Sabatier DéptGCGP 137 av de Rangueil, 31077 TOULOUSE Cedex 4, France



Introduction

Usually associated to odor nuisance and to potential health effect, reduced sulfur compounds (RSCs) are one of major concern in air pollution [1,2]. Defined by the presence of sulfur in a reduced state (oxidation number at -2 and -1), RSCs are composed by several classes of organosulfur compounds – such as mercaptans (thiols), sulfides and disulfides – which are usually characterized by their strong odor even at low concentrations (in ppbv level) [1]. In addition, they are air pollutants found in a variety of emission sources known as odor sensitive sites, such as pulp-and-paper and fertilizer industrial plants, wastewater treatment, agricultural, pig production and livestock facilities [1,3,4].

In industrial context, the reduction of the negative impact caused by odor compounds is mostly performed by wet scrubbers, regenerative thermal oxidation and biofiltration [4–8], by which RSCs are converted to oxides, sulfoxides or sulfones that are expected to present higher values of odor threshold limits (ODT) [4]. Even if high removal efficiencies could be achieved from these classical techniques, some drawbacks still remain, such as high operating temperature, high chemicals demand and low flexibility regarding the operating conditions [4,5,9]. In addition, biofilter devices have shown low removal efficiency for some examples of RSCs, in particular dimethyl sulfide (DMS) and dimethyl disulfide (DMDS) [5,9]. Oxidative gas treatments based on photolysis, catalysis or photocatalysis and homogenous ozonation techniques have emerged as potential alternatives to this scenario [4,9–13]. In this study, we

were especially interested in a catalyst-free homogenous ozonation technique, since it requires a simpler set-up configuration, operation at ambient or reduced temperature and it has been successfully applied at industrial scale for controlling nitrogen oxides [14]. In case of RSCs, only few studies were focused on ozone oxidation treatment, even though, interesting results have been reported for ozonation of hydrogen sulfide (H_2S), methyl mercaptan, DMS and DMDS [10,15,16].

The investigation of RSCs-ozone gas phase reaction has been mainly conducted in order to understand phenomena in lower and upper atmospheres, involving operating conditions distinct from those applied in an industrial gas treatment [17–19]. In case of H_2S , contradictory values were found for the rate coefficient with ozone in gas phase, varying by 4 orders of magnitude (from $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [18,20–22] to $6 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [19,23]), which may be the consequence of the different experimental techniques and operating conditions applied in these studies (simulating tropospheric or stratospheric conditions, for example). The reaction mechanism proposed for $\text{H}_2\text{S}-\text{O}_3$ reaction has also been a subject of disagreement: Hales *et al* [24] suggested that sulfur dioxide (SO_2) and H_2O were the main products whereas Glavas and Toby [23] have found that oxygen (O_2) was the most abundant product in comparison with SO_2 , H_2O and H_2S (produced from the $\text{SH}^\bullet + \text{SH}^\bullet$ reaction). More recent studies based on computational methodology have concluded that $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ generation was the most thermodynamically important pathway (with the most negative value of Gibbs free energy) at temperature until 730°C , whereas at higher temperatures, O_2 , thioperoxol (HSOH) and radicals, such as $\text{HOSO}^\bullet$, $\text{SH}^\bullet$, $\text{HO}_3^\bullet$ and $\text{OH}^\bullet$ have become also important [21,22].

In case of sulfur-containing organic compound, the rate coefficients of gas phase reaction with ozone are expected to be about $10^{-19} - 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, considered as a slow reaction in atmosphere [25,26]. Concerning the reactional mechanism of sulfur-containing organics with ozone, most of studies have been focused on reaction in liquid phase, in which sulfides are firstly oxidized to sulfoxides and then, to sulfones. In analogous way, disulfides are oxidized to thiosulfinate, thiosulfonate or disulfoxide, and then, to disulfone [25,27–29]. The generation of sulfonic anhydride was reported by Barnard [28] and by Douglass [29]. The only few studies that have investigated the reaction between sulfides and ozone in gas phase were carried out at low pressure conditions ($\sim 1 \text{ kPa}$) [30,31]. Martinez and Herron [30] suggested a different mechanism from the sequential oxidation reported in liquid phase, in which O_3 attack on DMS would follow a chain reaction that involves carbon-sulfur bond scission, generating SO_2 as one of by-products. In their studies of gas reaction between ozone and several RSCs (H_2S , methyl mercaptan, DMS and DMDS) in a beam-gas apparatus, Glinski and Dixon [31] have reported the SO_2 generation (evidenced by chemiluminescence from electronically excited SO_2). In a

more recent study, Kastner *et al* [4] have also reported SO₂ as the primary end products for catalytic gas ozonation of H₂S and methyl mercaptan at room conditions, whereas dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethyl sulfone (DMSO₂) were identified as primary end products of DMS oxidation.

In this work, the feasibility of homogenous gas ozonation as an odor treatment of RSCs was investigated in an industrial emission context, usually limited to a short residence time (up to a few seconds [9]) and faced to a complex gas mixture [32–34]. The influence of four process parameters (ozone concentration, humidity level, reactor temperature and residence time) on the removal efficiency of a multipollutant gas stream by ozone oxidation was evaluated using a Doehlert experimental design. Selecting H₂S, methyl ethyl sulfide (MES) and dimethyl disulfide (DMDS) as representative RSCs, their primary end products were investigated, thanks to the use of selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT/MS) as the online analytical device.

Material and Methods

Chemicals

H₂S, MES and DMDS have been selected as the representative RSCs due to their low ODT (0.1 ppbv for H₂S, 7 ppbv for MES and 0.3 ppbv for DMDS [32]). In addition, each compound represents a class of RSCs: inorganic sulfide, organic (mono)sulfide and organic disulfide, respectively. Primary standards contained in a single gas cylinder were purchased from Air Liquide, France (Crystal® gas mixture designed on request, containing 80 ppmv of H₂S; 300 ppmv of MES and 800 ppmv of DMDS in 99.88% molar of N₂ with 75% accuracy).

Ozonation Set-up

The gas phase reaction was performed in a continuous flow, using a jacketed glass tubular reactor (250 mL) (*Figure 1*). The reactor was kept at atmospheric pressure during all experiments (101.3 kPa) and heated (from 20 °C to 60 °C) using a synthetic thermoliquid (Ultra 350, Lauda, Germany) with a heated circulating oil bath (Model 1160S, VWR, USA). The gas temperature at the reactor inlet and outlet were constantly monitored (PT100 temperature sensors).

Dry air (oil-free air ISO 8573-1 class 0, dew point equal to -40 °C at 101.3 kPa) generated by air compressor (ZR55, Atlas Copco France) integrated to air filter (Olympian Plus, Norgren, UK) was fed to a humidification system (Serv'Instrumentation, France), in which the humidity level was controlled by humidity and temperature transmitter (HMT333, Vaisala, Finland). The RSCs multipollutant mixture from the gas cylinder was injected into the air dilution before the reactor inlet, which gas flows were controlled by mass flowmeters (SLA 5850S-B Brooks

Instruments, USA). Ozone was generated by a plasma discharge ozone generator (HTU500 AZCO Industries Limited, Canada) fed with oxygen (99.999%, Linde Gas, France). Ozone-oxygen stream was also controlled by a mass flowmeter (SLA 5850S-B Brooks Instruments, USA) before feeding the reactor.

In order to study the reaction at higher temperatures (up to 60 °C), the air dilution stream was sent to a heating stage, composed by a stainless steel smooth-coil immersed in a synthetic thermoliquid bath. In addition, all gas lines (from the humidification system until the analytical device) were isolated and heated to prevent condensation inside the PTFE tube.

Ozone concentrations were measured by an UV analyzer (BMT 964, BMT MESSTECHNIK GMBH, Germany) directly after its production and also by SIFT/MS (Voice 200*ultra*, Syft Technologies Ltd, New Zealand) at the reactor outlet. The RSCs concentrations were measured by SIFT/MS installed directly at the reactor outlet in an online system. Therefore, the inlet RSCs concentrations ($[RSCs]_{in}$) were measured without any presence of ozone whereas the outlet RSCs concentrations ($[RSCs]_{out}$) were measured in the presence of ozone.

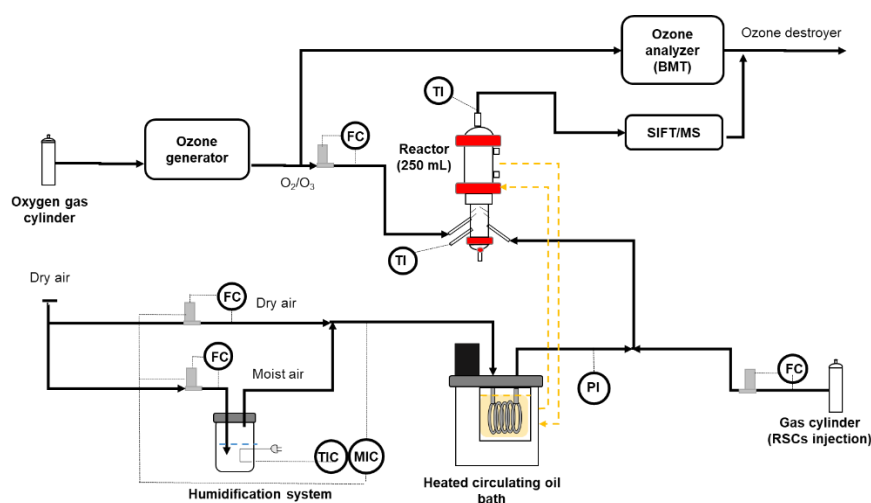


Figure 1. Experimental set-up.

SIFT/MS

In SIFT/MS, the quantification of an analyte (neutral compound) is based on the soft ionization reaction of the analyte with a precursor ion in a region with fixed conditions (called flow tube), generating product ions at a specific mass-to-charge ratio (m/z), which are quantified by a quadrupole mass spectrometer. A range of positive ions (H_3O^+ , NO^+ , O_2^+) is available for the quantification of most organic compounds and five negative ions (NO_2^- , NO_3^- , O_2^- , HO^- , O^-) for the quantification of compounds that are not ionized by the positive ions, such as ozone, SO_2 and SO_3 . The principle of the SIFT/MS device has been deeper explained previously [35]. In a summarized form, the analyte concentration ($[A]_{sample}$ in ppmv) is calculated by Equation 1

involving the rate coefficient (k_1 in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) of the reaction between the neutral compound and the precursor ion and the ratio between product ion count rate (P in cps) and precursor ion count rate (I in cps) [36]. The factor γ depends on the operating conditions of the flow tube, reaction time and on the carrier gas and sample flows [36], which was around $1.4 \times 10^{-7} \text{ s molecule cm}^{-3}$ during the experiments. The required parameters for quantification of the four reagents (H_2S , MES, DMDS and O_3) by SIFT/MS are shown in *Table 1*.

$$[\text{A}]_{\text{sample}} = \frac{P}{I} \frac{\gamma}{k_1} \quad (1)$$

Table 1. Required parameters for quantification by SIFT/MS of reagents (RSCs and ozone) and expected end products.

Compound	CAS number	μ_D (De)	α (Å ³)	H ₃ O ⁺		NO ⁺		O ₂ ^{·-}		NO ₂ ^{·-}	
				product ion (<i>m/z</i>)	<i>k</i> ^a [kc] ^a	product ion (<i>m/z</i>)	<i>k</i> ^a [kc] ^a	product ion (<i>m/z</i>)	<i>k</i> ^a	product ion (<i>m/z</i>)	<i>k</i> ^a
Reagents											
O ₃	10028-15-6	-	-	-	-	-	-	-	-	NO ₃ ^{·-} (-62)	0.11 ^g
H ₂ S	7783-06-4	0.97 ^b	3.631 ^c	H ₃ S ^d (35)	1.6 ^b [2]	-	-	-	-	-	-
MES	624-89-5	1.56 ^b	9.49 ^c	C ₂ H ₅ SCH ₃ .H ⁺ (77)	2.4 ^e [2.6]	C ₂ H ₅ SCH ₃ ⁺ (76)	2.1 ^e [2.2]	-	-	-	-
DMDS	624-92-0	1.985 ^b	10.82 ^c	(CH ₃ S) ₂ .H ⁺ (95)	2.6 ^e [2.7]	(CH ₃ S) ₂ ⁺ (94)	2.4 ^e [2.3]	-	-	-	-
Expected products											
MESO	1669-98-3	3.779	9.83	C ₂ H ₅ SOCH ₃ .H ⁺ (93)	- [3.3]	C ₂ H ₅ SOCH ₃ ⁺ (92)	- [2.7]	-	-	-	-
MESO ₂	594-43-4	4.176	9.8	C ₂ H ₅ SO ₂ CH ₃ .H ⁺ (109)	- [3.3]	C ₂ H ₅ SO ₂ CH ₃ .NO ⁺ (138)	- [2.8]	-	-	-	-
DMSOS	13882-12-7	2.072	11.16	(CH ₃) ₂ SOS.H ⁺ (111)	- [2.8]	(CH ₃) ₂ SOS ⁺ (110)	- [2.3]	-	-	-	-
DMSO ₂ S	2949-92-0	2.369	11.15	(CH ₃) ₂ SO ₂ S.H ⁺ (127)	- [2.8]	(CH ₃) ₂ SO ₂ S.NO ⁺ (156)	- [2.3]	-	-	-	-
DM(SO) ₂	98984-65-7	0.685	11.51	(CH ₃ SO) ₂ .H ⁺ (127)	- [2.3]	(CH ₃ SO) ₂ .NO ⁺ (156)	- [1.9]	-	-	-	-
DMSO ₂ SO	14128-56-4	1.576	11.49	(CH ₃) ₂ SO ₂ SO.H ⁺ (143)	- [2.6]	(CH ₃) ₂ SO ₂ SO ⁺ (142)	- [2.1]	-	-	-	-
DM(SO ₂) ₂	10383-49-0	0.041	11.47	(CH ₃ SO ₂) ₂ .H ⁺ (159)	- [2.0]	(CH ₃ SO ₂) ₂ ⁺ (158)	- [1.6]	-	-	-	-
DM(SO ₂) ₂ O	7143-01-3	5.844	12.16	(CH ₃ SO ₂) ₂ O.H ⁺ (175)	- [3.7]	(CH ₃ SO ₂) ₂ O ⁺ (174)	- [3.1]	-	-	-	-
H ₂ SO ₄	7664-93-9	-	-	H ₃ SO ₄ ⁺ (99)	0.7 ^e	-	-	-	-	-	-
SO ₂	7446-09-5	-	-	-	-	-	-	SO ₂ ^{·-} (-64)	1.9 ^d	-	-
SO ₃	7446-11-9	-	-	-	-	-	-	SO ₃ ^{·-} (-80)	1.5 ^f	-	-

a. $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

b. Experimental values obtained from NIST [37].

c. Experimental values obtained from NIST [38].

d. Value of rate coefficient at dry condition. Rate coefficient of H_2S with H_3O^+ requires correction according to the humidity level [35].

e. Kinetics parameters obtained from LabSyft Compound Library® (release 1.6.2).

f. Kinetics parameters obtained from Hera et al [39].

g. Personal communication (unpublished results).

Doehlert experimental design

Besides the common advantages of a multivariate experimental design (such as process optimization and evaluation of the most impacting parameters and their positive or negative interaction), a Doehlert design has been chosen for its high efficiency (experimental design with the fewest number of experiments needed). It can easily optimize the system and describe a non-linear interaction because of its second-order fitting model; it is also an adaptable design, due to the possibility of moving through the experimental domain.

Aiming a better understanding of the process, three different operating conditions have been studied as factors: (1) humidity level expressed in water concentration ($[H_2O]$), (2) inlet ozone concentration ($[O_3]_{in}$) and (3) reactor temperature ($T_{reactor}$). The effect of the residence time in the reactor (t_{RES}) on removal efficiencies of RSCs was not included as a factor on the Doehlert experimental design, after running preliminary tests. The range for each parameter (*Table 2*) was chosen to approach the industrial conditions with a determined inlet RSCs concentration: 0.46 ± 0.08 ppmv H_2S ; 1.8 ± 0.2 ppmv MES and 4.0 ± 0.4 ppmv DMDS. In most of the experiments, ozone was in excess compared to the sum of $[H_2S]_{in}$, $[MES]_{in}$ and $[DMDS]_{in}$ (expressed as $[RSCs]_{in}$), except when $[O_3]_{in}$ was at 5 ppmv.

The fitting model proposed by Doehlert is a second order equation, using four coefficients: a_0 (constant term that corresponds to the response at the center of the domain); a_n (linear terms); a_{nm} (interaction terms) and a_{nn} (quadratic terms). The model is described by *Equation 2*. The higher the value of a_n , the stronger the influence in the response (Y_i), where i refers to the specific RSCs (H_2S , MES or DMDS). The a_{nm} express interaction between two variables, that could be positive (synergy) or negative. The a_{nn} reveal the geometry of the response surface [40]. The X_n represent the coded variables and are calculated by *Equation 3*, where U_n is the real value of the variable; $U_{n\ center}$ is the value at the center point (it is the average between the maximum and the minimum of variable range), ΔU_n is the variation between maximum value of the U_n range and the U_{n0} ; β_n is the maximum value of the coded variable in Doehlert table (*Table SI-1, Support Information*), equal to 1.0 for $n = 1$; 0.866 for $n = 2$; 0.816 for $n = 3$. Y_i^{exp} is the efficiency removal of specific RSCs and calculated by *Equation 4*. The Doehlert coded values for three-factor design are in *Table SI-1 (Support Information)*. In order to verify the repeatability, the experiment at the center of the experimental domain ($X_1 = X_2 = X_3 = 0$) was run in quadruplicate.

$$Y_i = a_0 + \sum_{n=1}^3 a_n X_n + \sum_{n=1}^3 a_{nn} X_n^2 + \sum_{n=1}^3 \sum_{m=n+1}^3 a_{nm} X_n X_m \quad (2)$$

$$X_n = \left[\frac{U_n - U_{n\ center}}{U_{n\ max} - U_{n\ center}} \right] \beta_n \quad (3)$$

$$Y_i^{exp} = \frac{[i]_{in} - [i]_{out}}{[i]_{in}} \text{ with } i = H_2S, \text{ MES and DMDS} \quad (4)$$

Analysis of variance (ANOVA) was employed to calculate and to test the statistical significance of each coefficient (a_0 , a_n , a_{nm} , a_{nn}) into Y_i using Minitab® (version 18.1). In this study, the coefficient values were obtained considering a confidence interval equal to 95%. Fitting models and coefficients were considered statistical significant when their P-values were inferior to 0.005. The statistical significance is related to null hypothesis (variations in Y_i are not correlated to variations in X_n , *i. e.*, $X_n = 0$). Thereby, the smaller P-value, the less likely the null hypothesis, which means the correlation between the factors and Y_i is more probable.

Table 2. Range of humidity level, inlet ozone concentration and reactor temperature applied in the experimental design with $[H_2S]_{in} = 0.46 \pm 0.08$ ppmv; $[MES]_{in} = 1.8 \pm 0.2$ ppmv; $[DMDS]_{in} = 4.0 \pm 0.4$ ppmv and $t_{RES} = 2$ s.

Factors	U ₁	U ₂	U ₃
	[H ₂ O] (ppmv)	[O ₃] _{in} (ppmv)	T _{reactor} (°C)
Minimum	100	5	20
Maximum	40000	100	60

Results and Discussion

Effect of residence time

Preliminary tests of catalyst-free ozonation of H₂S, MES and DMDS were carried out in order to verify the effect of increasing t_{RES} in the removal efficiency of RSCs (*Figure 2*). The respective uncertainties were calculated by the method of propagation of error, considering the uncertainty of the air polluted generation system (estimated < 5%) and the uncertainty from the SIFT/MS quantification (obtained from LabSyft® Data Analysis and equal to the standard deviation of the mean concentration for a measurement time of 500 s).

With $T_{reactor}$ at room conditions (equal to 20 °C) and at the highest ozone inlet concentration ($[O_3]_{in} = 100$ ppmv), H₂S has presented the higher removal efficiency, above 80%, whereas the highest level for the removal efficiencies of MES and DMDS were about 40% and less than 20%, respectively, even in presence of large excess of ozone ($[O_3]_{in}/[RSCs]_{in}$ equal to ~20). The increase of t_{RES} (from 2 to 20 s) has not resulted in a considerable improvement on the removal efficiency of H₂S, MES and DMDS. Only MES has shown a potential positive impact of t_{RES} , since the removal efficiency has increased from $27 \pm 5\%$ to $45 \pm 11\%$. Although, the enhancement of the removal efficiency was hidden by the increase of the uncertainty of the system (due to the use of the gas flows in their lowest values). In comparison with the studies of Tuggle [16], none of RSCs investigated (H₂S, DMS and DMDS) have presented a significant increase of the removal efficiency when the residence time was increased from 10 to 60 s. This

is in agreement with Zhang and Pagilla [10] results of ozonation of H_2S , in which the increase from 8 to 40 s have not considerably enhanced the removal efficiency of H_2S .

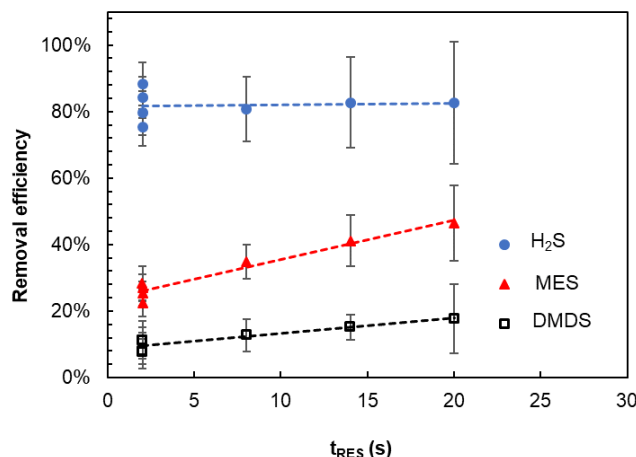


Figure 2. Removal efficiency of H_2S , MES and DMDS as function of t_{RES} for $[H_2S]_{in} = 0.46 \pm 0.08$ ppmv; $[MES]_{in} = 1.8 \pm 0.2$ ppmv; $[DMDS]_{in} = 4.0 \pm 0.4$ ppmv, $[O_3]_{in} = 100$ ppmv and $T_{reactor} = 20$ °C.

Effect of ozone concentration, reactor temperature and humidity level

The experimental removal efficiency of H_2S , MES and DMDS obtained by applying Doehlert design are presented in *Figure 3* for a fixed 2 seconds residence time (as the t_{RES} has shown a negligible effect). H_2S has achieved similar removal efficiency value compared to the preliminary tests – above 80% – when $[O_3]_{in}$ was at least 50 ppmv. The highest level for the removal efficiencies of MES and DMDS were about 30%, obtained when ozone was in large excess compared to $[RSCs]_{in}$ (close to 20 times with $[O_3]_{in}$ at 100 ppmv).

The analysis of variance (*Table 3*) was performed for the removal efficiency of each RSCs separately, resulting in acceptable precision ($R^2 > 0.95$) and significant correlations between one or more factors with the removal efficiencies ($P\text{-value} < 0.005$) for all three models.

The P-value of the linear, quadratic and interaction terms coefficients proposed by Doehlert are also shown in *Table 3*. None of those related to $[H_2O]$ (factor $n = 1$) for all three RSCs have shown $P\text{-value} < 0.005$, which indicates that the removal efficiency of all RSCs by ozone was not affected by the humidity level for the operating conditions tested. The lack of influence even in high humidity levels suggests that the oxidation reaction happens *via* molecular attack of ozone on the RSCs and therefore, the expected hydroxyl radicals generation ($HO^\bullet$) from the decomposition of O_3 with H_2O in gas phase [10,14] can be neglected for the operating conditions applied in this study.

$[O_3]_{in}$ (factor $n = 2$) was the only factor which the linear term has presented P-value = 0 for all RSCs. For the case of H_2S and MES, the quadratic term was also significant, which means that the correlation between the $[O_3]_{in}$ and removal efficiencies are not linear, showing a plateau (for the case of H_2S as showed in *Figure 3A*) or a slowing down (in case of MES as showed in *Figure 3B*). As it is evidenced in *Figure 3*, the coefficient a_2 (linear term of $[O_3]_{in}$) was positive and presented the highest values regarding the other terms (except a_0) for all three RSCs.

The effect of $T_{reactor}$ (factor $n = 3$) was negligible for the removal of MES (P-value > 0.005). This is shown in *Figure 3B*, in which experiments carried out with $T_{reactor}$ at 20 °C, 40 °C and 60 °C have given similar behavior as function of ozone concentration. In case of DMDS, $T_{reactor}$ has presented a positive effect (positive value of a_3 on *Figure 4*) and non-linear correlation (P-value of a_3 and $a_{33} < 0.005$). As we can see on *Figure 3C*, the effect of the temperature on removal efficiency of DMDS by ozone oxidation was visible from 20 °C (for $[O_3]_{in}$ at 100 ppmv, DMDS was $9 \pm 5\%$ removed) to 40 °C (for $[O_3]_{in}$ at 100 ppmv, DMDS was $30 \pm 5\%$ removed), but less notable from 40 °C to 60 °C (for $[O_3]_{in}$ at 100 ppmv, DMDS was $30 \pm 4\%$ removed). This lack of proportionality on $T_{reactor}$ could be explained by the low values of removal efficiency of DMDS, which in association with a considerable variability of the system have hidden the positive effect for the range at higher temperatures. Low removal values and high variability could also explain the poor fitting of the model for removal efficiency of DMDS at $T_{reactor} = 20$ °C (shown in *Figure 3C*).

In case of H_2S , the surprising negative effect of the $T_{reactor}$ on the removal efficiency (evidenced by P-value of a_3 equal to 0 in *Table 3* and the negative value of a_3 in *Figure 4*) could be explained by a collateral effect due to water interference on H_2S quantification by SIFT/MS. As shown in *Table 1*, H_2S is quantified by ionization with H_3O^+ precursor ion, since the proton affinity of H_2S (705 kJ mol^{-1}) is higher than H_2O (691 kJ mol^{-1}) [41]. However, the slight difference on the proton affinities makes the inverse ionization reaction (from H_3S^+ to H_2O) more significant as the water concentration increases, which consequently decreases the count rate of the characteristic product of H_2S [35]. The uncertainty of SIFT/MS quantification is higher at low values of count rate, which means that the absolute uncertainty of measuring 0.5 ppmv of H_2S in presence of 40000 ppmv of H_2O is higher than the uncertainty of measuring 0.5 ppmv of H_2S in dry air. This variation on uncertainties related to H_2S is clearly visible on *Figure 3A*, which may falsely indicate a negative effect of $T_{reactor}$ according to ANOVA, since the precision of the model is based on the repetition of the center of the domain (one condition of humidity evaluated). In *Figure SI-1 (Support Information)* only the removal efficiencies of H_2S obtained in dry condition ($[H_2O] = 100$ ppmv) were plotted. $T_{reactor}$ at 20 °C, 40 °C and 60 °C have shown similar behaviors as function of ozone concentration, indicating that removal of H_2S was not significantly affected by this parameter for the operating conditions applied. In

studies of gas ozonation, Tuggle [16] has also reported a lower impact of temperature on the removal efficiency of H_2S compared to DMDS: removal efficiency of H_2S has varied from 30% (at 38 °C) to 40% (at 125 °C) considering a residence time of 10 s and $[\text{O}_3]/[\text{H}_2\text{S}]$ molar ratio equal to 1. Otherwise for DMDS, for a $[\text{O}_3]/[\text{DMDS}]$ molar ratio equal to 3 and a residence time of 10 s, removal efficiency of DMDS has increased from 25% at 38 °C to 60% at 125 °C. DMS (the representative monosulfide studied by Tuggle [16]) has not been considerably affected by T_{reactor} (65% and 70% removed at 38 °C and 125 °C respectively for a residence time equal to 10 s and $[\text{O}_3]/[\text{DMS}]$ equal to 2), which is in agreement to MES results, if we consider that monosulfide would react in a similar way with ozone.

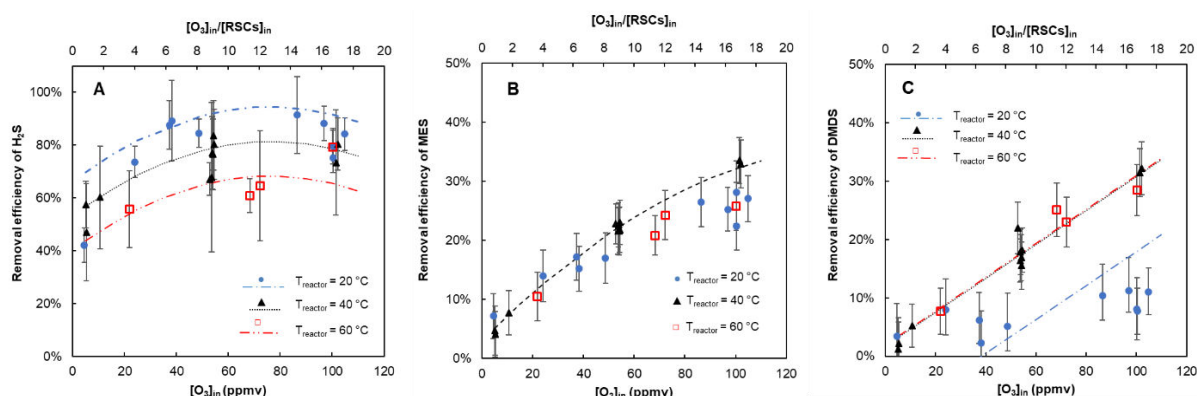


Figure 3. Removal efficiency of H_2S (A), MES (B) and DMDS (C) as function of the inlet ozone concentration under different T_{reactor} , for $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{in}} = 0.46 \pm 0.08 \text{ ppmv}$; $[\text{MES}]_{\text{in}} = 1.8 \pm 0.2 \text{ ppmv}$; $[\text{DMDS}]_{\text{in}} = 4.0 \pm 0.4 \text{ ppmv}$ and $t_{\text{RES}} = 2 \text{ s}$.

Table 3. Analysis of variance (ANOVA) for removal efficiencies of H_2S , MES and DMDS (P -values < 0.005 are in bold).

Model		$Y_{\text{H}_2\text{S}}$	Y_{MES}	Y_{DMDS}
		R^2	R^2	R^2
		95.28%	99.12%	97.71%
Coefficient		P-value	P-value	P-value
Constant	a_0	0	0	0
$[\text{H}_2\text{O}]$	a_1	0.366	0.549	0.105
$[\text{O}_3]_{\text{in}}$	a_2	0	0	0
T_{reactor}	a_3	0	0.996	0
$[\text{H}_2\text{O}] \times [\text{H}_2\text{O}]$	a_{11}	0.012	0.706	0.203
$[\text{O}_3]_{\text{in}} \times [\text{O}_3]_{\text{in}}$	a_{22}	0.004	0.004	0.629
$T_{\text{reactor}} \times T_{\text{reactor}}$	a_{33}	0.535	0.006	0.002
$[\text{H}_2\text{O}] \times [\text{O}_3]_{\text{in}}$	a_{12}	0.981	0.714	0.591
$[\text{H}_2\text{O}] \times T_{\text{reactor}}$	a_{13}	0.892	0.073	0.294
$[\text{O}_3]_{\text{in}} \times T_{\text{reactor}}$	a_{23}	0.648	0.659	0.17

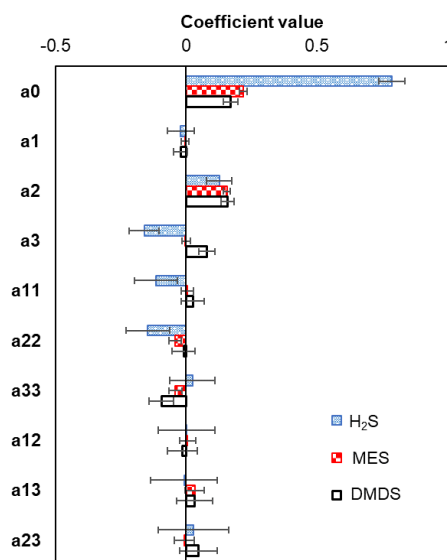


Figure 4. Coefficient values of Doehlert models for removal efficiencies of H₂S, MES and DMDS obtained considering a confidential interval of 95%.

Identification and quantification of end oxidation products

Estimation of required parameters for SIFT/MS

The expected end oxidation products of H₂S, MES and DMDS according to the literature are shown in Figure 5 [22,27,28]. In a first moment, we have considered the SO₂ and consequently, SO₃, were end products of H₂S-O₃ reaction. Ozonation of MES would generate methyl ethyl sulfoxide (MESO) and sulfone (MESO₂), whereas the reaction between ozone and DMDS would probably produces methyl methanethiosulfinate (DMSOS), the isomers methyl methanesufonate (DMSO₂S) and dimethyl disulfoxide (DM(SO)₂), methylsulfinyl methyl sulfone (DMSO₂SO), dimethyl disulfone (DM(SO₂)₂) and methaneslfonic anhydride (DM(SO₂)₂O).

CHAPITRE IV. ÉTUDE DU PROCÉDÉ D'OZONATION EN PHASE GAZEUSE HOMOGÈNE
A catalyst-free process for gas ozonation of reduced sulfur compounds
(Chemical Engineering Journal)

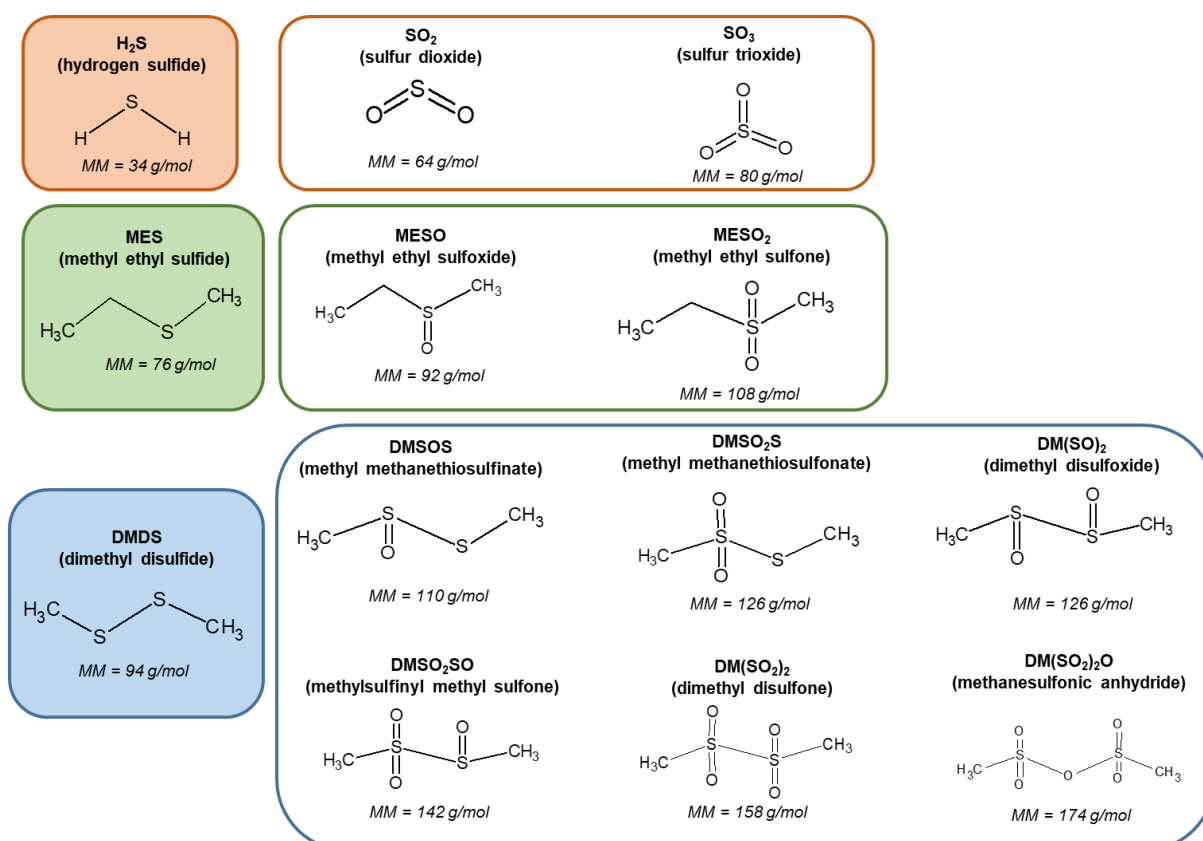


Figure 5. RSCs and their expected oxidation products according to the reactional mechanism proposed in the literature [22,27,28].

The required parameters for SIFT/MS quantification of SO₂ and SO₃ have been reported by Hera *et al* [39], which values are presented in *Table 1*. However, particularly for the expected oxidation end products of MES and DMDS with ozone, their quantifications by SIFT/MS have not been stated, as far as we know. The only example of sulfoxide and sulfone present on LabSyft Compound Library® (release 1.6.2) were DMSO and DMSO₂, which characteristic product ions for H₃O⁺ precursor ion were (CH₃)₂SO.H⁺ (79) and (CH₃)₂SO₂.H⁺ (95) and for NO⁺ precursor ion, they were (CH₃)₂SO⁺ (78) and (CH₃)₂SO₂.NO⁺ (124), respectively.

Therefore, in order to obtain the potential product ions for the expected end products, we assumed that MESO would react with H₃O⁺ and NO⁺ precursor ions similarly to DMSO and MESO₂ to DMSO₂. As no information was found about the ionization of the oxidized disulfides compounds, we have considered that all potential end products of DMDS would react with H₃O⁺ by the standard H⁺ transfer. For NO⁺ precursor ion, a preliminary analysis of the spectra was necessary since two ionization reactions may happen: by charge or NO⁺ transfer. From *Figure 6*, we have identified that DMSOS, DMSO₂SO, DM(SO₂)₂ and DM(SO₂)₂O would react with NO⁺ by charge transfer, whereas the isomers DMSO₂S and DM(SO)₂ by NO⁺ transfer.

The $m/z = 126$ (potentially related to DMSO_2S and $\text{DM}(\text{SO})_2$) has been identified on *Figure 6*. However, this peak was also quantified in the reactor inlet, being therefore neglected for the quantification of the isomers DMSO_2S and $\text{DM}(\text{SO})_2$. The assumed characteristic product ion for each expected end product are in *Table 1*.

As described in *Equation 1*, the rate coefficient is also required to quantify an analyte by SIFT/MS. According to several studies in the literature [36,42–44], the rate coefficient of ionization reaction (k) could be estimated by the collision theory (k_c) and calculated by method of Su [45,46] (*Equation 5*), which depends on the dipole moment (μ_D), polarizability (α) and molar mass of the neutral compound ($\text{MM}_{\text{neutral}}$), molar mass of the precursor ion (MM_{ion}), flow tube temperature (T_{ft}), elementary charge (e) and Boltzmann constant (k_b). When μ_D and α were not available on NIST [37,38], they were estimated by Avogadro® (version 1.0.1) and ACD/ChemSketch® (version 2018.1.1), respectively. The calculated k_c are available in *Table 1*, which resulted close to experimental values, suggesting that estimation of k by k_c should be valid.

$$k_c = K_{\text{CAP}} 2\pi e \sqrt{\frac{\alpha}{\text{MM}_{\text{ion}} \text{MM}_{\text{neutral}}}}, \text{ with } K_{\text{CAP}} = \begin{cases} \frac{(x+0.5090)^2}{10.526} + 0.9754 ; x < 2 \\ 0.4767x + 0.6200 ; 2 < x < 3 \\ 0.5781x + 0.3165 ; 3 < x < 35 \\ 0.6201x - 1.15 ; 35 < x < 60 \\ 0.6347x - 2.029 ; x \geq 60 \end{cases} \quad (5)$$

with $x = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\alpha k_b T_{\text{ft}}}{\mu_D}}}$

The quantification of MES, DMDS and their expected oxidation products were carried out by NO^+ precursor ion, since it is less effected by the humidity level of the sample (compared to H_3O^+ that in presence of water vapor, generates water clusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1,2,3}$) and therefore, the simple expression to calculate the compounds concentrations can be used (*Equation 1*) [47]. O_2^+ precursor also reacts with MES, DMDS and with their expected ozonation products; however, O_2^+ ionization reaction is less soft than H_3O^+ and NO^+ , usually generating more than one characteristic product ion [36]. Since the O_2^+ spectra were much more complex than H_3O^+ and NO^+ spectra, the kinetics parameters were not calculated in this study.

Quantification of end products

Even with the low removal efficiencies of MES and DMDS during this ozonation process, some of the expected end products indicated in *Figure 5* could be identified. From the characteristic product ions proposed in *Table 1*, MESO_2 and MESO , DMSOS and the isomers DMSO_2S + $\text{DM}(\text{SO})_2$ were detected in the NO^+ spectra of reactor outlet, as it is shown in *Figure 6*.

The molar yields of the end products (ϕ_i) were obtained according to *Equation 6* (taking as example the molar yield of MESO calculation), whose concentration ($[i]$, with $i = \text{MESO}$) was calculated from the estimated parameters shown in *Table 1*. By applying *Equation 6*, the molar yield of MESO and MESO₂ (*Figure 7A*) and of DMSOS and the isomers DMSO₂S + DM(SO)₂ (*Figure 7B*) were investigated in function of the removal efficiency of MES and DMDS, respectively.

$$\Phi_{\text{MESO}} = \frac{[\text{MESO}]}{[\text{MES}]_{\text{in}} - [\text{MES}]_{\text{out}}} \quad (6)$$

In case of MES, MESO₂ was identified as the primary end product for the ozonation of MES, representing a molar yield equal to 70% in average, whereas MESO has resulted in a molar yield equal to 10%. In case of DMDS, DMSOS was present in a higher concentration than the isomers DMSO₂S + DM(SO)₂, with a molar yield around 30% and 10%, respectively, for a removal efficiency of DMDS between 15% and 25%. The visible reduction of molar yield of DMSOS and DMSO₂S + DM(SO)₂ with the increase of removal efficiency of DMDS in *Figure 7B* could be explained by the generation of SO₂ and SO₃. In *Figure 8*, the correlation of the DMDS consumption with $[\text{SO}_2]_{\text{out}}$ and $[\text{SO}_3]_{\text{out}}$ was evidenced, suggesting that ozone attacks the sulfur-sulfur bond, generating SO₂, which may be the primary end product of ozonation of DMDS. The additional peaks detected in *Figure 6* at m/z ratio smaller than MES and DMDS could be related to potential by-products having a shorter carbon chain.

In summary, from the analysis of the primary end products of MES and DMDS, we suggest that the gas phase ozonation of organic monosulfide and disulfide (in the operating conditions applied in this study) may happen by two different mechanisms: (i) monosulfides could suffer an electrophilic attack by molecular ozone, as it is usually proposed in liquid phase, with a sequential oxygen-addition on sulfur molecule and (ii) the reaction of ozone with organic disulfide would be mainly led by the sulfur-sulfur bond scission.

Another important analysis could be extracted from *Figure 8* regarding the ozonation of H₂S. In conditions where the consumption of RSCs was mainly represented by H₂S (experiments number 1 and 2 in *Figure 8*), the sum of the concentrations of SO₂ and SO₃ have not resulted in the quantity of H₂S consumed, suggesting that SO₂ may not be the only end product of H₂S ozonation in the operating conditions applied in this study. Preliminary ozonation experiments carried out in presence of only H₂S (*Figure SI-2, Support Information*) have evidenced that the pic at m/z 81 in H₃O⁺ spectra of the reactor outlet (*Figure SI-3A, Support Information*) and the pic at m/z 80 in O₂⁺ spectra of the reactor outlet (*Figure SI-3B, Support Information*) were related to the reaction between H₂S and O₃, likely representing an end product in addition to

SO₂ and H₂O previously expected. However, as this compound could not be identified, its quantification by SIFT/MS was not possible.

Sulfuric acid, DMSO₂SO, DM(SO₂)₂ and DM(SO₂)₂O proposed as potential end products in Figure 5 were continuously followed during the experiments, however, their generation were negligible. Sulfuric acid represented less than 5% of all RSCs consumed, even in highest humidity levels and the sum of the molar yield of DMSO₂SO, DM(SO₂)₂ and DM(SO₂)₂O represented less than 5% of DMDS variation.

As in most of experiments ozone was present in large excess, its consumption was insignificant (Figure 8). Nevertheless, for the experiments number 1 and 2 (Figure 8), a slight difference between the ozone concentration at the reactor inlet and outlet could be considered. However, as the uncertainty of SIFT/MS quantification of ozone was higher at low concentration level, the consumption of ozone could not be measured.

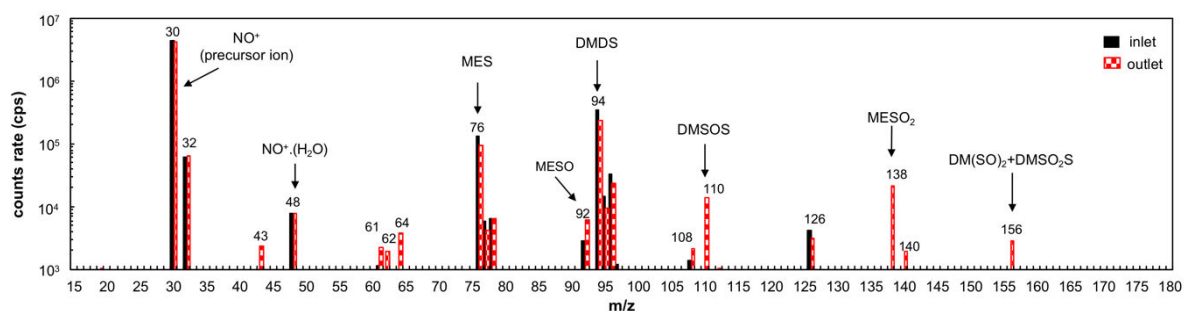


Figure 6. Comparison of NO⁺ spectra at the reactor inlet with the reactor outlet for $[H_2S]_{in} = 0.46 \pm 0.08$ ppmv; $[MES]_{in} = 1.8 \pm 0.2$ ppmv; $[DMDS]_{in} = 4.0 \pm 0.4$ ppmv, $[O_3]_{in} = 100$ ppmv, $t_{RES} = 2$ s and $T_{reactor} = 60$ °C.

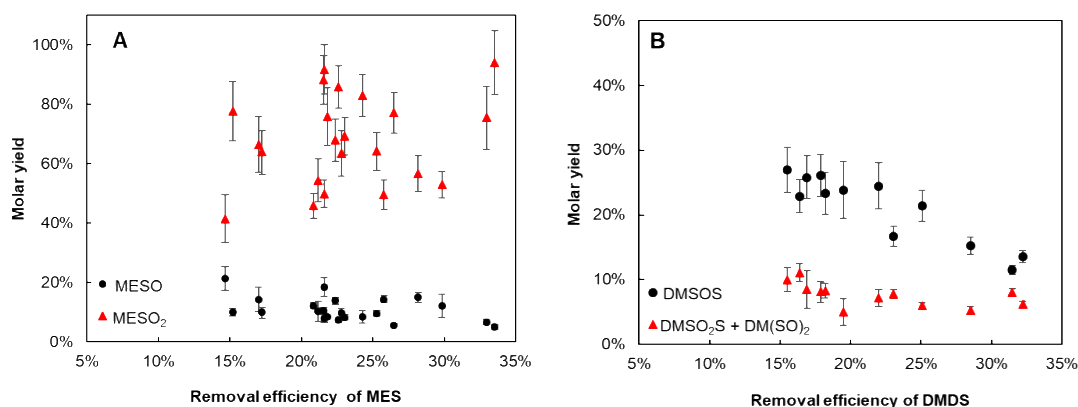


Figure 7. A) Molar yield of the MESO and MESO₂ as function of removal efficiency of MES. B) Molar yield of DMSO₂S and the sum of the isomers DMSO₂S and DM(SO₂)₂ as function of removal efficiency of DMDS. Only the experiments with removal efficiency superior to 15 % were considered due to the extremely high uncertainty at the low range (< 15%).

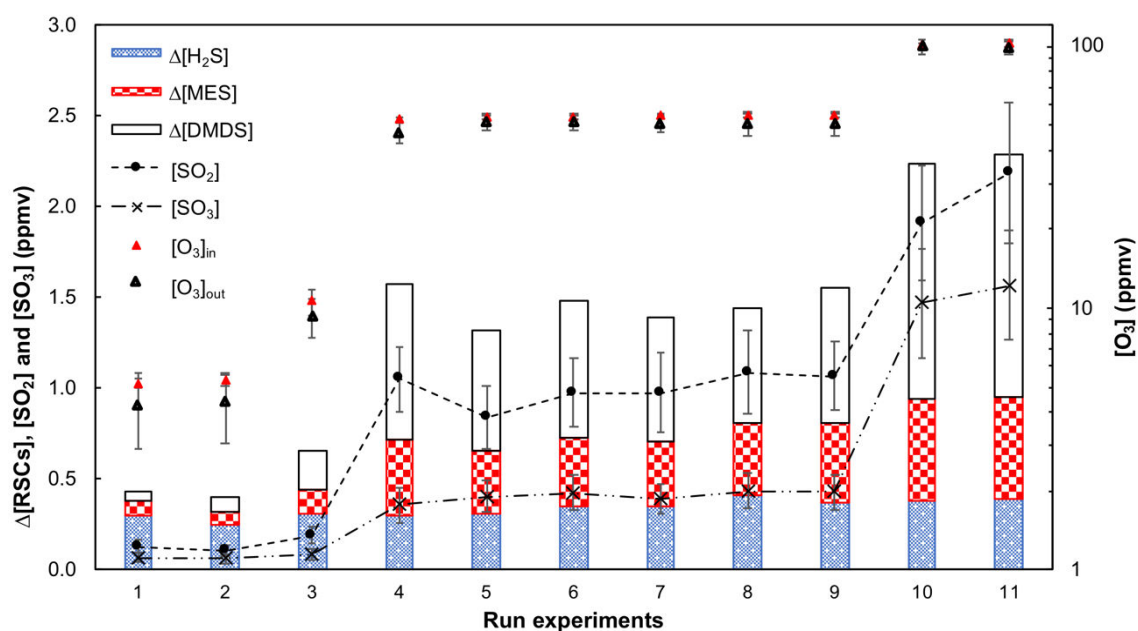


Figure 8. Comparison of RSCs consumed with the concentration of SO_2 and SO_3 measured at the reactor outlet and with the ozone concentration at the reactor inlet and outlet. Experiments carried out with t_{RES} of 2 s and T_{reactor} at 40 °C.

Conclusion

The application of homogeneous gas ozonation was studied with operating parameters similar to industrial conditions: short residence time (2 to 20 s); mild temperature (20 to 60 °C), ozone-RSCs molar ratio (0.8 to 20) and total RSCs concentration of 6.5 ppmv. Quite low removal efficiencies were obtained for MES and DMDS, resulting in maximum removal efficiencies were up to 30% even when ozone was used in large excess (20 times the RSCs concentration). Besides the low efficiency for organic sulfides, the necessity of ozone at high excess must be highlighted as drawback of gas ozonation, since ozone emission must be avoided (considered an air pollution in ground-level [48]). However, H_2S has resulted in interesting removal efficiency (up to 80%). In the studied experimental domain, ozone concentration has shown a slight positive impact for all three RSCs. In contrast, the other three operating parameters investigated (humidity level, reactor temperature and residence time) did not show significant influence on the removal efficiency of RSCs. Regarding the industrial context, it could be envisaged to apply gas ozonation as a complementary technique (upstream to a wet scrubber, for example), in order to enhance the overall removal efficiency of RSCs and overcome the drawbacks previously highlighted.

Primary end products of ozone-RSCs reaction in gas phase were identified, suggesting that organic monosulfide and disulfide probably follow different reaction mechanisms. In case of

monosulfide, sulfone was the primary end product detected, indicating a reaction based on electrophilic attack of ozone with a sequential oxygen-addition on sulfur molecule. In case of disulfide, the mechanism would be mainly due to sulfur-sulfur bond scission, since SO₂ was the primary end product found. In addition, SO₂ and H₂O may not be the only end products for ozonation of H₂S, since additional pics were detected in H₃O⁺ and O₂⁺ spectra of SIFT/MS analysis.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support for the research by French National Agency for Research and Technology and Agro Innovation International (CIFRE 2015/1233). The authors thank Mr. Laurent Willain for his support and helpful advices.

References

- [1] M. de Blas, M. Navazo, L. Alonso, G. Gangoiti, J.A. García, E.S. de Cámara, V. Valdenebro, E. García-Ruiz, N. García-Borreguero, Continuous measurement of atmospheric reduced sulphur compounds as key tracers between odour complaints and source apportionment, *Environ. Monit. Assess.* 189 (2017). doi:10.1007/s10661-017-5800-2.
- [2] F. Carrera-Chapela, A. Donoso-Bravo, J.A. Souto, G. Ruiz-Filippi, Modeling the odor generation in WWTP: an integrated approach review, *Water. Air. Soil Pollut.* 225 (2014) 1–15. doi:10.1007/s11270-014-1932-y.
- [3] A. Feilberg, D. Liu, A.P.S. Adamsen, M.J. Hansen, K.E.N. Jonassen, Odorant emissions from intensive pig production measured by online proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 5894–5900. doi:10.1021/es100483s.
- [4] J.R. Kastner, Q. Buquoi, R. Ganagavaram, K.C. Das, Catalytic Ozonation of Gaseous Reduced Sulfur Compounds Using Wood Fly Ash, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1835–1842. doi:10.1021/es0499492.
- [5] R. Iranpour, H.H.J. Cox, M.A. Deshusses, E.D. Schroeder, Literature Review of Air Pollution Control Biofilters and Biotrickling Filters for Odor and Volatile Organic Compound Removal, *Environ. Prog.* (Vol.24,. 24 (2005) 254–267. doi:10.1002/ep.10077.
- [6] D. Volckaert, P.M. Heynderickx, E. Fathi, H. Van Langenhove, SIFT-MS a novel tool for monitoring and evaluating a biofilter performance, *Chem. Eng. J.* 304 (2016) 98–105. doi:10.1016/j.cej.2016.04.138.
- [7] A. Kerc, S.S. Olmez, Ozonation of Odorous Air in Wastewater Treatment Plants, *Ozone Sci. Eng.* 32 (2010) 199–203. doi:10.1080/01919511003792102.
- [8] E. Vega, M.J. Martin, R. Gonzalez-Olmos, Integration of advanced oxidation processes at mild conditions in wet scrubbers for odorous sulphur compounds treatment, *Chemosphere.* 109 (2014) 113–119. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.02.061.
- [9] H. Yao, A. Feilberg, Characterisation of photocatalytic degradation of odorous compounds associated with livestock facilities by means of PTR-MS, *Chem. Eng. J.* 277 (2015) 341–351. doi:10.1016/j.cej.2015.04.094.
- [10] Y. Zhang, K.R. Pagilla, Gas-Phase Ozone Oxidation of Hydrogen Sulfide for Odor

- Treatment in Water Reclamation Plants, *Ozone Sci. Eng.* 35 (2013) 390–398. doi:10.1080/01919512.2013.796861.
- [11] X. Li, G. Zhang, H. Pan, Experimental study on ozone photolytic and photocatalytic degradation of H₂S using continuous flow mode, *J. Hazard. Mater.* 199–200 (2012) 255–261. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.006.
- [12] C. Meusinger, A.B. Bluhme, J.L. Ingemar, A. Feilberg, S. Christiansen, C. Andersen, M.S. Johnson, Treatment of reduced sulphur compounds and SO₂ by Gas Phase Advanced Oxidation, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 427–434. doi:10.1016/j.cej.2016.08.092.
- [13] C. Hwang, N. Tai, Applied Catalysis A : General Vapor phase oxidation of dimethyl sulfide with ozone over ion-exchanged zeolites, *Applied Catal. A, Gen.* 393 (2011) 251–256. doi:10.1016/j.apcata.2010.12.004.
- [14] K. Skalska, S. Ledakowicz, R. Louwe, R. Szymczak, Nitrogen oxides pre-ozonation in flue gases from phosphate rock digestion, *Chem. Eng. J.* 318 (2017) 181–188. doi:10.1016/j.cej.2016.06.048.
- [15] L. Wei, J. Zhou, Z. Wang, K. Cen, Kinetic modeling of homogeneous low-temperature multi-pollutant oxidation by ozone, *Ozone Sci. Eng.* 29 (2007) 207–214. doi:10.1080/01919510701304046.
- [16] M.L. Tuggle, Reactions of reduced sulfur compounds with ozone, University of Florida, 1971.
- [17] R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species, *Atmos. Chem. Phys.* 4 (2004) 1461–1738. doi:10.5194/acp-4-1461-2004.
- [18] R. Atkinson, W.P.L. Carter, Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of Ozone with Organic Compounds under Atmospheric Conditions, *Chem. Rev.* 84 (1984) 437–470. doi:10.1021/cr00063a002.
- [19] N.B. of S. (NIST), Rate Constants for Gas Phase Chemical Reactions of Sulfur Compounds, 1982.
- [20] K.H. Becker, M.A. Inocencio, U. Schurath, Reaction of ozone with hydrogen sulfide and its organic derivatives, *Int. J. Chem. Kinet. Conf. Symp. Chem. Kinet. Data Up. Low. Atmos. Warrenton, VA, USA, 15 Sep 1974.* 7 (1975).
- [21] M. Vahedpour, R. Baghary, F. Khalili, Prediction of mechanism and thermochemical properties of O₃+ H₂S atmospheric reaction, *J. Chem.* (2013). doi:10.1155/2013/659682.
- [22] S.H. Mousavipour, M. Mortazavi, O. Hematti, Multichannel RRKM-TST and direct-dynamics CVT study of the reaction of hydrogen sulfide with ozone, *J. Phys. Chem. A.* 117 (2013) 6744–6756. doi:10.1021/jp404738d.
- [23] S. Glavas, S. Toby, Reaction between ozone and hydrogen sulfide, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 779–782. doi:10.1021/j100575a004.
- [24] J.M. Hales, J.O. Wilkes, J.L. York, Some recent measurements of H₂S oxidation rates and their implications to atmospheric chemistry, *Tellus.* 26 (1974) 277–283. doi:10.3402/tellusa.v26i1-2.9795.
- [25] S.T. Oyama, Chemical and Catalytic Properties of Ozone, *Catal. Rev.* 42 (2000) 279–322. doi:10.1081/CR-100100263.
- [26] L. Du, Y. Xu, M. Ge, L. Jia, L. Yao, W. Wang, Rate constant of the gas phase reaction

- of dimethyl sulfide (CH_3SCH_3) with ozone, *Chem. Phys. Lett.* 436 (2007) 36–40. doi:10.1016/j.cplett.2007.01.025.
- [27] P.S. Bailey, The Reactions of Ozone with Organic Compounds, *Chem. Rev.* 58 (1958) 925–1010. doi:10.1021/cr50023a005.
- [28] D. Barnard, Oxidation of Organic Sulphides. Part IX. The Reaction of Ozone with Organic Sulphur Compounds, *J. Chem. Soc.* (1957) 4547–4555.
- [29] I.B. Douglass, Some chemical aspects of kraft odor control, *J. Air Pollut. Control Assoc.* 18 (1968) 541–545. doi:10.1080/00022470.1968.10469169.
- [30] R.I. Martinez, J.T. Herron, Stopped-Flow Study of the Gas-Phase Reaction of Ozone with Organic Sulfides: Dimethyl Sulfide, *Int. J. Chem. Kinet.* 10 (1978) 433–452.
- [31] R.J. Glinski, D.A. Dixon, Chemiluminescent reactions of ozone with dimethyl sulfoxide and dimethyl disulfide. Formation of electronically excited sulfur dioxide, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 33–38. doi:10.1021/j100247a010.
- [32] E.C. Sivret, B. Wang, G. Parcsi, R.M. Stuetz, Prioritisation of odorants emitted from sewers using odour activity values, *Water Res.* 88 (2016) 308–321. doi:10.1016/j.watres.2015.10.020.
- [33] X. Yang, W. Zhu, J.A. Koziel, L. Cai, W.S. Jenks, Y. Laor, J.H. van Leeuwen, S.J. Hoff, Improved quantification of livestock associated odorous volatile organic compounds in a standard flow-through system using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1414 (2015) 31–40. doi:10.1016/j.chroma.2015.08.034.
- [34] F. Lestremay, V. Desauziers, J.C. Roux, J.L. Fanlo, Development of a quantification method for the analysis of malodorous sulphur compounds in gaseous industrial effluents by solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection, *J. Chromatogr. A.* 999 (2003) 71–80. doi:10.1016/S0021-9673(03)00328-5.
- [35] L. Vitola Pasetto, R. Richard, J.-S. Pic, M.-H. Manero, F. Violleau, V. Simon, Hydrogen sulphide quantification by SIFT/MS: highlighting the influence of gas moisture, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (n.d.).
- [36] D. Smith, P. Spanel, Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS) for On-line Trace Gas Analysis, *Mass Spectrom. Rev.* 24 (2005) 661–700. doi:10.1002/mas.20033.
- [37] NIST - Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase - Experimental Dipoles, (n.d.). <https://cccbdb.nist.gov/diplistx.asp> (accessed March 1, 2019).
- [38] NIST - Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase - Experimental Polarizabilities, (n.d.). <https://cccbdb.nist.gov/pollistx.asp> (accessed March 1, 2019).
- [39] D. Hera, V. Langford, M. McEwan, T. McKellar, D. Milligan, Negative Reagent Ions for Real Time Detection Using SIFT-MS, *Environments.* 4 (2017) 16. doi:10.3390/environments4010016.
- [40] S.L.C. Ferreira, W.N.L. Dos Santos, C.M. Quintella, B.B. Neto, J.M. Bosque-Sendra, Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review, *Talanta.* 63 (2004) 1061–1067. doi:10.1016/j.talanta.2004.01.015.
- [41] P. Spanel, D. Smith, Quantification of hydrogen sulphide in humid air by selected ion flow tube mass spectrometry, *Rapid Commun Mass Spectrom.* 14 (2000) 1136–1140. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10867689>5Cnhttp://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/1097-0231(20000715)14:13%3C1136::AID-RCM998%3E3.0.CO;2-R/asset/998_ftp.pdf?v=1&t=hp9wc1sp&s=8886c569ee77527ff0df334f1f8ea05a09bc6c42.

- [42] B. R'Mili, B. Temime-roussel, A. Monod, H. Wortham, R.S. Strekowski, Quantification of the gas phase methyl iodide using O_2^+ as the reagent ion in the PTR-ToF-MS technique, *Int. J. Mass Spectrom.* 431 (2018) 43–49. doi:10.1016/j.ijms.2018.06.003.
- [43] G.J. Francis, D.B. Milligan, M.J. McEwan, Detection and quantification of chemical warfare agent precursors and surrogates by selected ion flow tube mass spectrometry, *Anal. Chem.* 81 (2009) 8892–8899. doi:10.1021/ac901486c.
- [44] J. Zhao, R. Zhang, Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H_3O^+) and volatile organic compounds, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 2177–2185. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.019.
- [45] T. Su, Erratum : Trajectory calculations of ion- polar molecule capture rate constants at, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5355. doi:10.1063/1.455750.
- [46] T. Su, W.J. Chesnavich, Parametrization of the ion – polar molecule collision rate constant by trajectory calculations, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 5183–5185. doi:10.1063/1.442828.
- [47] P. Spanel, D. Smith, Influence of water vapour on selected ion flow tube mass spectrometric analyses of trace gases in humid air and breath, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 14 (2000) 1898–1906.
- [48] EPA, Ground-level Ozone Pollution, (2015). <https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution> (accessed March 1, 2019).
- [49] L.R. Verdooren, Use of Doehlert Designs for Second-order Polynomial Models, *Math. Stat.* 5 (2017) 62–67. doi:10.13189/ms.2017.050202.

A catalyst-free process for gas ozonation of reduced sulfur compounds

Leticia Vitola Pasetto^{1,2}, Valérie Simon², Romain Richard¹, , Jean-Stéphane Pic³, Frédéric Violleau^{2*}, Marie-Hélène Manero^{*}

(1) Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France.

(2) Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, LCA, Université de Toulouse, INRA, INPT-ENSIACET, Toulouse, France.

(3) Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, Université de Toulouse, CNRS, INRA, INSA, Toulouse, France.

Support Information

Table SI- 1. Doehlert table of a three-factor design containing the proposed values for the coded values with the values [49] of the experimental coded values and the removal efficiency H₂S, MES and DMDS obtained in the respective operating conditions.

Run number	Three-factor design (Doehlert table)			Experimental values					
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Y _{H2S}	Y _{MES}	Y _{DMDS}
1	0	0	0	0.01	0.03	-0.04	0.76	0.22	0.17
2	1 ^a	0	0	1.03	-0.02	-0.04	0.68	0.22	0.16
3	0.5	0.866 ^b	0	0.49	0.89	-0.04	0.73	0.34	0.31
4	-0.5	0.866	0	-0.50	0.90	-0.05	0.80	0.33	0.32
5	-1	0	0	-1.00	0.01	-0.05	0.67	0.23	0.22
6	-0.5	-0.866	0	-0.50	-0.86	-0.03	0.57	0.05	0.01
7	0.5	-0.866	0	0.51	-0.86	-0.02	0.47	0.04	0.02
8	0.5	0.289	0.816 ^c	0.54	0.36	0.83	0.65	0.24	0.23
9	-0.5	0.289	0.816	-1.00	0.29	0.82	0.61	0.21	0.25
10	0	-0.577	0.816	-0.02	-0.56	0.83	0.56	0.10	0.08
11	0.5	-0.289	-0.816	-0.01	-0.26	-0.75	0.89	0.15	0.02
12	-0.5	-0.289	-0.816	-0.50	-0.28	-0.79	0.88	0.17	0.06
13	0	0.577	-0.816	-0.02	0.62	-0.76	0.91	0.26	0.10
14	0	0	0	0.01	0.02	-0.04	0.77	0.23	0.18
15	0	0	0	-0.04	0.03	-0.03	0.84	0.22	0.16
16	0	0	0	-0.04	0.04	-0.02	0.80	0.23	0.18

a. Value of β_1 (maximum value of the coded value).

b. Value of β_2 (maximum value of the coded value).

c. Value of β_3 (maximum value of the coded value).

*Corresponding author. Email: marie-helene.manero@iut-tlse3.fr . Tel. +33 5 62 25 89 23 Current address: IUT Paul Sabatier DéptGCGP 137 av de Rangueil, 31077 TOULOUSE Cedex 4, France

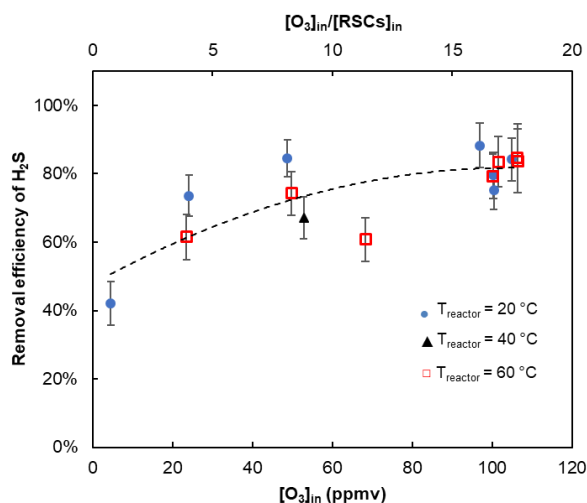


Figure SI-1. Removal efficiency of H_2S as function of the ozone concentration only considering the experimental carried out in dry conditions under different $T_{reactor}$, for $[H_2S]_{in} = 0.46 \pm 0.08$ ppmv; $[MES]_{in} = 1.8 \pm 0.2$ ppmv; $[DMDS]_{in} = 4.0 \pm 0.4$ ppmv and $t_{RES} = 2$ s.

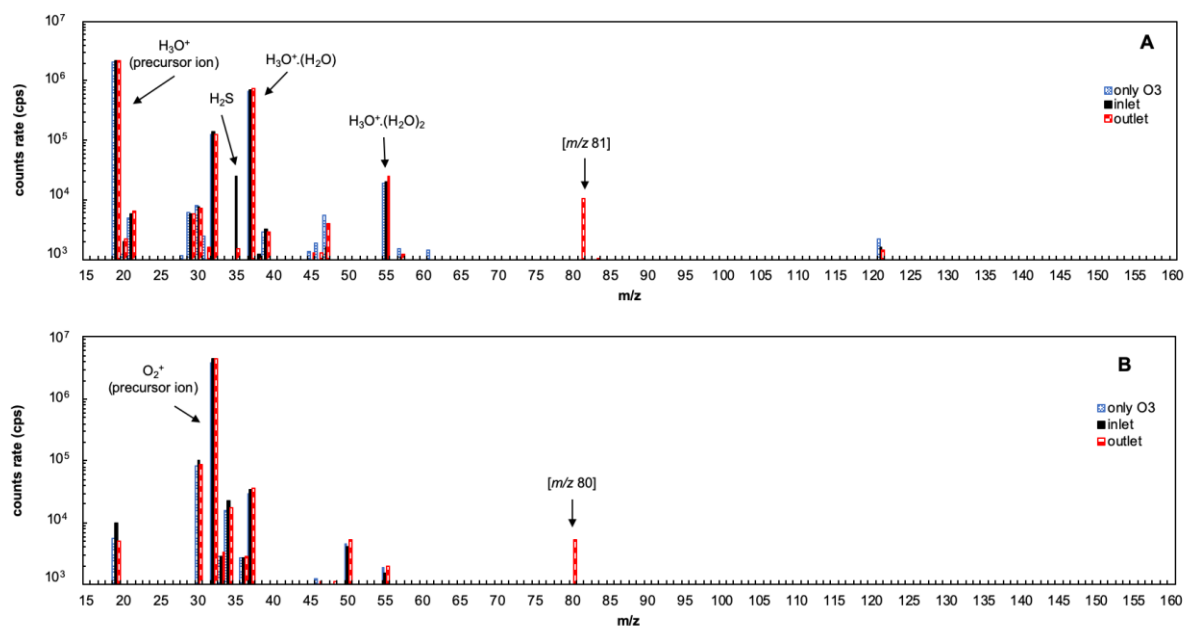


Figure SI-2. Preliminary ozonation experiments carried out in presence of only H_2S ($[H_2S]_{in} = 0.49 \pm 0.01$ ppmv; $[O_3]_{in} = 50 \pm 2$ ppmv; $t_{RES} = 2$ s; $T_{reactor} = 20$ °C and $[H_2O] = 100$ ppmv). Comparison of the spectra in presence of 75 ppmv of ozone (only compound), with the reactor inlet (during ozonation experiment) in presence of 0.49 ± 0.01 ppmv of H_2S and with the reactor outlet during ozonation experiment. A) H_3O^+ spectra. B) O_2^+ spectra.

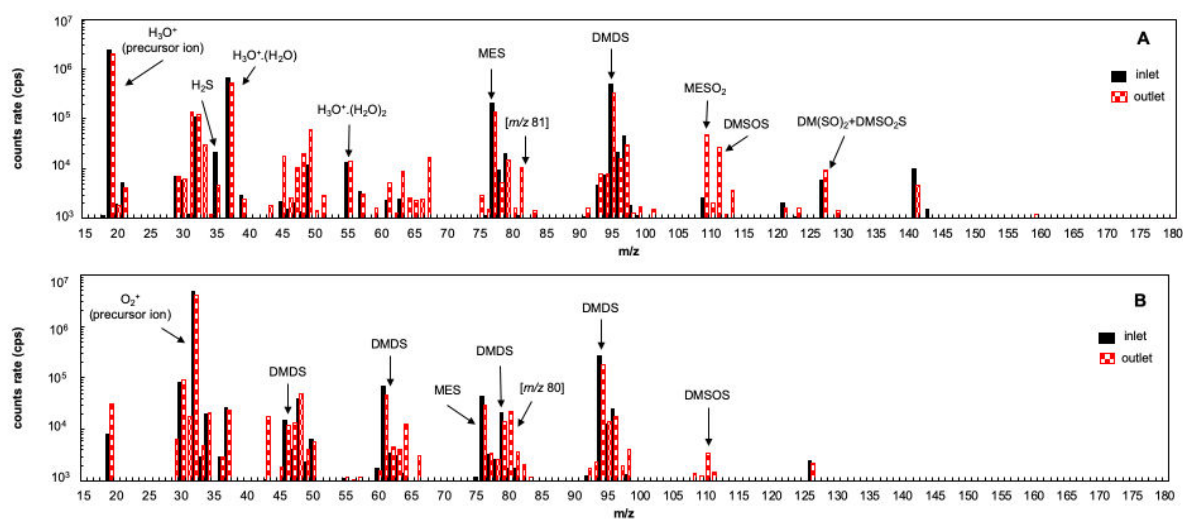


Figure SI-3. Comparison of the reactor inlet with the reactor outlet for $[H_2S]_{in} = 0.46 \pm 0.08$ ppmv; $[MES]_{in} = 1.8 \pm 0.2$ ppmv; $[DMDS]_{in} = 4.0 \pm 0.4$ ppmv, $[O_3]_{in} = 100$ ppmv, $t_{RES} = 2$ s and $T_{reaction} = 60$ °C.

IV.2.2.3 Effet de la concentration initiale $[RSCs]_{IN}$ et du rapport $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$

D'après les études de faisabilité de l'ozonation des aldéhydes et des composés soufrés présentées précédemment, ce procédé s'est montré potentiellement envisageable uniquement pour les composés soufrés, dans les conditions expérimentales testées.

Pour cette raison, les expériences complémentaires ont été réalisées avec les composés soufrés afin d'évaluer (i) l'effet de leurs concentrations initiales et (ii) l'effet d'un fort rapport molaire entre la concentration d'ozone ($[O_3]_{IN}$) et la somme des concentrations d' H_2S , de MES et de DMDS ($[RSCs]_{IN}$) sur leurs taux de conversion. La Figure IV.3A présente les résultats de ces essais qui ont été réalisés, à 20 °C, en faisant varier le rapport $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$ de 0,8 à 175 avec trois niveaux de concentrations initiales des composés soufrés : $[H_2S]_{IN}$ à 0,05 ppmv, 0,1 ppmv et 0,5 ppmv ; $[MES]_{IN}$ à 0,2 ppmv, 0,4 ppmv et 1,9 ppmv et $[DMDS]_{IN}$ à 0,4 ppmv, 0,8 ppmv et 4 ppmv.

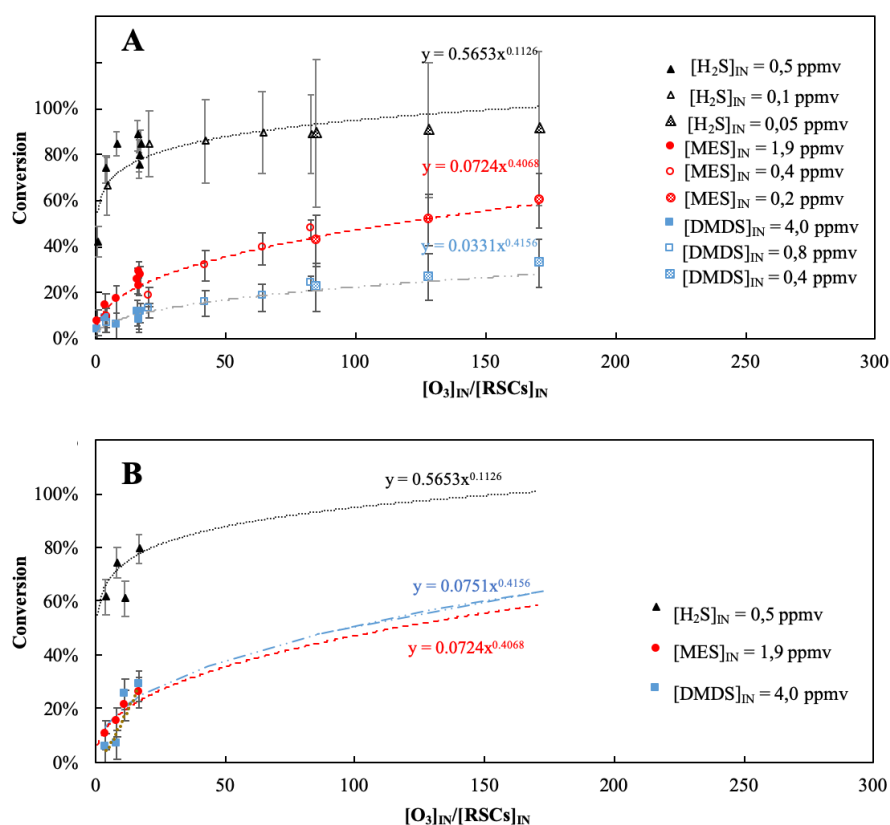


Figure IV.3- Taux de conversion d' H_2S , du MES et du DMDS en fonction du rapport molaire entre la concentration d'ozone ($[O_3]_{IN}$) et la concentration totale $[RSCs]_{IN}$ pour $t_{RES} = 2$ s et $[H_2O] = 100$ ppmv. A) Expériences effectuées à $T_{réacteur} = 20$ °C et pour trois niveaux de concentrations de composés soufrés. B) Expériences effectuées à $T_{réacteur} = 60$ °C pour le niveau de concentration le plus élevé.

Une première observation montre que pour un même rapport $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$, les taux de conversion obtenus ont été identiques quelle que soit la concentration initiale du composé soufré.

Le taux de conversion d' H_2S atteint un plateau (à environ 90%, cf. la *Figure SI-1* du *Support Information* de l'*Article 4*) à partir d'un rapport $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$ d'environ 8. Cette valeur du taux de conversion est conservée jusqu'à la fin de la gamme étudiée ici (rapport de 175). Toutefois, les incertitudes associées aux taux de conversion sont beaucoup plus importantes pour les valeurs de $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$ plus élevées, puisqu'elles sont obtenues avec les plus faibles valeurs de concentrations initiales des composés soufrés. En effet, les valeurs de concentrations plus faibles sont obtenues en travaillant avec les débits de *DMs soufrés* de début de gamme, ce qui résulte en une incertitude relative plus importante (§II.2.2.2). S'ajoute également l'incertitude qui provient du système de génération des effluents gazeux, pour le cas d' H_2S , la concentration initiale était à 0,05 ppmv alors qu'après réaction (avec un taux de conversion de 90%), la concentration d' H_2S n'était plus que de 0,005 ppmv, ce qui représente une faible intensité de signal et donc une incertitude relative plus importante pour l'analyse par SIFT/MS.

Les taux de conversion du MES et du DMDS ont également augmenté en fonction de $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$. En effet, en début de gamme, une augmentation de $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$ de 0,8 à 17 engendre une amélioration des taux de conversion du MES et du DMDS de 7% à 27% et de 3% à 11% respectivement. En revanche, en fin de gamme, une augmentation de $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$, de 130 à 170 génère des plus légères augmentations des taux de conversion : de 52% à 60% pour le MES et 27% à 33% pour le DMDS. Cela montre clairement que la variation des taux de conversion en fonction du rapport $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$ n'est pas linéaire. Au contraire, pour les trois composés soufrés, elle obéit plutôt à une loi de type puissance (exprimée sous la forme de l'*Équation IV.1*). Ces corrélations sont tracées sur la *Figure IV.3A*, les valeurs des constantes sont rassemblées dans le *Tableau IV.2*.

$$y = Ax^B \quad (IV.1)$$

Tableau IV.2- Valeurs des constantes pour les modèles ajustés dans la Figure IV.3.

Tracteur (C)	Composé	A	B
20 et 60	H_2S	0,57	0,1126
20 et 60	MES	0,07	0,4068
20	DMDS	0,03	0,4156
60		0,08	0,4156

D'après les résultats de l'effet de $T_{\text{réacteur}}$ sur les taux de conversion (discutés dans l'Article 4), les mêmes corrélations du type puissance obtenues à 20 °C pour l' H_2S et le MES ont été proposées pour décrire l'évolution du taux de conversion en fonction de $[\text{O}_3]_{\text{IN}}/[\text{RSCs}]_{\text{IN}}$ pour une $T_{\text{réacteur}}$ de 60 °C, puisque l'effet de la température pouvait être négligé. Dans le cas du DMDS, nous avons considéré qu'à une $T_{\text{réacteur}}$ égale à 60 °C, la variation du taux de conversion de DMDS aurait présenté la même allure en fonction de $[\text{O}_3]_{\text{IN}}/[\text{RSCs}]_{\text{IN}}$ que celle obtenue à 20 °C et, par conséquent, le facteur B de la corrélation du type puissance serait le même. Le facteur A a été calculé en remplaçant dans la corrélation ajustée les valeurs de taux de conversion et de $[\text{O}_3]_{\text{IN}}/[\text{RSCs}]_{\text{IN}}$ des expériences réalisées à 60 °C. À partir de la moyenne des valeurs trouvées pour le facteur A, la nouvelle corrélation de type puissance pour décrire la variation du taux de conversion de DMDS en fonction de $[\text{O}_3]_{\text{IN}}/[\text{RSCs}]_{\text{IN}}$ est présentée dans la Figure IV.3B. Les trois corrélations décrivent bien les résultats obtenus pour une $T_{\text{réacteur}}$ de 60 °C pour les faibles rapports $[\text{O}_3]_{\text{IN}}/[\text{RSCs}]_{\text{IN}}$. Par ailleurs, comme cela a aussi été montré dans la Figure 3 de l'Article 4, à 60 °C, le MES et le DMDS avaient des taux de conversion très proches pour la même valeur de $[\text{O}_3]_{\text{IN}}/[\text{RSCs}]_{\text{IN}}$

IV.3 Application à l'usine de Tonnay-Charente

Le *Tableau IV.3* présente quatre différents scénarii proposés pour le traitement des odeurs d'effluent gazeux émis par l'usine de Tonnay-Charente (*Tableau II.7*). Les concentrations d'odeurs ont été calculées sur la base de la méthodologie OAV (page 37), en considérant la somme $\sum \text{OAV}$ des valeurs d'OAV des composés cibles sélectionnés dans le Chapitre II (*Tableau II.4*). Les sous-produits identifiés des réactions entre les composés soufrés et l'ozone n'ont pas été considérés pour le calcul d'OAV, puisque leurs valeurs de seuil olfactif ne sont pas disponibles dans la littérature. En effet, la seule information disponible sur le pouvoir odorant d'un sulfoxide concerne le diméthylsulfoxide (DMSO) qui est considéré comme inodore (Glindemann et al., 2006). Dans le cas du SO_2 , son seuil olfactif étant de 0,1 ppmv (*Tableau II.4*), même si la totalité des composés soufrés ($[\text{RSCs}]_{\text{IN}} = 0,175 \text{ ppmv}$) était convertie en SO_2 , la concentration de SO_2 atteindrait 0,295 ppmv. La valeur d'OAV associée au SO_2 serait alors seulement de 3 ou_E m⁻³. Compte-tenu des résultats expérimentaux, cette valeur peut être négligée devant la concentration d'odeurs résiduelle ($\sum \text{OAV}_{\text{OUT}}$)

À partir d'une concentration d'ozone choisie et en appliquant les corrélations mathématiques de type puissance entre taux de conversion et $[\text{O}_3]_{\text{IN}}/[\text{RSCs}]_{\text{IN}}$ obtenus à 60 °C, les concentrations d' H_2S , de MES et de DMDS en fin de réaction avec l'ozone ($[i]_{\text{OUT}}$) ont été estimées, tout comme leurs valeurs d'OAV après traitement (OAV_{OUT}). Puisque les aldéhydes se sont montrés peu sensible à l'ozone, leurs concentrations à l'entrée et à la sortie du système sont considérées constantes, ainsi que leurs valeurs d'OAV. A l'inverse, en raison du fort excès d'ozone en entrée, la consommation d'ozone a été considérée comme négligeable. Ainsi, la concentration utilisée pour le calcul de OAV_{OUT} pour l'ozone était équivalente à celle en entrée $[\text{O}_3]_{\text{IN}}$.

Le taux d'abattement des odeurs pour chaque scénario a été ensuite calculé à partir de la différence entre la concentration d'odeurs émise par l'usine sans l'injection de l'ozone ($\sum \text{OAV}_{\text{IN}}$) et celle après la réaction avec l'ozone ($\sum \text{OAV}_{\text{OUT}}$). Toutefois, l'ozone a aussi un pouvoir odorant puisque son seuil olfactif est assez faible (0,045 ppmv (Falcý and Malard, 2005)). Pour cette raison, deux taux d'abattement d'odeurs sont présents dans le *Tableau IV.3* : en considérant (« avec ozone ») ou en ne considérant pas (« sans ozone ») l'ozone dans le calcul de $\sum \text{OAV}_{\text{OUT}}$.

CHAPITRE IV. ÉTUDE DU PROCÉDÉ D'OZONATION EN PHASE GAZEUSE HOMOGÈNE

Aplication à l'usine de Tonnay-Charente

Tableau IV.3- Étude théorique de l'abattement des odeurs de l'effluent gazeux de l'usine de Tonnay-Charente pour trois conditions de concentration d'ozone appliquées.

Entrée du système ^a			Sortie du système								
			[O ₃] _{IN} / [RSCs] _{IN}	10		50		100		175	
			[O ₃] _{IN} (ppmv)	2		9		18		31	
Composé <i>i</i>	[<i>i</i>] _{IN} (ppmv)	OAV ^b _{IN} (ou _E m ⁻³)		Conversion ^c	OAV ^b _{OUT} (ou _E m ⁻³)	Conversion ^c	OAV ^b _{OUT} (ou _E m ⁻³)	Conversion ^c	OAV ^b _{OUT} (ou _E m ⁻³)	Conversion ^c	OAV ^b _{OUT} (ou _E m ⁻³)
H ₂ S	0,011	110		73%	29	88%	13	90%	11	90%	11
MES	0,044	44		18%	36	36%	28	47%	23	59%	18
DMDS	0,120	400		20%	322	38%	247	51%	196	64%	143
PA	0,004	4		-	4	-	4	-	4	-	4
BA	0,010	20		-	20	-	20	-	20	-	20
O ₃	-	-		-	39	-	194 ^e	-	389 ^e	-	681 ^e
Somme ΣOAV _{<i>i</i>} (ou _E m ⁻³)	-	578		Sans ozone	411		313		254		196
				Avec ozone	450		507		643		876
			Abat. des odeurs	Sans ozone	29%		46%		56%		66%
				Avec ozone	22%		12%		-11%		-52%
			Alimentation d'ozone (g h ⁻¹) ^d	35		175		350		613	
				Émission d'ozone (mg m ⁻³)	3,5		18		36		62

^a Concentrations rapportées pour l'effluent gazeux émis par l'usine de Tonnay-Charente (Tableau II.1). ^b Calculé en utilisant les valeurs d'ODT présentées dans le Tableau II.4.

^c Taux de conversion calculé à partir des corrélations type puissance pour T_{réacteur} à 60 °C et t_{RES} à 2 s (la conversion d'H₂S a été considérée comme constante à 90%). ^d Alimentation d'ozone = demande d'ozone calculée en considérant que 1 ppmv d'O₃ est équivalent à 2 mg d'O₃ m⁻³ (à 20 °C et 1 atm) et le débit de l'effluent gazeux à traiter est équivalent à 10000 m³ h⁻¹ (Tableau II.7).

La distribution du pouvoir odorant pour chacun des composés cibles est montrée dans la *Figure IV.4*. Le DMDS, suivi par H₂S et par le MES ont présenté les poids les plus importants pour la concentration d'odeur à l'entrée du système (ΣOAV_{IN}). Pour les trois scénarii de traitement à l'ozone étudiés (*Tableau IV.3*) en se plaçant en sortie du système (ΣOAV_{OUT}), le DMDS reste encore le composé avec le pouvoir odorant le plus élevé. Toutefois, grâce à son taux de conversion plus important (90%), l'H₂S devient le quatrième composé le plus odorant après le MES et le BA.

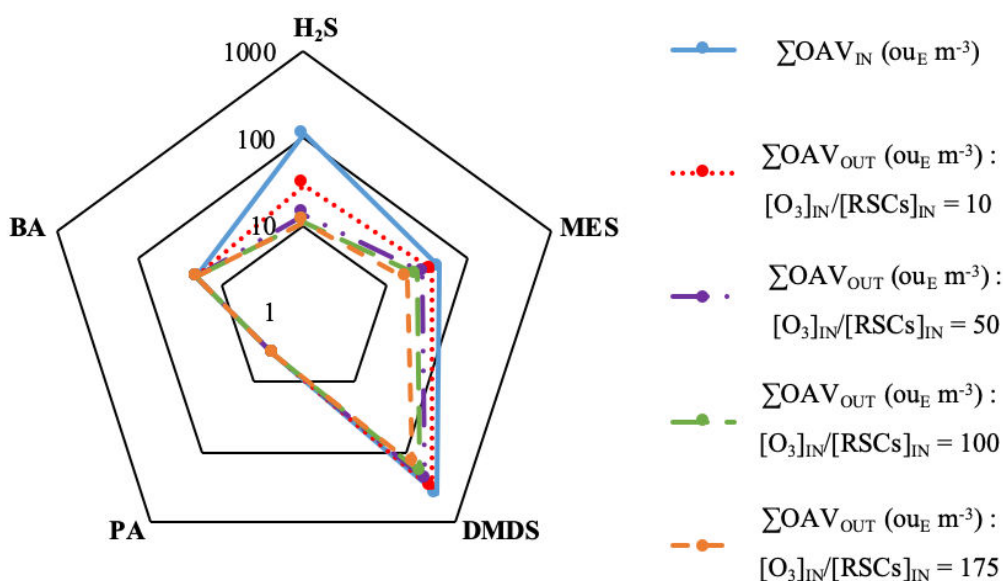


Figure IV.4- Poids de chaque composé sur la composition de la ΣOAV dans les conditions initiales et après les quatre conditions d'ozonation présentées sur *Tableau IV.3*.

En prenant les précautions nécessaires en raison de l'utilisation de la méthodologie OAV, le taux d'abattement des odeurs maximal pour le traitement à l'ozone en phase gaz homogène testées dans ce travail (en ne considérant pas l'ozone dans le calcul de ΣOAV_{OUT}) est de 66% pour un rapport $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$ de 175. Dans les conditions de l'usine de Tonnay-Charente, ce rapport $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$ le plus élevé représente un débit massique de 613 g h⁻¹ d'ozone, ce qui est inconcevable si, par exemple, on se compare à l'usine de Rio Grande qui possède une capacité maximale de production d'ozone de 200 g h⁻¹.

En traçant le taux d'abattement des odeurs en fonction de $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$ (*Figure IV.5*), il est possible d'observer que le taux d'abattement des odeurs (sans considérer l'ozone dans le calcul de ΣOAV_{OUT}) semble atteindre un plateau à partir d'un rapport $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$ d'environ 50 (ce qui équivaut à une demande d'ozone de 175 g h⁻¹). Cette allure indique que l'utilisation

d'une concentration plus élevée en ozone se montre défavorable, puisque l'abattement des odeurs n'augmente que très légèrement.

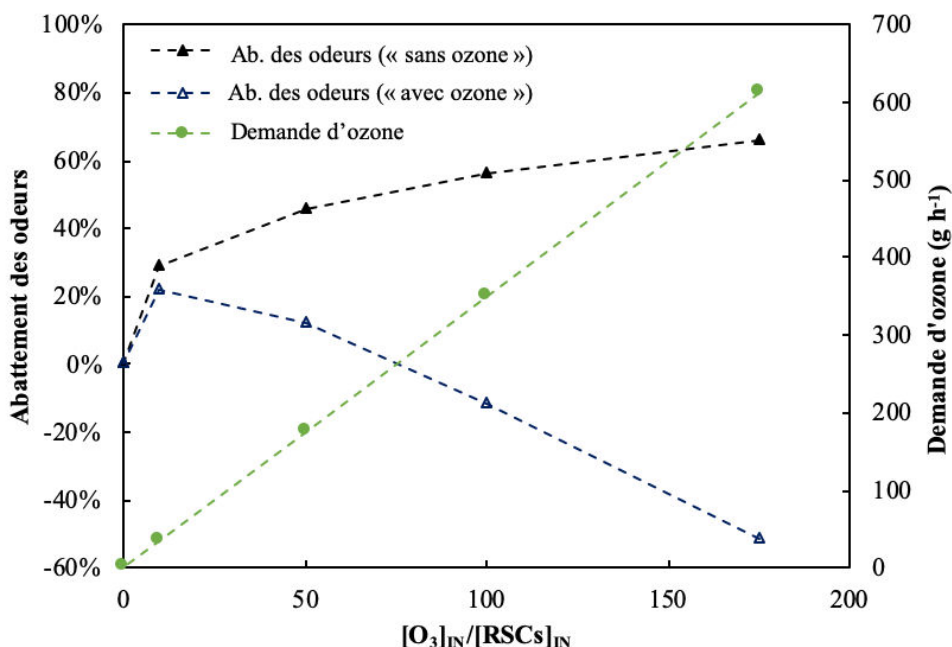


Figure IV.5- Évolution de l'abattement des odeurs (en considérant ou ne considérant pas l'ozone pour le calcul de $\sum OAV_{OUT}$) et de la demande en ozone (pour un débit d'effluent gazeux équivalent à $10000\ m^3\ h^{-1}$) en fonction du rapport molaire entre l'ozone et la somme de H_2S , MES et DMDS.

Quand on considère l'ozone dans le calcul de $\sum OAV_{OUT}$, les valeurs de taux d'abattement des odeurs sont beaucoup moins favorables, étant même négatives dans les conditions où l'ozone est le plus concentré. L'abattement des odeurs maximal tombe à 22% pour un rapport $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN}$ de 10, ce qui est très différent de la condition optimale trouvée sans considérer l'ozone dans $\sum OAV_{OUT}$.

Outre l'aspect des faibles taux d'abattement des odeurs (en considérant l'ozone), la nécessité de travailler dans des conditions d'excès d'ozone implique des taux d'émission d'ozone très élevés, comme démontré dans le *Tableau IV.3*. Même dans la condition d'excès d'ozone le plus faible ($[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN} = 10$), la concentration d'ozone dans l'effluent gazeux était équivalente à $3500\ \mu g\ m^{-3}$, soit une valeur trop élevée.

À défaut d'une valeur limite réglementaire, les taux d'émission d'ozone prévus dans les quatre scénarii présentés dans le *Tableau IV.3* ont été comparés aux limites d'exposition dictées par le Code de l'environnement. Même pour le scénario avec la concentration d'ozone la plus faible (avec $[O_3]_{IN}/[RSCs]_{IN} = 10$), le taux d'émission est 30 fois supérieur à $120\ \mu g\ m^{-3}$ d'ozone

relatif à la limite journalier. Ainsi, les usines d'engrais devraient implémenter une étape de destruction d'ozone avant rejet vers l'atmosphère.

Enfin, bien que la demande d'ozone soit élevée, les taux d'abattement d'odeurs sont moyens (même sans considérer l'ozone comme un composé odorant) et ce procédé implique une quantité élevée d'ozone résiduel, ce qui nous permet de conclure que le procédé de traitement des odeurs par ozonation directe des gaz en sortie de cheminée industrielle apparaît difficilement envisageable. En revanche, cette technique couplée avec d'autres techniques précédemment abordées dans le *Chapitre I* (telles que l'absorption réactive, l'ozonation catalytique ou la photocatalyse) pourrait s'avérer intéressante pour éliminer les nuisances olfactives avec une bonne efficacité

.

IV.4 Conclusion

Ce chapitre était consacré à l'étude des performances du procédé d'ozonation en phase gazeuse homogène pour l'élimination des deux familles de composés cibles odorants, puis, de manière plus générale, pour le traitement des odeurs.

Pour les conditions opératoires étudiées ($t_{\text{RES}} = 2$ s, $T_{\text{réacteur}} = 20$ à 100 °C, rapport molaire ozone/polluant entre 8 à 300 et en conditions sèche et humide), la réactivité entre l'ozone et les aldéhydes s'est avérée négligeable. Cela indique que l'ozonation en phase gazeuse homogène ne présente pas d'intérêt comme technique de réduction des odeurs provenant des aldéhydes.

Concernant les composés soufrés, ils se sont montrés plus réactifs à l'ozone, permettant d'atteindre, par ordre décroissant, les taux de conversion suivants : H_2S (80%) > MES (30%) > DMDS (10%) ($T_{\text{réacteur}} = 20$ °C et $[\text{O}_3]_{\text{IN}}/[\text{RSCs}]_{\text{IN}} = 20$). Néanmoins, la présence d'ozone en fort excès s'est montrée nécessaire pour atteindre des taux de conversion intéressants pour l'ensemble des composés soufrés (à $T_{\text{réacteur}} = 20$ °C, les taux de conversion étaient >20% seulement quand $[\text{O}_3]_{\text{IN}}/[\text{RSCs}]_{\text{IN}} > 75$).

Selon les résultats obtenus par le plan d'expériences de type Doehlert (présenté dans l'Article 4), l'humidité de l'effluent gazeux ($[\text{H}_2\text{O}] = 100$ à 40000 ppmv) et le temps de séjour (t_{RES} de 2 à 20 s) n'ont pas affecté de manière considérable les taux de conversion des soufrés. La température ($T_{\text{réacteur}}$ de 20 à 60 °C) a présenté un effet positif seulement pour le DMDS, ce qui a rendu la réactivité du DMDS (à $T_{\text{réacteur}} = 60$ °C) similaire à la réactivité du MES. Le seul paramètre opératoire qui a montré un effet positif notable sur l'élimination des trois composés soufrés a été la concentration d'ozone ($[\text{O}_3]_{\text{IN}}$), et par conséquent, le rapport $[\text{O}_3]_{\text{IN}}/[\text{RSCs}]_{\text{IN}}$.

Par ailleurs, l'augmentation de ce rapport a conduit à une loi de variation du type puissance pour les taux de conversion des trois soufrés, ce qui indique que le bénéfice de l'augmentation de l'alimentation en ozone diminue au fur à mesure le rapport $[\text{O}_3]_{\text{IN}}/[\text{RSCs}]_{\text{IN}}$ augmente. De plus, pour un rapport fixe, les taux de conversion des soufrés n'ont pas varié considérablement malgré une variation d'un facteur 5 pour la concentration initiale de RSCs.

Concernant l'identification et la quantification des sous-produits, l'ozonation du MES a engendré principalement du méthyléthylsulfone (MESO_2), alors que celle du DMDS a conduit à la formation de méthaneethiosulfinate de méthyle (DMSOS) et de dioxyde de soufre (SO_2). Par ailleurs, cette génération de SO_2 indique que l'ozone casse la liaison soufre-soufre de la molécule de DMDS, tandis que pour le MES, la réaction a lieu *via* une attaque électrophile de l'ozone sur l'atome de soufre, générant le groupement sulfone. Pour le cas de H_2S , d'autres sous-produits – en plus du SO_2 – ont été détectés dans les spectres des ions précurseurs positifs, toutefois, ils n'ont pas pu être identifiés.

Enfin, en s'appuyant sur les résultats de la réactivité entre l'ozone et les deux familles de composés, une simulation de l'application de l'ozonation en phase gazeuse homogène comme traitement des odeurs a été réalisée (basée sur la méthode prédictive pour le calcul des concentrations d'odeurs). Parmi les 5 composés cibles, le DMDS s'est montré le plus difficile à traiter : son potentiel odorant demeure le plus important, même après le traitement par ozonation.

Si le procédé était appliqué à l'effluent gazeux émis par l'usine de Tonnay-Charente, on estime que le taux d'abattement des odeurs maximum atteindrait environ 50% (et ceci sans considérer la contribution de l'ozone en tant que composé odorant). Toutefois, pour atteindre ce niveau de performance, une quantité d'ozone très importante serait requise (au moins $200 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$), ce qui conduirait à une émission d'ozone très élevée, vraisemblablement supérieure à la valeur limite de rejet de la réglementation française.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de ces travaux était d'étudier la faisabilité d'appliquer un procédé d'ozonation en phase gazeuse homogène directement dans un effluent gazeux malodorant contenant des composés volatils de types aldéhydes et des composés soufrés, en prenant comme modèle le cas d'une usine de superphosphate. Malgré une littérature peu abondante sur le sujet, voire contradictoire au niveau des cinétiques, quelques essais industriels semblaient indiquer un intérêt à ozoner ce type d'effluent. L'atteinte de cet objectif a nécessité de mener des essais expérimentaux sur un petit réacteur modèle conçu à cet effet, afin d'évaluer les performances du procédé, de comprendre les phénomènes intervenants entre l'ozone et les composés odorants et d'étudier l'influence de divers paramètres opératoires, le tout dans une gamme d'étude conforme au cas industriel.

D'après l'étude de la hiérarchisation des composés identifiés dans l'effluent gazeux, 5 composés chimiques ont été ciblés : le propanal et le butanal – représentant la famille des aldéhydes – et le sulfure d'hydrogène (H_2S), le sulfure d'éthyle méthyle (MES) et le disulfure de diméthyle (DMDS) – représentant la famille des soufrés.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de développer le volet analytique avec des mesures en ligne par GC/FID pour les aldéhydes et par SIFT/MS pour les soufrés. Il a notamment été démontré que, avec les types des colonnes et d'inserts testés dans ce travail, l'utilisation de la technologie GC posait problème pour le suivi de la réaction des aldéhydes avec l'ozone, car celle-ci se déroule dans le système analytique et non dans le réacteur, ce qui conduit à de fausses conclusions sur l'efficacité du procédé.

Ce biais a été corrigé en utilisant la technologie SIFT/MS. Celle-ci s'est montrée être un dispositif très performant pour la quantification de tous les réactifs de l'étude dans la gamme de concentrations étudiée, avec de faibles limites de détection (de l'ordre du pptv), et sans interférence liée aux conditions humides ni à la présence d'ozone. De plus, avec l'option de source négative, le SIFT/MS s'est aussi avéré apte à quantifier d'autres molécules que celles prévues initialement. Ainsi une méthode de mesure des concentrations d'ozone a pu être développée pour ce travail et certains produits des réactions d'oxydation ont également pu être quantifiés.

Les essais menés sur le pilote expérimental ont montré que les aldéhydes étaient non réactifs vis-à-vis de l'ozone, ayant engendré des taux de conversion négligeables, dans les conditions opératoires étudiées ($t_{RES} = 2$ s, $T_{réacteur} = 20$ à 100 °C, rapport molaire ozone/polluant entre 8 et 300 et en condition sèche et humide). Si nos résultats sont comparés aux résultats trouvés dans la littérature (constantes cinétiques rapportées dans le *Chapitre I*) pour les conditions

atmosphériques, il se confirme que la réactivité ozone-aldéhydes reste encore négligeable même avec des conditions opératoires différentes (excès d'ozone, concentrations plus élevées et modèle de réacteur à débit continu).

En revanche, la famille des composés soufrés a présenté des réactivités meilleures, permettant d'envisager l'oxydation à l'ozone pour le traitement des odeurs générées par l'émission de composés soufrés. Ainsi, un taux de conversion de 80% a pu être obtenu pour H_2S ($T_{\text{réacteur}}$ de 60 °C, t_{RES} de 2s et rapport molaire ozone/polluants de 20). Le MES et le DMDS sont dégradés avec des taux de conversion plus faibles, de l'ordre de 30%. La présence d'ozone en fort excès s'est montrée nécessaire pour que la réaction ozone-RSCs soit importante dans les conditions opératoires étudiées.

L'effet des paramètres opératoires ($[\text{RSCs}]_{\text{IN}}$, $[\text{O}_3]_{\text{IN}}$, $T_{\text{réacteur}}$, humidité de l'effluent gazeux et t_{RES}) sur les taux de conversion des composés soufrés a été étudié. La concentration initiale de polluants ($[\text{RSCs}]_{\text{IN}} = 0,65$ à $6,5$ ppmv), le temps de séjour (2 à 20 s) et l'humidité ($[\text{H}_2\text{O}] = 100$ à 40000 ppmv) n'ont pas affecté de manière considérable les taux de conversion. En revanche, l'augmentation de la température (entre 20 à 60 °C) a présenté un effet positif, particulièrement pour la réaction ozone-DMDS, tandis que la concentration d'ozone initiale (5 à 100 ppmv) était le seul paramètre opératoire qui a montré un effet positif sur les trois composés soufrés. Par ailleurs, l'analyse numérique de la variation des taux de conversion a montré que, pour une condition fixe de $T_{\text{réacteur}}$, t_{RES} et humidité, les taux de conversion des trois composés présentaient un profil de type puissance en fonction du rapport ozone/RSCs, ce qui indique que l'effet de l'augmentation d'ozone diminue au fur à mesure que le rapport ozone/RSC augmente. D'une façon générale, les composés soufrés ont présenté des réactivités plus importantes que celles rapportées dans la littérature en conditions atmosphériques, ce qui suggère que les mécanismes réactionnels peuvent être différents en condition d'excès d'ozone en comparaison à ceux observés en excès de polluant.

L'utilisation du SIFT/MS a aussi permis d'identifier les principaux sous-produits de la réaction ozone-composés soufrés en phase gazeuse. La méthyléthylsulfone (MESO_2) est le principal sous-produit de l'ozonation du MES, alors que le méthaneethiosulfinate de méthyle (DMSOS) et le dioxyde de soufre (SO_2) résultent principalement de l'oxydation du DMDS. La génération de SO_2 indique que l'ozone rompt la liaison soufre-soufre de la molécule de DMDS, tandis que pour le MES, l'ozone se lie au soufre, en générant le groupement sulfone. Très probablement, le SO_2 n'est pas le seul produit de la réaction $\text{H}_2\text{S}-\text{O}_3$, toutefois, les autres sous-produits détectés n'ont pas pu être identifiés.

Prenant comme cas d'étude l'effluent gazeux émis par l'usine de Tonnay-Charente et appliquant l'ozonation en phase gazeuse homogène comme procédé complémentaire au

système déjà implémenté, le taux d'abattement maximal des odeurs serait d'environ 50 à 60% (sans considérer l'ozone comme un composé odorant).

Toutefois, pour atteindre ce niveau de performance, une très importante quantité d'ozone serait requise (au moins $200 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$ pour ce cas d'étude), ce qui conduirait à une émission d'ozone très élevée. Pour un taux d'abattement équivalent à 50%, la concentration d'ozone émise par l'effluent gazeux atteindrait 150 fois la concentration limite dans l'air ambiant stipulée par la réglementation française ($120 \mu\text{g m}^{-3}$).

Une étape de décomposition/destruction de l'ozone en sortie de cheminée devrait donc être prévue, qui plus est si les usines de fabrication de superphosphate avaient l'obligation de suivre la même norme de rejet « zéro » d'ozone que les usines d'eau potable. En conséquence, il serait pertinent de coupler l'ozonation en phase gazeuse avec une autre technique oxydative telle que l'absorption réactive, la photocatalyse/photolyse ou bien l'adsorption. Les perspectives de cette étude en termes de procédé pourraient être d'étudier la faisabilité de l'un de ces couplages. L'association de l'ozonation homogène avec l'absorption réactive pourrait être réalisée en injectant l'ozone en amont de la colonne de lavage basique, permettant d'opérer en phase liquide. Ainsi, l'ozonation pourrait conduire à des taux de conversion des polluants plus élevés grâce à la génération des radicaux $\text{HO}^\bullet$ à pH basique. En plus, la problématique liée à l'émission d'ozone serait moins conséquente puisque l'ozone serait transféré à la phase liquide et en grande partie détruit par les réactions qui y prendraient place.

L'utilisation de catalyseurs peut aussi être envisagée, conduisant à opérer par ozonation catalytique ou par un couplage séquentiel adsorption + ozonation. Les catalyseurs décomposant l'ozone en radicaux, permettraient d'augmenter les taux de conversion des polluants tout en détruisant l'ozone résiduel. Ce type de solution est déjà appliqué, par exemple en post-traitement pour les systèmes à plasma froid, afin de détruire l'ozone généré et d'augmenter la performance d'élimination des COV.

Enfin, un couplage de l'ozonation avec des systèmes de photolyse ou de photocatalyse pourrait aussi être une option. Cette association ayant prouvé dans d'autres contextes qu'elle pouvait avoir un effet synergique positif, elle pourrait mener à un procédé plus performant.

Sur le volet analytique, ces travaux soulignent l'extrême prudence que les expérimentateurs doivent avoir lorsqu'ils utilisent la chromatographie en phase gazeuse pour suivre la réactivité de COV par l'ozone. La nature des matériaux des organes de l'outil semble en effet catalyser l'oxydation par l'ozone. Ce phénomène problématique d'un point de vue analytique souligne cependant la faisabilité de dégradation catalytique des COV par l'ozone. La recherche des facteurs positifs sur cette réaction (température, nature de matériaux) peut constituer une source d'informations pour le développement d'un procédé industriel.

Les travaux ont également mis en avant le potentiel du SIFT/MS pour le suivi d'un procédé d'ozonation de mélanges de COV. Il permet, en effet, en temps réel de quantifier simultanément les COV et l'ozone mis en œuvre dans le procédé. Il conduit également à la quantification de quelques produits de la réaction. L'utilisation de la technologie SIFT/MS pour le suivi de toute une variété de réactions d'oxydation par l'ozone est alors envisageable.

Cet outil pourrait également présenter un intérêt pour l'analyse d'effluents gazeux d'origine industrielle. Bien que la complexité de ces effluents ne permette pas d'envisager une quantification précise des COV, le suivi de l'évolution d'une empreinte MS globale en cours de traitement constituerait une analyse simple permettant de suivre le procédé.

RÉFÉRENCES HORS ARTICLES

A

- Abelleira, J., Pérez-Elvira, S.I., Portela, J.R., Sánchez-Oneto, J., Nebot, E., **2012**. Advanced thermal hydrolysis: Optimization of a novel thermochemical process to aid sewage sludge treatment. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6158–6166. <https://doi.org/10.1021/es204203y>
- ADEME, **2008**. Pollutions olfactives : origine, législation, analyse et traitement, 2ème Edition. Ed. Dunod, Paris.
- Alejandro-Martín, S., Valdés, H., Manero, M.-H., Zaror, C., **2018**. Catalytic ozonation of toluene using chilean natural zeolite: The key role of Brønsted and Lewis acid sites. *Catalysts* 8, 211. <https://doi.org/10.3390/catal8050211>
- Alves dos Santos, F.R., Borges, C.P., da Fonseca, F.V., **2015**. Polymeric materials for membrane contactor devices applied to water treatment by ozonation. *Mater. Res.* 18, 1015–1022. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.016715>
- Amoore, J.E., Huatala, E., **1983**. Odor as an aid to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemical in air and water dilution. *J. Appl. Toxicol.* 3, 272–290.
- Anet, B., Lemasle, M., Couriol, C., Lendormi, T., Amrane, A., Le Cloirec, P., Cogny, G., Fillières, R., **2013**. Characterization of gaseous odorous emissions from a rendering plant by GC/MS and treatment by biofiltration. *J. Environ. Manage.* 128, 981–987. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.028>
- Aragón, P., Atienza, J., Climent, M.D., **2000**. Analysis of organic compounds in air: A review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 30, 121–151. <https://doi.org/10.1080/10408340091164207>
- Arkema, **2014**. GPS Safety Summary Disponible à : <https://www.icca-chem.org/global-product-strategy-gps/> (accédé le 10/06/2016).
- Assadi, A.A., Bouzaza, A., Soutrel, I., Petit, P., Medimagh, K., Wolbert, D., **2017**. A study of pollution removal in exhaust gases from animal quartering centers by combining photocatalysis with surface discharge plasma: From pilot to industrial scale. *Chem. Eng. Process. : Process Intensif.* 111, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.10.001>
- Assadi, A.A., Bouzaza, A., Wolbert, D., **2016**. Comparative study between laboratory and large pilot scales for VOC's removal from gas streams in continuous flow surface discharge plasma. *Chem. Eng. Res. Des.* 106, 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.12.025>
- Atkins, P., Paula, J. de, **2009**. Elements of physical chemistry, 5ème Edition. Oxford University Press. ISBN-10: 1–4292–1813–9.
- Atkinson, R., **1997**. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. alkanes and alkenes. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 215–290. <https://doi.org/10.1063/1.556012>
- Atkinson, R., Carter, W.P.L., **1984**. Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of Ozone with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. *Chem. Rev.* 84, 437–470. <https://doi.org/10.1021/cr00063a002>
- Atkinson, R., Hasegawa, D., Aschmann, S.M., **1990**. Rate constants for the gas-phase reactions of O3 with a series of monoterpenes and related compounds at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 871–887. <https://doi.org/10.1002/kin.550220807>
- ATSDR, **2016**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and

Human Services. Disponible à : <https://www.atsdr.cdc.gov/> (accédé le 10/06/2016)

Audran, G., Marque, S.R.A., Santelli, M., **2018**. Ozone, chemical reactivity and biological functions. *Tetrahedron* 74, 6221–6261. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.09.023>

B

Baçaoui, A., Dahbi, A., Yaacoubi, A., Bennouna, C., Maldonado-Hódar, F.J., Rivera-Utrilla, J., Carrasco-Marín, F., Moreno-Castilla, C., **2002**. Experimental design to optimize preparation of activated carbons for use in water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3844–3849. <https://doi.org/10.1021/es010305t>

Bader, H., Hoigné, J., **1981**. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Res.* 15, 449–456. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(81\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(81)90054-3)

Bahri, M., Haghighat, F., Rohani, S., Kazemian, H., **2016**. Impact of design parameters on the performance of non-thermal plasma air purification system. *Chem. Eng. J.* 302, 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.035>

Baig, S., Mouchet, P., **2010**. Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau - Ozone - Autres oxydants - Oxydation avancée - Réducteurs. *Techniques de l'Ingénieur*. Réf. : W2702 V1.

Bailey, P.S., **1958**. The reactions of ozone with organic compounds. *Chem. Rev.* 58, 925–1010. <https://doi.org/10.1021/cr50023a005>

Bao, M., Joza, P.J., Masters, A., Rickert, W.S., **2014**. Analysis of selected carbonyl compounds in tobacco samples by using Pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and gas chromatography-mass spectrometry. *Beiträge zur Tabakforschung International/Contributions to Tobacco Research* 26, 86–97. <https://doi.org/10.2478/cttr-2014-0012>

Barnard, D., **1957**. Oxidation of organic sulphides. Part IX. The reaction of ozone with organic sulphur compounds. *J. Chem. Soc.* 4547–4555.

Becker, K.H., Inocencio, M.A., Schurath, U., **1975**. Reaction of ozone with hydrogen sul de and its organic derivatives. *Int. J. Chem. Kinet 7 Suppl. 1*. Conference: Symposium on chemical kinetics data for the upper and lower atmosphere, Warrenton, VA, USA, 15 Sep 1974.

Beghi, S., Guillot, J., **2007**. Prélèvement et prétraitement d'échantillons d'air ambiant, application aux composés organiques volatils en milieu humide. *JICA* 1–8.

Biard, P.-F., **2009**. Contribution au développement d'un procédé de lavage chimique compact. Traitement du sulfure d'hydrogène par le chlore à l'échelle semi-industrielle et de COV odorants par oxydation avancée ozone/peroxyde d'hydrogène à l'échelle du laboratoire. *Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1*.

Blazy, V., de Guardia, A., Benoist, J.C., Daumoin, M., Guiziou, F., Lemasle, M., Wolbert, D., Barrington, S., **2015**. Correlation of chemical composition and odor concentration for emissions from pig slaughterhouse sludge composting and storage. *Chem. Eng. J.* 276, 398–409. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.031>

Bosque, R., Sales, J., **2002**. Polarizabilities of solvents from the chemical composition. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 42, 1154–1163. <https://doi.org/10.1021/ci025528x>

Botelho da Silva, S., de Mello Luviélmo, M., Curtinovi Geyer, M., Prá, I., **2011**. Potential use of ozone in the food processing. *Semina: Ciências Agrárias, Londrina* 32, 659–682. <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2011v32n2p659>

Bourdin, D., Desauziers, V., **2014**. Development of SPME on-fiber derivatization for the sampling of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air. *Anal Bioanal Chem* 406, 317–328. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7460-6>

- Boyjoo, Y., Sun, H., Liu, J., Pareek, V.K., Wang, S., **2017**. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chem. Eng. J.* 310, 537–559. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.090>
- Brancher, M., Griffiths, K.D., Franco, D., de Melo Lisboa, H., **2017**. A review of odour impact criteria in selected countries around the world. *Chemosphere* 168, 1531–1570. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.160>
- Brodu, N., **2012**. Étude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement d'effluents organiques gazeux. *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse*.
- Brodu, N., Manero, M.-H., Andriantsiferana, C., Pic, J.-S., Valdés, H., **2013**. Role of Lewis acid sites of ZSM-5 zeolite on gaseous ozone abatement. *Chem. Eng. J.* 231, 281–286. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.07.002>
- Brodu, N., Manero, M.H., Andriantsiferana, C., Pic, J.S., Valdés, H., **2018**. Gaseous ozone decomposition over high silica zeolitic frameworks. *Can. J. Chem. Eng.* 96, 1911–1918. <https://doi.org/10.1002/cjce.23141>
- Brodu, N., Zaitan, H., Manero, M.H., Pic, J.S., **2012**. Removal of volatile organic compounds by heterogeneous ozonation on microporous synthetic alumina silicate. *Water Sci. Technol.* 66, 2020–2026. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.385>
- Brown, A.S., van der Veen, A.M.H., Arrhenius, K., Murugan, A., Culleton, L.P., Ziel, P.R., Li, J., **2015**. Sampling of gaseous sulfur-containing compounds at low concentrations with a review of best-practice methods for biogas and natural gas applications. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 64, 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.08.012>

C

- Callao, M.P., **2014**. Multivariate experimental design in environmental analysis. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 62, 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.07.009>
- Cariou, S., Chaignaud, M., Montreer, P., Fages, M., Fanlo, J.-L., **2016**. Odor concentration prediction by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS): Importance of VOCs quantification and odor detection threshold accuracy. *Chem. Eng. Trans.* 54, 67–72. <https://doi.org/10.3303/CET1654012>
- Carre, J., Fanlo, J.L., **2006**. Pollution olfactive, sources d'odeurs, cadre réglementaire, techniques de mesure et procédés de traitement (ETUDE n° 03-0808/0809/1A).
- Castaing-Lasvignottes, J., **2003**. Air humide : propriétés thermodynamiques, opérations unitaires et technologie associées à son emploi. *Université de Pau et des Pays de l'Adour*.
- Catalan, L.J.J., Liang, V., Jia, C.Q., **2006**. Comparison of various detection limit estimates for volatile sulphur compounds by gas chromatography with pulsed flame photometric detection. *J. Chromatogr. A*. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.09.056>
- Chang, C.Y., Tsai, W.T., Cheng, L., Chiu, C.Y., Huang, W.H., Yu, Y.H., Liou, H.T., Ku, Y., Chen, J.N., **1997**. Catalytic decomposition of ozone in air. *J. Environ. Sci. Heal. Part A* 32, 1837–1847. <https://doi.org/10.1080/10934529709376647>
- Chiou, C.-F., Mariñas, B.J., Adams, J.Q., **1995**. Modified indigo method for gaseous and aqueous ozone analyses. *Ozone Sci. Eng.* 17, 329–344. <https://doi.org/10.1080/01919519508547539>
- Clarke, K., **2012**. Estimation de la contribution de sources de nuisances olfactives par deux approches : réseaux de capteurs et analyses physico-chimiques. *Thèse de Doctorat, École des Mines de Douai et l'Université Lille 1*.
- Cometto-Muñiz, J.E., Abraham, M.H., **2010**. Odor detection by humans of lineal aliphatic aldehydes

- and helional as gauged by dose-response functions. *Chem. Senses* 35, 289–299. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjq018>
- Crescini, E., Amighetti, L., Guerini, A., Riva, G., Dallera, F., **2010**. In-situ chemical oxidation with ozone in gas phase: lesson learnt from the first italian full-scale application. *IOA International Conference-Geneva, Switzerland*, pp. 1–5.
- Cromwell, W.E., **1959**. Ozone in air pollution abatement. *Ind. Eng. Chem.* 51, 83A–84A. <https://doi.org/10.1021/ie50594a012>
- CSST/CNESST - Canada, **2004**. Répertoire toxicologique. Disponible à : https://www.csst.qc.ca/prevention/Pages/acces_prevention.aspx (accédé le 20/06/2016).

D

- Delva, J., Cobut, P., Fanlo, J.-L., **2017**. De l'odeur à l'impact sur le territoire. *Pollut. Atmosphérique*, 1–13. <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.5232>
- Deshmukh, S., Bandyopadhyay, R., Bhattacharyya, N., Pandey, R.A., Jana, A., **2015**. Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring - An overview. *Talanta* 144, 329–340. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.050>
- Dettmer-Wilde, K., Engewald, W., **2014**. Practical gas chromatography: A comprehensive reference. Ed. Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-54640-2>
- Dewulf, J., Van Langenhove, H., Wittmann, G., **2002**. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. *Trends Anal. Chem.* 21, 637–646. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00804-X](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00804-X)
- Domeno, C., Rodríguez-Lafuente, A., Martos, J.M., Bilbao, R., Nerín, C., **2010**. VOC removal and deodorization of effluent gases from an industrial plant by photo-oxidation, chemical oxidation, and ozonization. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2585–2591. <https://doi.org/10.1021/es902735g>
- Douglass, I.B., **1968**. Some chemical aspects of kraft odor control. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 18, 541–545. <https://doi.org/10.1080/00022470.1968.10469169>
- Du, L., Xu, Y., Ge, M., Jia, L., Yao, L., Wang, W., **2007**. Rate constant of the gas phase reaction of dimethyl sulfide (CH₃SCH₃) with ozone. *Chem. Phys. Lett.* 436, 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.01.025>
- Duffy, D.C., McDonald, J.C., Schueller, O.J.A., Whitesides, G.M., **1998**. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Anal. Chem.* 70, 4974–4984. <https://doi.org/10.1021/ac980656z>

E

- EPA, **2015**. Ground-level Ozone Pollution Disponible à : <https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution> (accédé le 01/03/2019).
- EPA, **1992**. Reference guide to odor threshold for hazardous air pollutants listed in the Clean Air Act Amendments of 1990. Disponible à <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/hhra/recordisplay.cfm?deid=40610> (accédé le 30/06/2016).
- Estrada, J.M., Kraakman, N.J.R.B., Munoz, R., Lebrero, R., **2011**. A Comparative Analysis of Odour Treatment Technologies in Wastewater Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1100–1106. <https://doi.org/10.1021/es103478j>

F

- Fahey, D.W., Böhringer, H., Fehsenfeld, F.C., Ferguson, E.E., **1982**. Reaction rate constants for

- $O_2^-(H_2O)_n$ ions $n = 0$ to 4, with O_3 , NO , SO_2 , and CO_2 . *J. Chem. Phys.* 76, 1799–1805. <https://doi.org/10.1063/1.443220>
- Falcy M.; Malard, S., **2005**. Substances chimiques avec des indicateurs de sécurité utilisés en milieu professionnel. INRS-Note Documentaire ND 2221 - 198 – 05.
- Feilberg, A., Liu, D., Adamsen, A.P.S., Hansen, M.J., Jonassen, K.E.N., **2010**. Odorant emissions from intensive pig production measured by online proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5894–5900. <https://doi.org/10.1021/es100483s>
- Ferreira, S.L.C., Dos Santos, W.N.L., Quintella, C.M., Neto, B.B., Bosque-Sendra, J.M., **2004**. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. *Talanta* 63, 1061–1067. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.01.015>
- Francis, G.J., Milligan, D.B., McEwan, M.J., **2009**. Detection and quantification of chemical warfare agent precursors and surrogates by selected ion flow tube mass spectrometry. *Anal. Chem.* 81, 8892–8899. <https://doi.org/10.1021/ac901486c>
- Fu, Y.J., Qui, H.Z., Liao, K.S., Lue, S.J., Hu, C.C., Lee, K.R., Lai, J.Y., **2009**. Effect of UV-Ozone treatment on poly(dimethylsiloxane) membranes: surface characterization and gas separation performance. *Langmuir* 26, 4392–4399. <https://doi.org/10.1021/la903445x>

G

- Giungato, P., Di Gilio, A., Palmisani, J., Marzocca, A., Mazzone, A., Brattoli, M., Giua, R., de Gennaro, G., **2018**. Synergistic approaches for odor active compounds monitoring and identification: State of the art, integration, limits and potentialities of analytical and sensorial techniques. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 107, 116–129. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.07.019>
- Glavas, S., Toby, S., **1975**. Reaction between ozone and hydrogen sulfide. *J. Phys. Chem.* 79, 779–782. <https://doi.org/10.1021/j100575a004>
- Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., Vione, D., **2015**. Environmental implications of hydroxyl radicals ($\cdot OH$). *Chem. Rev.* 115, 13051–13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>
- Glindemann, D., Novak, J., Witherspoon, J., **2006**. Dimethyl Sulfoxide (DMSO) Waste residues and municipal waste water odor by Dimethyl Sulfide (DMS): the North-East WPCP Plant of Philadelphia. *Environ. Sci. Technol.* 40, 202–207. <https://doi.org/10.1021/es051312a>
- Glinski, R.J., Dixon, D.A., **1985**. Chemiluminescent reactions of ozone with dimethyl sulfoxide and dimethyl disulfide. Formation of electronically excited sulfur dioxide. *J. Phys. Chem.* 89, 33–38. <https://doi.org/10.1021/j100247a010>
- Goupy, J., **2006**. Les Plans D'Experiences. *Revue MODULAD* 34, 74–116.
- Graça, C.A.L., Correia de Velosa, A., Teixeira, A.C.S.C., **2017**. Role of Fe(III)-carboxylates in AMZ photodegradation: A response surface study based on a Doehlert experimental design. *Chemosphere* 184, 981–991. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.013>
- Guillot, J.-M., **2016**. E-noses: Actual limitations and perspectives for environmental odour analysis. *Chem. Eng. Trans.* 54, 223–228. <https://doi.org/10.3303/CET1654038>
- Guillot, J., Luillery, C., **2017**. Évolution des normes de mesure des odeurs et des composés odorants. *Pollut. Atmosphérique* 234, 1–6. <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.6266>

H

- Haberhauer-Troyer C., C., Rosenberg, E., Grasserbauer, M., **1999**. Evaluation of solid-phase microextraction for sampling of volatile organic sulfur compounds in air for subsequent gas chromatographic analysis with atomic emission detection. *J. Chromatogr. A* 848, 305–315.

- Haberhauer-Troyer, C., Rosenberg, E., Grasserbauer, M., **1999**. Investigation of membrane dryers and evaluation of a new ozone scrubbing material for the sampling of organosulphur compounds in air. *J. Chromatogr. A* 852, 589–595. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00686-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00686-X)
- Haerens, K., Segers, P., Elst, T. Van, **2016**. Sampling and stability of mercaptans : comparison between bags, canisters and sorbent tubes. *Chem. Eng. Trans.* 54, 31–36. <https://doi.org/10.3303/CET1654006>
- Hales, J.M., Wilkes, J.O., York, J.L., **1969**. The rate of reaction between dilute hydrogen sulfide and ozone in air. *Atmos. Environ.* 3, 657–667.
- Hansel, A., Jordan, A., Holzinger, R., Prazeller, P., Vogel, W., Lindinger, W., **1995**. Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 149–150, 609–619. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04294-U](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04294-U)
- Hansel, A., Singer, W., Wisthaler, A., Schwarzmann, M., Lindinger, W., **1997**. Energy dependencies of the proton transfer reactions $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O}$. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 167/168, 697–703. [https://doi.org/10.1016/S0168-1176\(97\)00128-6](https://doi.org/10.1016/S0168-1176(97)00128-6)
- Harrison, A.G., **1992**. Chemical ionization Mass Spectrometry, 2^{ème} Edition. Accounts of Chemical Research. CRC Press. ISBN 9780849342547.
- Helmig, D., **1999**. Air analysis by gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 843, 129–146.
- Hera, D., Langford, V., McEwan, M., McKellar, T., Milligan, D., **2017**. Negative Reagent Ions for Real Time Detection Using SIFT-MS. *Environments* 4, 16. <https://doi.org/10.3390/environments4010016>
- Ho, S.S.H., Ip, H.S.S., Ho, K.F., Dai, W.T., Cao, J., Ting Ng, L.P., **2013**. Technical note: Concerns on the use of ozone scrubbers for gaseous carbonyl measurement by DNPH-coated silica gel cartridge. *Aerosol Air Qual. Res.* 13, 1151–1160. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.11.0313>
- Ho, S.S.H., Yu, J.Z., **2004**. Determination of airborne carbonyls: comparison of a Thermal Desorption/GC Method with the standard DNPH/HPLC Method. *Environ. Sci. Technol.* 38, 862–870. <https://doi.org/10.1021/es034795w>
- Hoigné, J., Bader, H., **1983**. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds. *Water Res.* [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90098-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90098-2)
- HSDB, **2016**. Hazardous Substances Data Bank, U.S. National Library of Medicine, 2016. Disponible à : <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> (accédé le 10/06/2016).
- Huffel, K. Van, Heynderickx, P.M., Dewulf, J., Langenhove, H. Van, **2012**. Measurement of odorants in livestock buildings: SIFT-MS and TD-GC-MS. *Chem. Eng. Trans.* 30, 67–72.
- Hull, L.A., **1985**. Analysis of aldehydes and ketones in the gas phase. EPA 600/S3-85/021.
- Hunter, E.P.L., Lias, S.G., **1998**. Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An update. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 27, 413–656. <https://doi.org/10.1063/1.556018>
- Hwang, C.L., Tai, N.H., **2011**. Vapor phase oxidation of dimethyl sulfide with ozone over ion-exchanged zeolites. *Appl. Catal. A Gen.* 393, 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.004>

I

- INERIS, **2011**. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Disponible à : <https://substances.ineris.fr/fr/> (accédé le 30/06/2016).
- INRS, **2016**. Base de données - Fiches Toxicologique. Disponible à : www.inrs.fr/fichetox (accédé le

20/06/2016).

- INRS, **2006**. Conception des usines d'eau potable (ED 960). Paris, France. ISBN 978-2-7389-1490-3
- Invernizzi, M., Capelli, L., Sironi, S., **2016**. Quantification of odour annoyance-nuisance. *Chem. Eng. Trans.* 54, 205–210. <https://doi.org/10.3303/CET1654035>
- Iranpour, R., Cox, H.H.J., Deshusses, M.A., Schroeder, E.D., **2005**. Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and Volatile Organic Compound removal. *Environ. Prog.* 24-3, 254–267. <https://doi.org/10.1002/ep.10077>

J

- Janka, K., Tamminen, A., **2003**. Odor control recovery boiler furnace as concentrated NCG Incinerator. *TAPPI Engeneering Conference*.
- Jiménez, A.M., Navas, M.J., Galán, G., **1997**. Air analysis: Determination of ozone by chemiluminescence. *Appl. Spectrosc. Rev.* 32, 141–149. <https://doi.org/10.1080/05704929508001135>
- Jiménez, E., Barnes, I., **2014**. Daytime atmospheric chemistry of C4–C7 saturated and unsaturated carbonyl compounds, in : Jiménez E., Cabañas B., Lefebvre G. (eds) Environment, Energy and Climate Change I. The Handbook of Environmental Chemistry, vol 32. Springer, Cham, pages 53–103. https://doi.org/10.1007/698_2014_286
- Jodpimai, S., Piriya Wong, V., Limsuwan, P., **2014**. Destruction of malodorous compounds and VOCs from a simulated shrimp feed mill stack by ozone - catalytic oxidation process over CuO/MnO₂ catalyst, in: *IOA-EA3G Conference-Dublin, Ireland*, pages 1.5: 1-9.

K

- Kastner, J.R., Buquoi, Q., Ganagavaram, R., Das, K.C., **2005**. Catalytic ozonation of gaseous reduced sulfur compounds using wood fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1835–1842. <https://doi.org/10.1021/es0499492>
- Kastner, J.R., Das, K.C., **2002**. Wet scrubber analysis of volatile organic compound removal in the rendering industry. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 52, 459–469. <https://doi.org/10.1080/10473289.2002.10470800>
- Kastner, J.R., Ganagavaram, R., Kolar, P., Teja, A., Xu, C., **2008**. Catalytic ozonation of propanal using wood fly ash and metal oxide nanoparticle impregnated carbon. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/es0707512>
- Kerc, A., Olmez, S.S., **2010**. Ozonation of odorous air in wastewater treatment plants. *Ozone Sci. Eng.* 32, 199–203. <https://doi.org/10.1080/01919511003792102>
- Khamaganov, V.G., Hites, R.A., **2001**. Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with isoprene, α - and β -pinene and limonene as a function of temperature. *J. Phys. Chem. A* 105, 815–822. <https://doi.org/10.1021/jp002730z>
- Kim, K., Szulejko, J.E., Kim, Y., Lee, M., **2014**. An exploration on the suitability of airborne carbonyl compounds analysis in relation to differences in instrumentation (GC-MS versus HPLC-UV) and standard phases (gas versus liquid). *The Scientific World Journal*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1155/2014/308405>
- Kim, K.H., **2006**. The properties of calibration errors in the analysis of reduced sulfur compounds by the combination of a loop injection system and gas chromatography with pulsed flame photometric detection. *Anal. Chim. Acta* 566, 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.02.065>
- Kim, K.H., **2005**. Some insights into the gas chromatographic determination of reduced sulfur

- compounds (RSCs) in air. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6765–6769. <https://doi.org/10.1021/es050497i>
- Kim, K.H., Jeon, E.C., Choi, Y.J., Koo, Y.S., **2006**. The emission characteristics and the related malodor intensities of gaseous reduced sulfur compounds (RSC) in a large industrial complex. *Atmos. Environ.* 40, 4478–4490. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.04.026>
- Kim, M., Park, E., Jurng, J., **2018**. Oxidation of gaseous formaldehyde with ozone over MnO_x/TiO₂ catalysts at room temperature (25 °C). *Powder Technol.* 325, 368–372. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.10.031>
- Klasson, K.T., Jones, S.A., Walker, A.B., **2003**. Measurement of ozone via an indirect gas chromatography method. *Ozone Sci. Eng.* 25, 155–158. <https://doi.org/10.1080/713610670>
- Kogelschatz, U., Baessler, P., **1987**. Determination of nitrous oxide and dinitrogen pentoxide concentrations in the output of air-fed ozone generators of high power density. *Ozone Sci. Eng.* 9, 195–206. <https://doi.org/10.1080/01919518708552335>
- Kolar, P., Kastner, J.R., **2010**. Low-temperature catalytic oxidation of aldehyde mixtures using wood fly ash: Kinetics, mechanism, and effect of ozone. *Chemosphere* 78, 1110–1115. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.033>
- Krishnaiah, K., Shahabudeen, P., **2012**. Applied Design of Experiments and Taguchi Methods. Ed. PHI Learning Private Limited, New Delhi. ISBN-978-81-203-4527-0.
- Król, S., Zabiegała, B., Namieśnik, J., **2010**. Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 29, 1101–1112. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.05.010>
- Kwong, C.W., Chao, C.Y.H., Hui, K.S., Wan, M.P., **2008**. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials. *Atmos. Environ.* 42, 2300–2311. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.030>

L

- Le Cloirec, P., **2017**. L'adsorption dans le traitement de l'air, *Techniques de l'ingénieur*. Réf. : G1770 V2.
- Le Cloirec, P., Fanlo, J.-L., Gracian, C., **2003**. Traitement des odeurs Procédés curatifs, *Techniques de l'ingénieur*. Réf. : G2971 V1.
- Leardi, R., **2009**. Experimental design in chemistry: A tutorial. *Anal. Chim. Acta* 652, 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.015>
- Lebrero, R., Bouchy, L., Stuetz, R., Muñoz, R., **2011**. Odor assessment and management in wastewater treatment plants: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/10643380903300000>
- Lee, J.H., Batterman, S.A., Jia, C., Chernyak, S., **2006**. Ozone artifacts and carbonyl measurements using Tenax GR, Tenax TA, Carbopack B, and Carbopack X adsorbents. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 56, 1503–1517. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464560>
- Leonardos, G., Kendall, D., Barnard, N., **1969**. Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 19, 91–95. <https://doi.org/10.1080/00022470.1969.10466465>
- Lestremau, F., Desauziers, V., Roux, J.C., Fanlo, J.L., **2003**. Development of a quantification method for the analysis of malodorous sulphur compounds in gaseous industrial effluents by solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection. *J. Chromatogr. A* 999, 71–80. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00328-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00328-5)

- Li, J.W., Pan, K.L., Yu, S.J., Yan, S.Y., Chang, M.B., **2014**. Removal of formaldehyde over $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts: Thermal catalytic oxidation *versus* ozone catalytic oxidation. *J. Environ. Sci.* 26, 2546–2553. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.05.030>
- Li, K.-C., Shooter, D., **2004**. Analysis of sulfur-containing compounds in ambient air using solid-phase microextraction and gas chromatography with pulsed flame photometric detection. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84, 749–760. <https://doi.org/10.1080/03067310410001729619>
- Limerick, J.M., **1958**. Method of eliminating odors in kraft pulp mill operation. United States Patent Office US002830869. Dépôt de brevet : 15/04/1958.
- Lindinger, W., Hansel, A., Jordan, A., **1998**. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 173, 191–241. [https://doi.org/10.1016/S0168-1176\(97\)00281-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1176(97)00281-4)
- Liu, Y., Li, X.-S., Liu, J.-L., Shi, C., Zhu, X., Zhu, A.-M., Jang, B.W.L., **2015**. Ozone catalytic oxidation for ammonia removal from simulated air at room temperature. *Catal. Sci. Technol.* 5, 2227–2237. <https://doi.org/10.1039/c4cy01269k>
- Lo, Y.-C.M., Koziel, J.A., Cai, L., Hoff, S.J., Jenks, W.S., Xin, H., **2008**. Simultaneous chemical and sensory characterization of Volatile Organic Compounds and Semi-Volatile Organic Compounds emitted from swine manure using Solid Phase Microextraction and Multidimensional Gas Chromatography–Mass Spectrometry–Olfactometry. *J. Environ. Qual.* 37, 521. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0382>
- Loeb, B.L., Thompson, C.M., Drago, J., Takahara, H., Baig, S., **2012**. Worldwide ozone capacity for treatment of drinking water and wastewater: A review. *Ozone Sci. Eng.* 34, 64–77. <https://doi.org/10.1080/01919512.2012.640251>

M

- Manero, M.-H., Monneyron, P., **2005**. Traitement sélectif de l'air industriel pollué en COV par un procédé hybride adsorption- ozonation. *Techniques de l'Ingénieur*. Innovation IN 34.
- Marques, F.A., Frensch, G., Zaleski, S.R.M., Nagata, N., Sales Maia, B.H.L.N., Lazzari, S.M.N., Lenz, C.A., Corrêa, A.G., **2012**. Differentiation of five pine species cultivated in Brazil based on chemometric analysis of their volatiles identified by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.* 23, 1756–1761. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000042>
- Martinez, R.I., **1982**. The mechanism of O_3 -aldehyde reactions. *Int. J. Chem. Kinet.* 14, 237–249.
- Martinez, R.I., Herron, J.T., **1978**. Stopped-Flow study of the gas-phase reaction of ozone with organic sulfides: Dimethyl Sulfide. *Int. J. Chem. Kinet.* 10, 433–452.
- Masuda, J., Fukuyama, J., Fujii, S., **2001**. Ozone injection into an activated carbon bed to remove hydrogen sulfide in the presence of concurrent substances. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 51, 750–755. <https://doi.org/10.1080/10473289.2001.10464310>
- McAdams, R., **2001**. Prospects for non-thermal atmospheric plasmas for pollution abatement. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 34, 2810–2821. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/18/315>
- McClenny, W.A., Colon, M., Oliver, K.D., **2001**. Ozone reaction with *n*-aldehydes ($n = 4$ –10), benzaldehyde, ethanol, isopropanol, and *n*-propanol adsorbed on a dual-bed graphitized carbon–carbon molecular sieve adsorbent cartridge. *J. Chromatogr. A* 929, 89–100.
- Meierhenrich, U.J., Golebiowski, J., Fernandez, X., Cabrol-Bass, D., **2005**. De la molécule à l'odeur Les bases moléculaires des premières étapes de l'olfaction. *Recherche et développement, l'Actualité Chimique* 289. 29–40.

- Merica-Bourdet, N., **2012**. Recherche d'optimisation énergétique d'un réacteur plasma froid de traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils à pression atmosphérique. *Thèse de Doctorat, Supélec*.
- Merkle, S., Kleeberg, K.K., Fritsche, J., **2015**. Recent developments and applications of Solid Phase Microextraction (SPME) in food and environmental analysis—A Review. *Chromatography* 2, 293–381. <https://doi.org/10.3390/chromatography2030293>
- Merle, T., **2009**. Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes. *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse*.
- Miller, K.E., Bruno, T.J., **2003**. Isothermal Kovats retention indices of sulfur compounds on a poly(5% phenyl-95% dimethyl siloxane) stationary phase. *J. Chromatogr. A* 1007, 117–125.
- Milligan, D.B., Francis, G.J., Prince, B.J., McEwan, M.J., **2007**. Demonstration of selected ion flow tube MS detection in the parts per trillion range. *Anal. Chem.* 79, 2537–2540. <https://doi.org/10.1021/ac0622678>
- Mizuno, A., **2007**. Industrial applications of atmospheric non-thermal plasma in environmental remediation. *Plasma Phys. Control. Fusion* 49. <https://doi.org/10.1088/0741-3335/49/5A/S01>
- Monneyron, P., Manero, M.H., Mathé, S., **2007**. A combined selective adsorption and ozonation process for VOCs removal from air. *Can. J. Chem. Eng.* 85, 326–332. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450850307>
- Monneyron, P., Mathé, S., Manero, M.-H., Foussard, J.-N., **2003**. Regeneration of high silica zeolites via Advanced Oxidation Processes—a preliminary study about adsorbent reactivity toward ozone. *Chem. Eng. Res. Des.* 81, 1193–1198.
- Moreira, N., Guedes De Pinho, P., Vasconcelos, I., **2004**. Method for analysis of heavy sulphur compounds using gas chromatography with flame photometric detection. *Anal. Chim. Acta* 513, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.12.041>
- Mouchet, P., 2000. Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes. *Techniques de l'ingénieur*. Réf. : G1171 V1.
- Mousavipour, S.H., Mortazavi, M., Hematti, O., **2013**. Multichannel RRKM-TST and direct-dynamics CVT study of the reaction of hydrogen sulfide with ozone. *J. Phys. Chem. A* 117, 6744–6756. <https://doi.org/10.1021/jp404738d>

N

- Nagata, Y., **2003**. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method. *Odor Meas. Rev.* 118–127.
- Nicolas, M., **2006**. Ozone et qualité de l'air intérieur : interactions avec les produits de construction et de décoration. *Thèse de Doctorat, Université Paris-Diderot - Paris VII*.
- NIST-CCCBDB : Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase - Experimental Dipoles. Disponible à : <https://cccbdb.nist.gov/dipolistx.asp> (accédé le 01/03/2019).
- NIST- CCCBDB : Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase - Experimental Polarizabilités. Disponible à : <https://cccbdb.nist.gov/pollistx.asp> (accédé le 01/03/19).

O

- Olivares, A., Dryahina, K., Navarro, J.L., Smith, D., Spanel, P., Flores, M., **2011**. SPME-GC-MS versus selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) analyses for the study of volatile compound generation and oxidation status during dry fermented sausage processing. *J. Agric. Food Chem.* 59, 1931–1938. <https://doi.org/10.1021/jf104281a>

Oyama, S.T., **2000**. Chemical and Catalytic Properties of Ozone. *Catal. Rev.* 42, 279–322. <https://doi.org/10.1081/CR-100100263>

P

Pal, R., Kim, K., **2008**. Gas chromatographic approach for the determination of carbonyl compounds in ambient air. *Microchem. J.* 90, 147–158. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.05.007>

Pandey, S.K., Kim, K., **2009**. A review of methods for the determination of reduced sulfur compounds (RSCs) in air. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3020–3029.

Parker, D.B., Koziel, J.A., Cai, L., Jacobson, L.D., Neslihan Akdeniz, Lim, T.T., Caraway, E.A., Zhang, S., Hoff, S.J., Heber, A.J., Heathcote, K.Y., Hetchler, B., **2012**. Odor and odorous chemical emissions from animal buildings: Part 6. Odor Activity Value. *Transactions of the ASABE* 55-6, 2357–2368.

Pedersen-Bjergaard, S., Asp, T.N., Greibrokk, T., **1992**. Determination of sulphur- and chlorine-containing compounds using capillary gas chromatography and atomic emission detection. *Anal. Chim. Acta* 265, 87–92. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)85158-3](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)85158-3)

Pekárek, S., **2003**. Non-thermal plasma ozone generation. *Acta Polytech.* 43, 47–51.

Q

Quici, N., Vera, M.L., Choi, H., Puma, G.L., Dionysiou, D.D., Litter, M.I., Destailats, H., **2010**. Effect of key parameters on the photocatalytic oxidation of toluene at low concentrations in air under 254 + 185 nm UV irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 95, 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.009>

R

R'Mili, B., Temime-roussel, B., Monod, A., Wortham, H., Strekowski, R.S., **2018**. Quantification of the gas phase methyl iodide using O_2^+ as the reagent ion in the PTR-ToF-MS technique. *Int. J. Mass Spectrom.* 431, 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.06.003>

Rakness, K., Gordon, G., Langlais, B., Masschelein, W., Matsumoto, N., Richard, Y., Robson, C.M., Somiya, I., **1996**. Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator. *Ozone Sci. Eng.* 18, 209–229.

Rappert, S., Müller, R., **2005**. Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries. *Waste Manag.* 25, 887–907. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.008>

Razumovskii, S.D., Shatokhina, E.I., Malievskii, A.D., Zaikov, G.E., **1975**. Kinetics and mechanism of the reaction of ozone with sulfides. *Inst. Chem. Phys.* 543–546.

Razumovskii, S.D., Zaikov, G.E., **1984**. Ozone and its reactions with organic compounds. Elsevier, Amsterdam, Netherlands. ISBN 0444423699.

Ried, A., Mielcke, J., Kampmann, M., **2005**. Odour control at sewage works with ozone - principle design aspects and experiments with higher H_2S concentration, *IOA 17th World Ozone Congress. Strasbourg, France*, pages 1–9.

Rincón, C.A., De Guardia, A., Couvert, A., Wolbert, D., Le Roux, S., Soutrel, I., Nunes, G., **2019**. Odor concentration (OC) prediction based on odor activity values (OAVs) during composting of solid wastes and digestates. *Atmos. Environ.* 201, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.030>

Roustan, M., **2004**. Absorption en traitement d'air. *Technique de l'Ingénieur*. Réf. G1750 V1

Ruth, J., **1986**. Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances- a review. *Am. Ind. Hyg Assoc. J.* 46, A142-A151.

S

- Salvador, F., Martin-Sanchez, N., Sanchez-Hernandez, R., Sanchez-Montero, M.J., Izquierdo, C., **2015**. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration. *Microporous Mesoporous Mater.* 202, 259–276. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.045>
- Sambemana, H., **2012**. Adaptation d'un nez électronique pour le contrôle de la concentration et de l'humidité d'une atmosphère chargée en huile essentielle destinée à un effet thérapeutique médical. *Thèse de Doctorant, Université de Lorraine*.
- Sivret, E.C., Wang, B., Parcsi, G., Stuetz, R.M., **2016**. Prioritisation of odorants emitted from sewers using odour activity values. *Water Res.* 88, 308–321. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.020>
- Skalska, K., Miller, J.S., Ledakowicz, S., **2011**. Kinetic model of NO_x ozonation and its experimental verification. *Chem. Eng. Sci.* 66, 3386–3391. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.01.028>
- Smith, D., Spanel, P., **2011**. Direct, rapid quantitative analyses of BVOCs using SIFT-MS and PTR-MS obviating sample collection. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 30, 945–959. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.05.001>
- Smith, D., Spanel, P., **2005**. Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis. *Mass Spectrom. Rev.* 24, 661–700. <https://doi.org/10.1002/mas.20033>
- Spanel, P., Smith, D., **2000**. Influence of water vapour on selected ion flow tube mass spectrometric analyses of trace gases in humid air and breath. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 14, 1898–1906.
- Spanel, P., Smith, D., **2000**. Quantification of hydrogen sulphide in humid air by selected ion flow tube mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 14, 1136–1140.
- Spanel, P., Smith, D., **2000**. An investigation of the reactions of H₃O⁺ and O₂⁺ with NO, NO₂, N₂O and HNO₂ in support of selected ion flow tube mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 14, 646–651. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(20000430\)14:8<646::AID-RCM926>3.3.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(20000430)14:8<646::AID-RCM926>3.3.CO;2-Z)
- Su, T., **1988**. Erratum : Trajectory calculations of ion- polar molecule capture rate constants at. *J. Chem. Phys.* 89, 5355. <https://doi.org/10.1063/1.455750>
- Su, T., Chesnavich, W.J., **1982**. Parametrization of the ion – polar molecule collision rate constant by trajectory calculations. *J. Chem. Phys.* 76, 5183–5185. <https://doi.org/10.1063/1.442828>
- Summerfelt, S.T., Hochheimer, J.N., **1997**. Review of ozone processes and applications as an oxidizing agent in aquaculture. *The Progressive Fish-Culturist* 59, 94–105. [https://doi.org/10.1577/1548-8640\(1997\)059<0094:roopaa>2.3.co;2](https://doi.org/10.1577/1548-8640(1997)059<0094:roopaa>2.3.co;2)
- Sun, C., Zhao, N., Zhuang, Z., Wang, H., Liu, Y., Weng, X., Wu, Z., **2014**. Mechanisms and reaction pathways for simultaneous oxidation of NO_x and SO₂ by ozone determined by in situ IR measurements. *J. Hazard. Mater.* 274, 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.027>
- SyftTechnologies, **2004**. SIFT-MS: Absolute concentrations in real time Technical Note : TNE-001-01.0.
- Szulejko, J.E., Kim, K., **2015**. Derivatization techniques for determination of carbonyls in air. *Trends Anal. Chem.* 64, 29–41. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.08.010>

T

- Thevenet, F., Loganathan, S., Guaitella, O., Barakat, C., Rousseau, A., **2014**. Plasma-catalyst coupling for volatile organic compound removal and indoor air treatment : A review. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/22/224011>

Tuggle, M.L., **1971**. Reactions of reduced sulfur compounds with ozone. *PhD thesis, University of Florida*.

V

Vahedpour, M., Baghary, R., Khalili, F., **2013**. Prediction of mechanism and thermochemical properties of $O_3 + H_2S$ atmospheric reaction. *J. Chem.* <https://doi.org/10.1155/2013/659682>

Van Leeuwen, S.M., Hendriksen, L., Karst, U., **2004**. Determination of aldehydes and ketones using derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine and liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1058, 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.08.149>

Vega, E., Martin, M.J., Gonzalez-Olmos, R., **2014**. Integration of advanced oxidation processes at mild conditions in wet scrubbers for odorous sulphur compounds treatment. *Chemosphere* 109, 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.061>

Voukides, A.C., Konrad, K.M., Johnson, R.P., **2009**. Competing mechanistic channels in the oxidation of aldehydes by ozone. *J. Org. Chem.* 74, 2108–2113. <https://doi.org/10.1021/jo8026593>

W

Wang, B., Sivret, E.C., Parcsi, G., Stuetz, R.M., **2015**. Determination of VOSCs in sewer headspace air using TD-GC-SCD. *Talanta* 137, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.072>

Wardencki, W., **2000**. Sulfur compounds: gas chromatography. *Encycl. Sep. Sci.* 4285–4301. <https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/06201-3>

Wei, L., Zhou, J., Wang, Z., Cen, K., **2007**. Kinetic modeling of homogeneous low-temperature multi-pollutant oxidation by ozone. *Ozone Sci. Eng.* 29, 207–214. <https://doi.org/10.1080/01919510701304046>

Westley, F., **1982**. Table of rate constants for gas phase chemical reactions of sulfur compounds (1971–1980). NIST : NSRDS-NBS 72.

Williams, E.J., Fehsenfeld, F.C., Jobson, B.T., Kuster, W.C., Goldan, P.D., Stutz, J., McClenny, W.A., **2006**. Comparison of ultraviolet absorbance, chemiluminescence, and DOAS instruments for ambient ozone monitoring. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5755–5762. <https://doi.org/10.1021/es0523542>

Wilson, K.L., Birks, J.W., **2006**. Mechanism and elimination of a water vapor interference in the measurement of ozone by UV absorbance. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6361–6367. <https://doi.org/10.1021/es052590c>

Woolfenden, E., **2010a**. Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air Part 1: Sorbent-based air monitoring options. *J. Chromatogr. A* 1217, 2674–2484. <https://doi.org/10.15713/ins.mmj.3>

Woolfenden, E., **2010b**. Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods. *J. Chromatogr. A* 1217, 2685–2694. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.015>

WorkSafeBC, **2006**. Ozone safe work practices. Workers' Compensation Board of British Columbia. ISBN 0-7726-5656-8.

Wu, C., Liu, J., Yan, L., Chen, H., Shao, H., Meng, T., **2015**. Assessment of odor activity value coefficient and odor contribution based on binary interaction effects in waste disposal plant. *Atmos. Environ.* 103, 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.045>

Wu, C., Liu, J., Zhao, P., Piringer, M., Schauburger, G., **2016**. Conversion of the chemical concentration

of odorous mixtures into odour concentration and odour intensity : A comparison of methods. *Atmos. Environ.* 127, 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.051>

Y

Yan, X., **2002**. Sulfur and nitrogen chemiluminescence detection in gas chromatographic analysis. *J. Chromatogr. A* 976, 3–10.

Yang, X., Zhu, W., Koziel, J.A., Cai, L., Jenks, W.S., Laor, Y., van Leeuwen, J.H., Hoff, S.J., **2015**. Improved quantification of livestock associated odorous volatile organic compounds in a standard flow-through system using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1414, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.08.034>

Yao, H., Feilberg, A., **2015**. Characterisation of photocatalytic degradation of odorous compounds associated with livestock facilities by means of PTR-MS. *Chem. Eng. J.* 277, 341–351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.094>

Yu, J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., **1998**. Identification of products containing - COOH , - OH , and - C d O in atmospheric oxidation of hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2357–2370. <https://doi.org/10.1021/es980129x>

Z

Zhang, Y., Pagilla, K.R., **2013**. Gas-phase ozone oxidation of hydrogen sulfide for odor treatment in water reclamation plants. *Ozone Sci. Eng.* 35, 390–398. <https://doi.org/10.1080/01919512.2013.796861>

Zhang, Z., Jiang, Z., Shanguan, W., **2016**. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review. *Catal. Today* 264, 270–278. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.040>

Zhu, B., Li, X.-S., Sun, P., Liu, J.-L., Ma, X.-Y., Zhu, X., Zhu, A.-M., **2017**. A novel process of ozone catalytic oxidation for low concentration formaldehyde removal. *Chinese J. Catal.* 38, 1759–1769. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62890-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62890-0)

Zhu, W., Koziel, J.A., Cai, L., Özsoy, H.D., Leeuwen, J.H. Van, **2015**. Quantification of carbonyl compounds generated from ozone-based food colorants decomposition using on-fiber derivatization-SPME-GC-MS. *Chromatography* 2, 1–18. <https://doi.org/10.3390/chromatography2010001>

ANNEXES

ANNEXE I. ÉTALONNAGE DES ALDEHYDES EN GC/FID	249
ANNEXE I.1 Étalonnage phase gazeuse	249
ANNEXE I.2 Étalonnage liquide	251
ANNEXE II. CALCUL THEORIQUE DE LA CONSTANTE CINETIQUE.....	253
ANNEXE III. TABLEAU DE CONVERSION D'UNITE DE CONCENTRATION EN PHASE GAZEUSE.....	257

ANNEXE I. ÉTALONNAGE DES ALDEHYDES EN GC/FID

La quantification d'un composé par GC/FID est fondée sur la proportionnalité entre la masse du composé i (m_i) et la surface du pic associé au. Le rapport entre ces deux paramètres représente le coefficient de réponse, lequel est spécifique à chaque composé et aux conditions opératoires choisies pour le GC/FID.

L'étalonnage du propanal (PA) et du butanal (BA) – aldéhydes ciblés dans l'étude – a été réalisé par injection d'étalons gazeux et liquides. Les temps de rétention des pics chromatographiques sont de 2,9 min pour le PA et de 4,6 min pour le BA pour les conditions opératoires choisies pour le GC (décrites dans la §II.2.1.4.3).

Les niveaux d'étalonnage ont été stipulés par rapport les valeurs de limite de détection (LD) et quantification (LQ), lesquelles ont été obtenues selon l'approche graphique décrite par les *Équation A.1* et *Équation A.2*:

$$LD = 3 \times h \times R \quad (A.1)$$

$$LQ = 10 \times h \times R \quad (A.2)$$

h représente la hauteur moyenne du bruit de fond (en unité de signal, μV) et R le facteur de réponse entre quantité/signal (en $ng \mu V^{-1}$). Pour PA et BA, h a été équivalent à $30 \mu V$ et R équivalent à $0,001 ng \mu V^{-1}$, ce qui résulte une valeur de LD égale à $0,02 ng$ et LQ égale à $0,07 ng$.

ANNEXE I.1 Étalonnage phase gazeuse

L'étalonnage phase gazeuse a été réalisé en utilisant le système de génération de l'effluent gazeux décrit dans la §II.2.1.1 et avec injection par boucle d'échantillonnage. Contrôlé par le pousse-seringue, le débit d'injection de l'étalon liquide dans l'air diluant a été adapté en fonction de la masse d'aldéhyde souhaitée dans la colonne chromatographique.

Le calcul du débit de pousse-seringue (Q_{ps}) à partir d'une consigne de concentration dans la matrice gazeuse ($[i]$) a été déjà décrit par l'*Équation II.4*. La concentration de l'atmosphère étalon $[i]$ (en ppmv) peut être calculée à partir de l'*Équation A.3*, en connaissant les conditions opératoires de la boucle d'échantillonnage de la GC (*Tableau A.1*).

$$[i](\text{ppmv}) = \frac{m_i (\text{ng}) (\text{SR} + 1)}{V_{\text{boucle GC}} (\mu\text{L})} V_{\text{M}_{\text{boucle}}} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right) \frac{10^3}{MM_i \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} \quad (\text{A.3})$$

m_i représente la masse du composé i dans la colonne chromatographique (en ng), SR le rapport de *split* appliqué à l'injecteur, V_{boucle} le volume de la boucle d'échantillonnage (en μL), $V_{\text{M}_{\text{boucle}}}$ le volume molaire du gaz dans les conditions de température et pression appliquées dans la boucle (en L mol^{-1}) et MM_i la masse molaire du composé i (en g mol^{-1}).

Tableau A.1- Conditions opératoires de la boucle d'échantillonnage de la GC.

V_{boucle} (μL)	1000
Température ($^{\circ}\text{C}$)	50
Pression (atm)	0,995
$V_{\text{M}_{\text{boucle}}}$ (L/mol)	26,7
SR	20

L'étalonnage en phase gazeuse a été réalisé à 5 niveaux pour le PA et BA, comme décrit par le Tableau A.2 avec au moins 5 points pour chaque niveau et pour chaque composé.

La fiabilité du système de génération de l'effluent gazeux a été validée à partir de deux tests :

(i) la comparaison des coefficients de réponse obtenus à partir de l'utilisation de deux modèles de seringue (250 μL et 10 mL). Les coefficients de réponse ainsi obtenus pour PA et BA diffèrent au maximum de 9% (Tableau A.2). Le débit de l'étalon liquide et l'entraînement de ce dernier par le courant d'air s'avèrent stables.

(ii) L'évaluation de la répétabilité des injections à différents points de la gamme étalon de PA et BA.

Le coefficient de variation a été estimé à environ 10% pour les valeurs proches de la limite de quantification (LQ) et de 3% à partir de valeurs supérieures à $300 \times \text{LQ}$ (soit 22 ng).

Tableau A.2- Informations relatives à l'étalonnage en phase gazeuse de PA et BA

Niveau	Seringue utilisée	Nombre de fois la LQ	$m_{\text{injectée colonne}}$ (ng)	Surface ($\mu\text{V.min}$)		Coefficient de réponse ($\mu\text{V.min ng}^{-1}$)		Coefficient de variation (%)	
				PA	BA	PA	BA	PA	BA
1	250 μL	10	0,7	29	36	43	53	8%	9%
2	250 μL	100	7	298	349	44	51	9%	11%
2	10 mL	100	7	315	371	47	55		
3	10 mL	315	22	1060	1259	48	57	3%	3%
4	10 mL	960	67	2983	3537	45	53	2%	3%
5	10 mL	3200	224	8840	11278	39	50	2%	5%

Les courbes d'étalonnage pour PA et BA sont présentées dans la *Figure A.1*. La surface du pic chromatographique présente un comportement linéaire avec l'augmentation de la masse injectée dans la colonne : $R^2 = 0,9978$ pour le PA et $R^2 = 0,9962$ pour le BA. D'autre part, le rapport entre les coefficients de réponse de BA (50,1) et de PA (39,2), soit 1,3, est très proche de la valeur théorique du nombre de carbones effectifs (Dettmer-Wilde and Engewald, 2014).

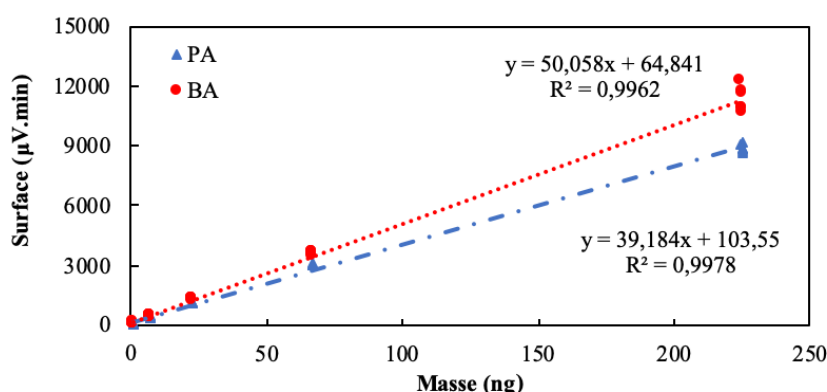


Figure A.1- Courbes de l'étalonnage obtenues par GC/FID pour l'analyse de propanal (PA) et butanal (BA) à partir de la génération d'une atmosphère gazeux.

ANNEXE I.2 Étalonnage liquide

Nous avons choisi de réaliser un étalonnage externe par injection d'étalons liquides afin de confirmer les coefficients de réponse de PA et BA obtenus par le système de génération de l'effluent gazeux pollué.

Le calcul de la masse injectée dans la colonne (m_i) pour l'étalonnage liquide à partir de la concentration de la solution (Conc en $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$) est décrite par l'Équation A.4. Pour ce travail de thèse, nous avons considéré que le volume de liquide injecté ($V_{\text{injecté}}$) était égal à $0,5 \mu\text{L}$ et le rapport de slit égal à 20.

$$m_i(\text{ng}) = \frac{\text{Conc} \left(\frac{\text{ng}}{\mu\text{L}} \right) \cdot V_{\text{injecté}}(\mu\text{L})}{(\text{SR} + 1)} \quad (\text{A.4})$$

Les solutions de PA et de BA (en mélange) ont été faites à partir d'une solution-mère en utilisant le méthanol comme solvant. Un volume prédéfini est échantillonné de la solution la plus concentrée afin de générer des solutions filles. Le calcul de concentration est donc effectué à partir de la densité des composés, soit à 25°C : $0,7915 \text{ g mL}^{-1}$ pour le méthanol (INRS, 2016), $0,8071 \text{ g mL}^{-1}$ pour le PA (CSST/CNESST - Canada, 2004) et $0,8016 \text{ g mL}^{-1}$ pour le BA

(CSST/CNESST - Canada, 2004). Les concentrations des solutions étalons sont présentées dans le *Tableau A.3*.

Tableau A.3 - Concentrations des étalons liquides.

Étalon liquide	Concentration		m _i (ng)	
	PA (mg mL ⁻¹)	BA (mg mL ⁻¹)	PA	BA
1	0,42	0,39	9,9	9,4
2	2,2	2,1	51	49
3	2,9	2,7	69	64
4	12,6	11,9	300	284
5	19,6	19,5	467	465

Les courbes d'étalonnage obtenues pour PA et BA sont présentées dans la *Figure A.2*. Comme pour l'étalonnage gazeux, la surface du pic chromatographie présente un comportement linéaire avec l'augmentation de la masse injectée dans la colonne. Les coefficients de réponse de PA et BA sont très proches de ceux obtenus pour l'étalonnage en phase gazeuse : 39,5 vs 39,2 pour le PA et 46,6 vs 50 pour le BA.

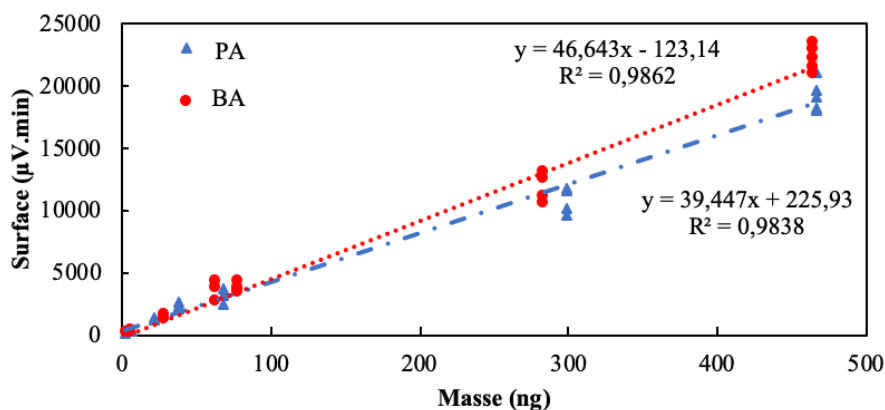


Figure A.2 - Courbes d'étalonnage obtenues par GC/FID pour le propanal (PA) et le butanal (BA à partir d'injection d'étalons liquides.

ANNEXE II. CALCUL THÉORIQUE DE LA CONSTANTE CINÉTIQUE

Le calcul de la constante cinétique théorique (k_c) décrite dans l'Équation 1.13 requiert les valeurs de deux propriétés physico-chimiques du composé neutre (analyte) : polarisabilité (α) et moment dipolaire (μ_D). La polarisabilité mesure la capacité du système électronique d'une molécule à se déformer sous l'action d'un champ électrique. Pour les molécules qui ne contiennent que quelques électrons, la distribution électronique est fortement contrôlée par la charge nucléaire, ce qui se traduit par une faible polarisabilité. Au contraire, si la molécule est plus grande, avec des nombreux électrons autour du noyau, ils sont moins contrôlés et alors, la polarisabilité est plus importante (Bosque and Sales, 2002). Le moment dipolaire mesure la polarité d'une molécule, lequel dépend de la distance entre les atomes et la charge associée à chaque atome (Atkins and Paula, 2009).

Ces propriétés ont été obtenues expérimentalement pour de nombreux composés et des valeurs sont disponibles dans des bases de données telles que NIST ou *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Elles peuvent également être estimées par des modèles mathématiques à partir de la connaissance de la composition chimique de la molécule. Bosque and Sales (2002) proposent, par exemple, une estimation de la polarisabilité (α_{calc} en Å³) à partir d'une méthode additive du nombre de chaque atome (n_i) pondéré par un facteur caractéristique (Équation A.5).

$$\alpha_{\text{calc}} = 1,51n_C + 0,17n_H + 0,57n_O + 1,05n_N + 2,99n_S + 2,48n_P + 0,22n_F + 2,16n_{\text{Cl}} + 3,29n_{\text{Br}} + 5,45n_I + 0,32 \quad (\text{A.5})$$

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé le logiciel gratuit ACD/ChemSketch® (version 2018.1.1) pour l'estimation de la polarisabilité et le logiciel gratuit Avogadro® (version 1.0.1) pour celle du moment dipolaire. Les deux se basent sur la composition chimique afin de calculer les propriétés. À titre d'exemples, la Figure A.3 présente l'écran du logiciel ACD/ChemSketch® (version 2018.1.1) et la Figure A.4 celle du logiciel Avogadro® (version 1.0.1) pour le sulfure de diméthyle (DMS).

Pour le cas du calcul du moment dipolaire, la structure moléculaire est aussi importante, puisque la distance entre les atomes a un impact sur la valeur de μ_D . Pour cette raison, nous avons utilisé l'option d'optimisation de structure moléculaire proposée par Avogadro® (version 1.0.1), dont le logiciel génère la conformation moléculaire avec la valeur d'énergie interne la plus faible en faisant varier la distance entre les atomes (selon le modèle de champ de force UFF).

ANNEXE II. CALCUL THÉORIQUE DE LA CONSTANTE CINÉTIQUE

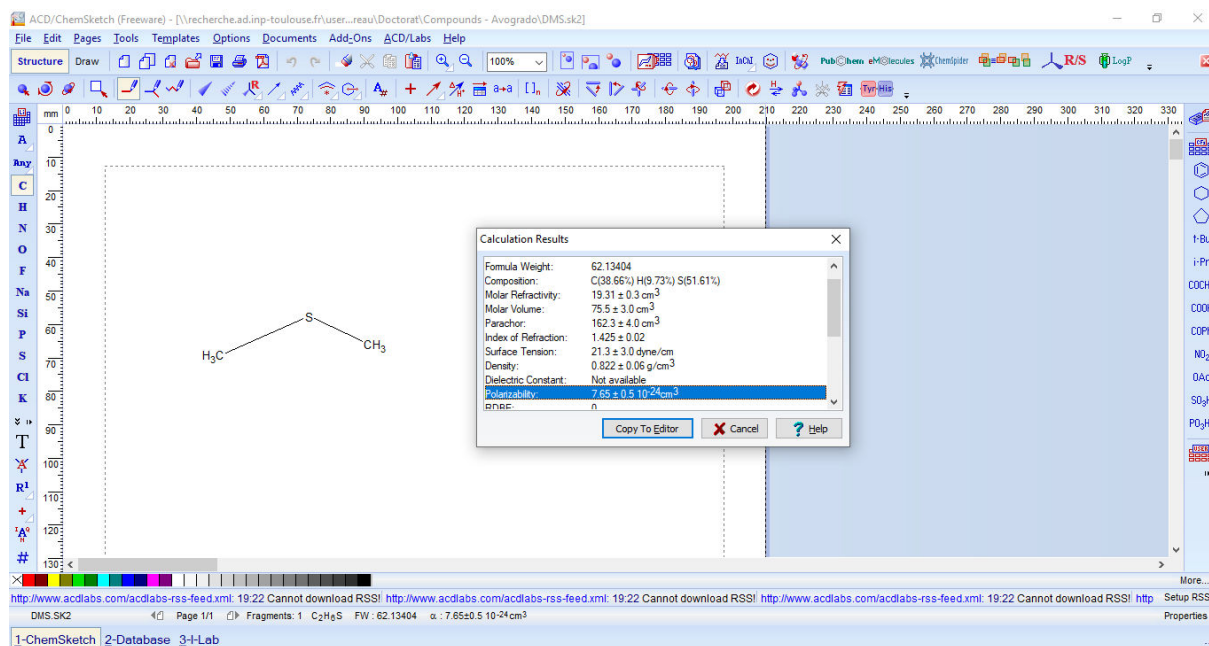


Figure A.3- Copie d'écran du logiciel ACD/ChemSketch® avec la simulation des propriétés de la molécule de sulfure de diméthyle (DMS). La valeur de α (soulignée dans le tableau) est donnée en cm³, ce qui est équivalent à 10²⁴ Å³.

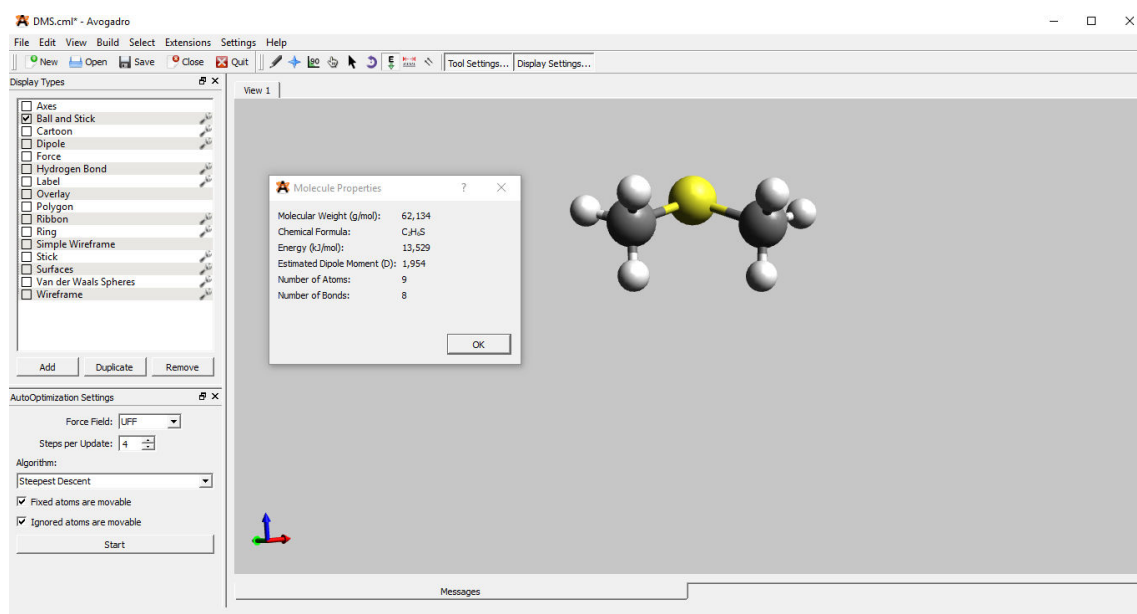


Figure A.4- Copie d'écran du logiciel Avogadro® avec la simulation des propriétés de la molécule de sulfure de diméthyle (DMS). L'outil d'auto-optimisation de la structure moléculaire (AutoOptimization Settings) est dans le quadrant inférieur gauche de la figure.

Afin de vérifier la fiabilité de données générées par ces deux logiciels et le potentiel impact des erreurs associées à α et à μ_D sur le calcul de k_c , nous avons réalisé une étude en comparant les

valeurs estimées avec des valeurs expérimentales pour les 6 composés pour lesquels α et μ_D étaient disponibles dans la base de données NIST.

Les valeurs de α et μ_D (calculées et expérimentales) pour H₂S, sulfure d'éthyle méthyle (MES), sulfure de diméthyle (DMS), diméthylesulfoxyde (DMSO), diméthylesulfone (DMSO₂) et disulfure de diméthyle (DMDS) sont présentées dans *Tableau A.4*. Quatre valeurs de k_c ont été calculées (*Équation I.13*) en combinant les valeurs expérimentales et calculées pour chaque composé et pour chaque ion précurseur (*Tableau A.4*).

Prenons l'exemple de MES pour l'ion précurseur H₃O⁺ : la valeur de μ_{Dcalc} (1,959 De) présente une erreur relative de 25% par rapport à μ_{Dexp} (1,56 De). Cependant, les valeurs de k_c calculées en utilisant μ_{Dcalc} et μ_{Dexp} sont respectivement $2,7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $2,6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ce qui conduit à une erreur relative de 4%. De même, pour le DMSO, une différence relative de 5% entre α_{exp} (8,4 Å³) et α_{calc} (7,97 Å³) conduit à des valeurs de k_c identiques pour l'ion précurseur H₃O⁺ (en considérant μ_{Dexp}), soit $3,3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Les valeurs de k_c sont aussi comparées avec celles obtenues expérimentalement (k) et disponibles dans la base de données LabSfyt® (*Tableau A.4*). De manière générale, les valeurs de k sont légèrement plus faibles (sauf pour le DMSO₂ associé à NO⁺ et O₂⁺, les valeurs de k sont alors environ 50% inférieures à k_c). Cela indique que l'utilisation de k_c à la place de k engendre aussi une erreur dans la quantification du composé. Même si la valeur de k_c est la plus précise possible, k_c demeure une estimation de k .

Enfin, spécifiquement pour les familles de composés testés dans ce travail, l'utilisation de logiciels plus modestes et simples pour l'estimation de la polarisabilité et du moment dipolaire s'est montrée performante. Cela suggère que le calcul de k_c à partir des valeurs estimées est une méthode envisageable pour d'autres composés dont les valeurs expérimentales des propriétés ne sont pas disponibles.

ANNEXE II. CALCUL THÉORIQUE DE LA CONSTANTE CINÉTIQUE

Tableau A.4- Valeurs de α et μ_D expérimentales et calculées pour H_2S , MES, DMS, DMDS, DMSO et $DMSO_2$ et les valeurs des constantes cinétiques (kc) calculées par l'Équation I.13.

Composé	MM (g mol ⁻¹)	α (Å ³)		μ _D (De)		H ₃ O ⁺ (10 ⁻⁹ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)				k ^e	NO ⁺ (10 ⁻⁹ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)				k ^e	O ₂ ⁺ (10 ⁻⁹ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)				k ^e
						kc					kc					kc				
		α _{exp} ^a	α _{calc} ^b	μ _{Dexp} ^c	μ _{Dcalc} ^d	μ _{Dexp} + α _{exp}	μ _{Dcalc} + α _{exp}	μ _{Dcalc} + α _{calc}	μ _{Dexp} + α _{calc}		μ _{Dexp} + α _{exp}	μ _{Dcalc} + α _{exp}	μ _{Dcalc} + α _{calc}	μ _{Dexp} + α _{calc}		μ _{Dexp} + α _{exp}	μ _{Dcalc} + α _{exp}	μ _{Dcalc} + α _{calc}	μ _{Dexp} + α _{calc}	
H ₂ S	34	3,631	-	0,97	1,195	2,0	2,1	-	-	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MES	76	-	9,49	1,56	1,959	-	-	2,7	2,6	2,4	-	-	2,1	2,3	2,1	-	-	2,1	2,2	-
DMS	62	7,55	7,65	1,5	1,954	2,4	2,6	2,6	2,4	2,5	2,1	2,2	2,2	2,2	2,2	2,0	2,2	2,2	2,0	2,2
DMSO	78	7,97	7,99	3,96	3,773	3,2	3,2	3,2	3,2	3,0	2,7	2,7	2,7	2,7	2,5	2,7	2,6	2,6	2,7	2,2
DMSO ₂	94	8,4	7,97	4,49	4,176	3,3	3,3	3,2	3,3	3,0	2,8	2,7	2,7	2,8	1,4	2,7	2,7	2,6	2,7	1,6
DMDS	94	-	10,82	1,985	2,166	-	-	2,8	2,7	2,6	-	-	2,3	2,3	2,4	-	-	2,2	2,3	2,3

^a Base des données (NIST – CCCBDB : *Experimental Dipoles*) ^b ACD/ChemSketch® ^c Base des données (NIST – CCCBDB : *Experimental Polarizabilities*) ^d Avogadro®.

^e LabSyft®.

ANNEXE III. TABLEAU DE CONVERSION D'UNITÉ DE CONCENTRATION EN PHASE GAZEUSE

La conversion entre mg m^{-3} à ppmv est calculée par l'Équation A.6, en considérant que le gaz est à 293 K et à 101,325 kPa (soit un volume molaire de $24,055 \text{ L mol}^{-1}$).

$$[\text{ppmv}] = [\text{mg m}^{-3}] \frac{\text{Volume molaire (L mol}^{-1}\text{)}}{\text{Masse Molaire (g mol}^{-1}\text{)}} \quad (\text{A.6})$$

Tableau A.5- Tableau de conversion d'unité de concentration en phase gazeuse (ppmv vs mg m^{-3}).

Composé	Numéro CAS	Masse molaire (g mol^{-1})	[ppmv]/[mg m^{-3}]
Sulfure d'hydrogène	04/06/7783	34,08	0,71
Dioxyde de soufre	05/09/7446	64,07	0,38
Benzène	71-43-2	78,11	0,31
Toluène	108-88-3	92,14	0,26
Isomères du triméthylbenzènes	95-63-6 / 526-73-8	120,2	0,20
Isomères de l'éthyltoluènes	611-14-3 / 620-14-4 / 622-96-8	120,2	0,20
Méthylcyclohexane	108-87-2	98,19	0,24
Pentane	109-66-0	72,15	0,33
Hexane	110-54-3	86,17	0,28
Heptane	142-82-5	100,21	0,24
Acétone	67-64-1	58,08	0,41
2-Butanone	78-93-3	72,11	0,33
Formaldéhyde	50-00-0	30,03	0,80
Acétaldéhyde	75-07-0	44,05	0,55
Propanal	123-38-6	58,08	0,41
Butanal	123-72-8	72,1	0,33
Pentanal	110-62-3	86	0,28
Acide acétique	64-19-7	60,05	0,40
Sulfure d'éthylméthyle (MES)	624-89-5	76,17	0,32
Disulfure de diméthyle (DMDS)	624-92-0	94,2	0,26
Disulfure d'éthylméthyle (MEDS)	20333-39-5	108	0,22
Trisulfure de diméthyle (DMTS)	3658-80-8	126,26	0,19
Sulfure d'isopropylméthyle	1551-21-9	90,18	0,27
Sulfure de sec-butylméthyle	10359-64-5	104,21	0,23
2-Tert-butylthiophène	1689-78-7	140,25	0,17
Hexaméthylcyclotrisiloxane	541-05-9	222,46	0,11
Ozone	10028-15-6	48	0,50
SO ₂	7446-09-5	64	0,38
SO ₃	7446-11-9	80	0,30
H ₂ SO ₄	7664-93-9	98	0,25

Tableau A.5- Tableau de conversion d'unité de concentration en phase gazeuse (ppmv vs mg m⁻³).
(suite)

Composé	Numéro CAS	Masse molaire (g mol ⁻¹)	[ppmv]/[mg m ⁻³]
MESO	1669-98-3	92	0,26
MESO ₂	594-43-4	108	0,22
DMSOS	13882-12-7	110	0,22
DMSO ₂ S	2949-92-0	126	0,19
DM(SO) ₂	98984-65-7	126	0,19
DMSO ₂ SO	14128-56-4	142	0,17
DM(SO ₂) ₂	10383-49-0	158	0,15
DM(SO ₂) ₂ O	7143-01-3	174	0,14