

Université du Québec

Institut National de la Recherche Scientifique

Centre Eau Terre Environnement

**ÉTUDE SUR LA PERFORMANCE DE L'ÉCHANTILLONNAGE À FLUX
PASSIF POUR ESTIMER LES ÉMISSIONS D'OXYDE NITREUX DANS
LES BÂTIMENTS D'ÉLEVAGE**

Par

Araceli Dalila Larios Martínez

Thèse présentée pour l'obtention du grade de

Philosophiae Doctor (Ph. D.)

Doctorat en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur
interne

Fateh Chebana, Professeur
INRS-ETE

Examinateur externe

Denis Rodrigue, Professeur
Département de génie chimique,
Sciences et génie
UNIVERSITÉ LAVAL

Examinateur externe

Claude Bernard, Chercheur associé
IRDA, Québec (QC)

Directeur de recherche

Satinder Kaur Brar, Professeure
INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Stéphane Godbout, Chercheur
IRDA, Québec (QC)

Codirecteur de recherche

Antonio Avalos Ramirez, Chercheur
CNETE, Shawinigan (QC)

© Droits réservés de (Araceli Dalila Larios Martínez), 2018

REMERCIEMENTS

Mes plus sincères remerciements à :

Ma directrice et mes codirecteurs de thèse :

Dr. Satinder Kaur Brar, Dr. Stéphane Godbout, Dr. Antonio Avalos Ramírez, et Dra. Fabiola Sandoval

Pour leurs précieux conseils, leurs suggestions et leur soutien

Mes évaluateurs:

Dr. Fateh Chebana, Dr. Denis Rodrigue and Dr. Claude Bernard

Pour le temps qu'ils m'ont accordé et leurs suggestions pertinentes

Mes coéquipiers (IRDA, INRS et ITSPe) :

Principalement : Joahnn P, Alex L, Sebastian G, Angela T, Laura M, Beatriz D, Brenda A, Étienne L, Cédric M, Patrick B, Dan Z, Matthieu G, Patrick D, Jean-Pierre L, Rama P, Ratul K, Vinayak P, Linson L, Joanna L, Mitra N, Pratik K, Joseph S, Itzel A, Hector C, Fabian V, Cynthia A, Christell B.

Pour toute leur aide et leur encouragement durant mes études

Au programme PRODEP et aux représentants de Instituto Tecnológico Superior de

Perote :

Pour leur soutien économique à mes études

Ma famille et les amis:

J. Jorge, Belinda, Jorgito, Juan L.G., Rosa M.G., J. Carlos, Rosi, Mario, Luis V.G, Daria M.G, René D, Fam. Cabezas, Fam. Cholotio, Fam. Osorio

Qui n'ont cessé de m'encourager durant toute ma formation

RÉSUMÉ

Le secteur de l'élevage animal représente une source importante d'émission de gaz à effet de serre (GES) dans le monde. Une augmentation de 70% des activités mondiales d'élevage est prévue d'ici 2050. En 2014, il a été estimé que le secteur de l'élevage a produit 3,47 Gt en équivalent de CO₂, avec en tête de liste le méthane (CH₄) représentant 43%, suivi de l'oxyde nitreux (N₂O) avec 21%. Actuellement, les producteurs et les scientifiques sont confrontés à de grandes difficultés pour estimer les émissions réelles de GES provenant du secteur de l'élevage, car la plupart des méthodologies disponibles pour la mesure des émissions de GES sont complexes et coûteuses. De plus, les émissions de GES dans ce secteur varient en fonction des conditions météorologiques, du milieu de vie des animaux, ainsi que de leur stade physiologique. Cette variabilité n'est pas prise en compte dans l'estimation des facteurs d'émission utilisés pour intégrer les inventaires locaux et mondiaux.

L'échantillonnage à flux passif (éFP) est une technique utilisée avec succès pour échantillonner et estimer les émissions de gaz tel que l'ammoniac (NH₃) provenant de sources agricoles. Cette technique est peu dispendieuse et peu exigeante du point de vue opérationnel. Cependant, celle-ci n'a pas été évaluée pour l'estimation des pertes de GES. Par conséquent, l'objectif de cette thèse a été l'adaptation et l'étude de la performance d'échantillonnage à flux passif pour estimer les émissions du N₂O dans les bâtiments d'élevage animal. Quatre étapes sont expliquées au cours de ce document : en premier, la conception et l'évaluation de l'échantilleurs à flux passif (éFP); ensuite l'évaluation du comportement d'adsorption et de désorption de la zéolithe 5A; suivit par la conception la validation d'une méthodologie de l'éFP adaptée à l'estimation des émissions de N₂O dans les conditions d'opération et l'environnement des bâtiments d'élevage; ainsi que l'analyse de faisabilité de la méthodologie. Les résultats ont démontré que la meilleure configuration des ÉFP est celle utilisant une plaque à orifice de 0,7 mm d'ouverture et une épaisseur de lit d'adsorbant de 20-50 mm, avec des adsorbants sphériques. L'adsorption du N₂O par la zéolithe 5A dans l'ÉFP variait en fonction de la concentration en N₂O provenant de la source, de la masse et de l'épaisseur du lit d'adsorbant. À l'échelle d'une ferme expérimentale, l'éFP a montré une bonne exactitude (88%) et précision (95%) dans un temps d'échantillonnage de 1,5 h en utilisant un nouveau prototype d'ÉFP. Cependant, à l'échelle commerciale l'éFP devra être optimisée notamment en améliorant la sélectivité du lit d'adsorbant, car un temps de percée d'environ 8 minutes a été observé dans deux bâtiments d'élevage animal.

Mots-clés: gaz à effet de serre; émissions d'oxyde nitreux; échantillonnage à flux passif; adsorption; élevage animal.

ABSTRACT

Livestock sector is a significant greenhouse gas (GHGs) emission source and it is projected to grow around the world by 70% by 2050. In 2014, it was estimated that 3.47 Gt CO₂-eq was released from this sector, being methane (CH₄) the gas with the highest contribution (43%), followed by nitrous oxide (N₂O) with a 21%. Currently, producers and scientists face challenges to estimate real GHG emissions from the livestock sector because most of the methodologies used are complex, expensive and present spatial and temporal variations among sources. This variability is not considered in the estimation of emission factors used to integrate local and global inventories.

Passive flux sampling is a technique successfully used to sample and estimate ammonia (NH₃) emissions from agricultural sources. This technique encompasses low operational and capital investment requirements to quantify gas emissions. However, it has not been evaluated to estimate GHGs. In this context, the objective of this thesis was the study of parameters determining the performance of passive flux sampling for the estimation of N₂O from livestock buildings. The study included: the design and evaluation of passive flux samplers (PFS) based on adsorption, the evaluation of adsorption and desorption behaviour of adsorbents used as collector medium, the validation of PFS in experimental and commercial farms and the analysis of the feasibility of the methodology. Results showed that the best configuration was a 0.7 mm orifice plate and an adsorbent bed thickness from 20 to 50 mm using spherical zeolites 5A particles. The mass of N₂O collected on the zeolite was a function of inlet N₂O concentration, the length of the adsorbent bed, and co-adsorption of other compounds. After collection of samples, the N₂O can be desorbed easily of the zeolite 5A at efficiency from 94 to 97%. The validation at the experimental and field level has shown that passive flow sampling is a potential technique to be used to estimate GHG emissions. However, it is suggested to increase the selectivity of the adsorbent bed in order to adequately estimate GHG emissions.

Keywords: greenhouse gases; nitrous oxide emissions; passive flux sampling; adsorption; livestock emission sources.

PUBLICATIONS ISSUES DES TRAVAUX DE CETTE THÈSE

REVUE DE LITTÉRATURE

Larios AD, Brar SK, Avalos-Ramírez A, Godbout S, Sandoval-Salas F, & Palacios JH (2016). *Challenges in the measurement of emissions of nitrous oxide and methane from livestock sector.* Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 15(2), 285-297.

ARTICLES SCIENTIFIQUES

Larios AD, Brar SK, Avalos-Ramírez, A, Godbout S, Sandoval-Salas F, Palacios JH, Dubé P, Delgado B & Giroir-Fendler A (2017). *Parameters determining the use of zeolite 5A as collector medium in passive flux samplers to estimate N₂O emissions from livestock sources.* Environmental Science and Pollution Research, 24(13), 12136-12143.

Larios AD, Godbout S, Brar, SK, Palacios JH, Zegan D, Avalos-Ramírez, A & Sandoval-Salas F (2017). *Development of passive flux samplers based on adsorption to estimate greenhouse gas emissions from agricultural sources.* Biosystems Engineering, 169, 165-174.

Larios AD, Godbout S, Brar, SK, Palacios JH, Zegan D, Avalos-Ramírez, A & Sandoval-Salas F (2017). *Performance of Passive Flux Sampling for the Estimation of N₂O emitted From Livestock Buildings,* Environ Science Technology (submitted: ID es-2018-01415h).

CONFÉRENCES

Larios AD, Godbout S, Palacios JH, Zegan D, Alvarado A, Predicala B, Brar SK, Avalos-Ramírez A & Sandoval-Salas F. *Advances in the development of passive flux sampling to estimate N₂O emissions from livestock buildings.* EmiLi 2017, Emissions of Gas and Dust from Livestock, Le Grand Large - Saint-Malo Convention Center – France, 21-24 May 2017.

Larios AD, Godbout S, Palacios JH, Zegan D , Brar SK, Avalos-Ramírez A & Sandoval-Salas F. *Development of passive flux samplers as a technology for the estimation of N₂O emission from livestock buildings: commercial scale evaluation,* CSBE, The Canadian Society for Bioengineering, Winnipeg, Canada, 6-10 August 2017.

AUTRES ARTICLES (HORS DE LA THÈSE)

Pachapur VL, **Larios AD**, Cledon M, Brar SK, Verma M &Surampalli RY (2016). *Behavior and characterization of titanium dioxide and silver nanoparticles in soils*. Science of the Total Environment, 563, 933-943.

Sandoval F, **Larios AD** &Padilla E (2016). Toxicidad y alergenicidad de tortas de higuerilla y sus métodos de evaluación. Chapter 6 in: Sandoval, F. and Avalos, A, (Eds). ITSPE. Mexico. ISBN-13: 978-607-437-378-3

Larios AD, Pulicharla R, Brar SK & Cledón M (2017) *Filter feeders increase sedimentation of titanium dioxide: The case of zebra mussels*. Sci. Total Environ, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.150>.

Das RK, Pachapur VL, Lonappan L, Naghdi M, Pulicharla R, Maiti S, Cledon M, **Larios AD**, Sarma SJ & Brar SK (2017) *Biological synthesis of metallic nanoparticles: plants, animals and microbial aspects*. Nanotechnology for Environmental Engineering 2(1):18.

Larios AD, Chebana F, Godbout S, Brar SK, Valera F, Palacios JH, Avalos-Ramirez A, Sandoval-Salas F, Larouche JP, Medina-Hernández D & Potvin L (2017) *Analysis of atmospheric ammonia concentration from four sites in Quebec City region over 2010–2013*. Atmospheric Pollution Research, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.11.001>.

Larios AD, Pachapur VL, Alvarez B, Kuknur P, Palacios JH, Shivanand P, Avalos-Ramirez A, Godbout S, Sandoval-Salas F, Osorio CS, Brar SK, Krishnamoorthy H, & Zhang, TC (2017). *Current Status of Resources/Energy Recovery from Wastewater and Environmental Management*. Chapter 5.7 Handbook of Environmental Engineering, McGraw-Hill Education, United States (Accepted).

Osorio CS, Méndez-Carreto C, Gómez-Falcón N, Sandoval-Salas F, and **Larios AD**, (2017). Technological Development in Industrial Wastewater Management. Chapter 5.2- Handbook of Environmental Engineering, McGraw-Hill Education, United States (Accepted).

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICATIONS ISSUES DES TRAVAUX DE CETTE THÈSE	v
CONFÉRENCES	v
AUTRES ARTICLES (HORS DE LA THÈSE)	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES ÉQUATIONS	xvi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xvii
PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE	1
CHAPITRE 1. INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	4
2.1 ÉMISSIONS DE GAZ À EFFET DE SERRE	4
2.1.1 Le portée des gaz à effet de serre	4
2.1.2 Émissions de GES du secteur agricole	6
2.2 Techniques pour estimer les émissions de GES	7
2.2.1 Techniques de mesure directe	7
2.2.2 Techniques d'échantillonnage	9
2.3 Échantillonnage à flux passif	10
CHAPITRE 3 PROBLÉMATIQUE, HYPOTHÈSE, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ	15
3.1 PROBLÉMATIQUE	15
3.2 HYPOTHÈSES	16
3.3 OBJECTIFS	17

3.4 ORIGINALITÉ.....	18
CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE	19
4.1 Évaluation des conditions opératoires de l'adsorption et de la désorption.....	19
4.1.1 Adsorption	19
4.1.2 Désorption	20
4.2 Développement d'un nouveau prototype d'échantillonneur à flux passif	21
4.3 Évaluation de l'aérodynamique des prototypes d'ÉFP	23
4.3.1 Effet de la taille de l'adsorbant	23
4.3.2 Effet de l'épaisseur du lit, du diamètre de la plaque à orifice, et du débit d'air sur l'aérodynamique des ÉFP	24
4.3.3 Validation de la technique d'ÉFP dans les conditions d'opération des bâtiments d'élevage (à petite, moyenne et grande échelle).....	25
CHAPITRE 5 SOMMAIRE DES DIFFÉRENTS VOLETS DE RECHERCHE	28
5.1 Effet des paramètres d'opération sur l'adsorption du N ₂ O sur la zéolithe 5A.....	28
5.2 Optimisation de l'efficacité de désorption du N ₂ O adsorbé sur la zéolithe 5A.....	29
5.3 Performance aérodynamique des ÉsFP	30
5.3.1 Effet de la taille de l'adsorbant	30
5.3.2 Effet du diamètre de la plaque à orifice et de l'épaisseur du lit adsorbant	31
5.4 Développement d'un nouveau prototype d'ÉFP servant à échantillonner les GES des bâtiments d'élevage.....	33
5.5 Développement et validation d'une méthodologie d'ÉFP pour estimer les émissions de N ₂ O	35
5.5.1 Faisabilité d'échantillonnage à flux passif pour l'estimation des émissions de N ₂ O ...	38
CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	41
6.1 CONCLUSIONS	41
6.1.1 Adsorption du N ₂ O dans la zéolithe 5A	41
6.1.2 Désorption thermique des échantillons de N ₂ O adsorbé sur la zéolithe 5A	41
6.1.3 Performance aérodynamique des ÉsFPs.....	41

6.1.4 Prototype d'ÉFP servant à échantillonner les GES	41
6.1.5 Méthodologie adaptée pour estimer les émissions de GES en utilisant l'éFP	42
6.2 PERSPECTIVES.....	43
CHAPITRE 7 BIBLIOGRAPHIE	44
DEUXIÈME PARTIE : PUBLICATIONS DES TRAVAUX DE CETTE THÈSE	48
CHAPITRE 8 PARAMETERS DETERMINING THE USE OF ZEOLITE 5A AS COLLECTOR MEDIUM IN PASSIVE FLUX SAMPLERS TO ESTIMATE N ₂ O EMISSIONS FROM LIVESTOCK SOURCES	48
8.1 Résumé	49
8.2 Abstract	50
8.3 Introduction.....	51
8.4 Materials and methods	53
8.4.1 Passive flux sampler and adsorbent material	53
8.4.2 Adsorption tests	54
8.4.3 Estimation of the mass of N ₂ O collected on zeolite 5A in the breakthrough point.....	54
8.4.4 Performance of zeolite 5A in PFS exposed to lower N ₂ O concentrations in a laboratory farm	55
8.4.5 Gas chromatography analysis.....	56
8.4.6 Statistical analysis	56
8.5 Results and discussion	57
8.5.1 Characterization of zeolite 5A and mass of N ₂ O collected on zeolite 5A (in the breakthrough point) as a function of gas flow rate and adsorbent mass.....	57
8.5.2 Mass of N ₂ O collected on zeolite 5A (in the breakthrough point) as a function of concentration in the inlet gas	59
8.5.3 Performance of zeolite 5A in PFS exposed at lower N ₂ O concentrations in a farm laboratory	61
8.6 Conclusions	63
8.7 Acknowledgements	63

8.8 References	64
CHAPITRE 9 DEVELOPMENT OF PASSIVE FLUX SAMPLERS BASED ON ADSORPTION TO ESTIMATE GREENHOUSE GAS EMISSIONS FROM AGRICULTURAL SOURCES	66
9.1 Résumé	67
9.2 Abstract	68
9.3 Introduction.....	70
9.4 Materials and Methods	71
9.4.1 Adsorbent material.....	71
9.4.2. Theoretical evaluation of pressure drop in PFS.....	71
9.4.3 Aerodynamic evaluation of a PFS.....	72
9.4.4 Development and evaluation of a new PFS prototype design	74
9.4.5 Statistical analysis	75
9.6 Results and Discussion	75
9.6.1 Effect of particle size on the pressure drop of the air flowing through the adsorbent bed	75
9.6.2 Aerodynamic performance of PFSs	76
9.6.3 Effect of the orifice plate bore diameter on the performance of PFSs.....	79
9.6.4 Effect of the adsorbent bed thickness on the performance of PFSs	79
9.6.5 Development and evaluation of a PFS prototype	81
9.7 Conclusions.....	83
9.8 Acknowledgements	84
9.9 References	84
CHAPITRE 10 PERFORMANCE OF PASSIVE FLUX SAMPLING FOR THE ESTIMATION OF N₂O EMITTED FROM LIVESTOCK BUILDINGS.....	86
10.1 Résumé	87
10.2 Abstract	88
10.3 Introduction.....	89
10.4 Materials and methods	90

10.4.1 Passive flux sampler and adsorbent materials	90
10.4.2 Evaluation of passive flux sampling in two commercial farms	90
10.4.3 Thermal desorption of gas collected on zeolite 5A	92
10.4.4 Gas chromatography analysis.....	93
10.4.5 Statistical analysis.....	93
10.5 Results and discussion	93
10.5.1 Evaluation of passive flux sampling in two farms of Quebec City region	93
10.5.2 Variables affecting the mass of N ₂ O adsorbed on zeolite 5A in PFSs	97
10.5.3 Comparison of PFs versus active sampling and other techniques used for the estimation of N ₂ O emissions.....	101
10.6 Acknowledgments	105
10.7 References	105
TROISIÈME PARTIE :.....	107
CHAPITRE 11 ANNEXES	107

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1. Les émissions de GES par secteur économique (IPCC, 2006).....	5
Figure 2.2. Émissions de GES du secteur agricole dans le monde (FAOSTAT, 2017).....	6
Figure 2.3. Schéma d'un échantillonneur à flux passif et un échantillonneur passif.....	11
Figure 4.1 Processus et paramètres évalues dans l'adsorption du N ₂ O par la zéolithe 5A.	19
Figure 4.2 Processus de désorption thermique du N ₂ O adsorbé sur la zéolithe 5A.	20
Figure 4.3 Configurations de trois prototypes d'ÉFP.....	22
Figure 4.4 Évaluation de la vitesse et de la différence de pression dans un tunnel de vent.	24
Figure 4.5 Évaluation de la perte de pression en fonction du débit de l'air (test en ligne).	25
Figure 4.6 Schéma du montage expérimental de l'échantillonnage à flux passif.	26
Figure 4.7 Montage expérimental d'une campagne d'échantillonnage dans une ferme québécoise.....	26
Figure 5.1 Analyse de la surface de réponse de l'efficacité de désorption de N ₂ O adsorbé sur la zéolithe 5A.	30
Figure 5.2 Nouvel ÉFP développé pour l'estimation d'émissions de GES des bâtiments d'élevage.....	34
Figure 5.3 Méthodologie d'ÉFP développée pour l'estimation des émissions de N ₂ O.	36
Figure 5.4 Débit massique du N ₂ O estimé par l'échantillonnage à flux passif et par la méthode de détection directe (méthode de référence).	37
Figure 5.5 Estimation du débit massique émis de trois différentes fermes expérimentales en utilisant l'ÉFP et une méthode de référence.....	39
Figure 8.1 Passive flux samples configurations.	53
Figure 8.2 Breakthrough curve of zeolite 5A to collect N ₂ O at two gas flow rates ([N ₂ O] at 2 ppm _v , 4 g of adsorbent and length column of 1.9 cm).....	58
Figure 8.3 Breakthrough curve of zeolite 5A to collect N ₂ O at two gas flow rates ([N ₂ O] at 2 ppm _v , 13.6 g of adsorbent and length column of 10.9 cm).....	59
Figure 8.4 Breakthrough curve of zeolite 5A to collect N ₂ O at two [N ₂ O] (130 ml-min ⁻¹ , 13.6 g of adsorbent and length column of 10.9 cm).....	60
Figure 8.5 Estimation of N ₂ O mass flow emissions by using passive flux sampling.	63
Figure 9.1 Diagram of the PFS prototype.	74
Figure 9.2 Prototype PFS based on adsorption for the estimation of GHG emissions (S= caps; A= cartridge connectors; 1, 2, 3 = cartridge to adsorbents; OP=orifice plate).	75
Figure 9.3 Pressure drop (ΔP) in the PFS as a function of the air flow rate and the orifice plate bore diameter.	77

Figure 9.4 Relationship between V_{ex} and Q_{in} through the PFS as a function of the orifice plate diameter.....	78
Figure 9.5 Relationship between Q_{in} and the $\sqrt{\Delta P}$ in the PFS as a function of the adsorbent bed thickness.....	80
Figure 9.6 Internal-external air velocity ratio and Q_{in} in PFS prototype packed with silica gel and zeolite 5A.....	82
Figure 9.7 Research facility where the prototype PFS were evaluated at experimental scale (Iarda- Deschambault, QC, Canada).....	83
Figure 10.1 Passive flux sampling technique adapted for the estimation of N_2O emissions.....	92
Figure 10.2 Mass of N_2O adsorbed in PFSs during samplings carried out in farm 1(F1=fan 1 F2=fan 2).....	94
Figure 10.3 Mass of N_2O adsorbed in PFSs during samplings carried out in farm 2(F1=fan 1 F2=fan 2).....	95
Figure 10.4 Adsorption rate of the mass of N_2O adsorbed in PFS (on zeolite 5A).	97
Figure 10.5 Variations of conditions of air emitted from farm 1 and farm 2.	100
Figure 10.6 Comparison of PFS versus active sampling for the estimation of mass flow of N_2O emitted from three experimental farms.	102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Techniques disponibles pour l'estimation des GES du secteur d'élevage.....	10
Tableau 2.2 Capacité d'adsorption du N ₂ O sur zéolithe 5A par rapport aux autres adsorbants.	14
Tableau 4.1 Valeurs utilisées pour calculer la perte de pression de l'air dans l'ÉFP.....	23
Tableau 5.1 Masse de N ₂ O adsorbée sur la zéolithe 5A et sur le gel de silice dans différentes conditions d'adsorption.....	29
Tableau 5.2 Analyse de la perte de pression de l'air à travers d'un lit de zéolithe 5A en forme sphérique et en poudre.....	31
Tableau 5.3 Effet du diamètre de la plaque à orifice et de l'épaisseur du lit adsorbant dans la performance aérodynamique des ÉsFP.	32
Tableau 5.4 Comparaison de trois prototypes d'ÉFP conçus pour l'échantillonnage des GES.	34
Tableau 5.5 Résultats statistiques de la variation entre l'éFP et une méthode de référence.....	39
Table 8.1 Characterization of zeolite 5A.....	57
Table 8.2 Mass of N ₂ O collected on zeolite 5A estimated in the breakthrough point (C/C ₀ =0.05).	60
Table 8.3 Statistical analysis to estimate the linear relation between evaluated parameters and the mass of N ₂ O collected on zeolite 5A.....	61
Table 8.4 Mass of N ₂ O collected on PFS exposed at lower N ₂ O concentrations in a farm laboratory.....	62
Table 9.1 Conditions used to evaluate ΔP through the PFS with the Ergun equation.	72
Table 9.2 Adsorbent form effect on the pressure drop of the air flow passing through a passive flux sampler.....	76
Table 9.3 Parameters related to the aerodynamic behavior in PFS.	78
Table 9.4 Regression analysis from the evaluation of internal-external velocity ratio as a function of the orifice plate diameter.	79
Table 9.5 Regression analysis from the evaluation of the effect of the adsorbent bed thickness on the internal-external velocity ratio.	81
Table 10.1 Linear regression analysis of the mass of N ₂ O adsorbed as a function of sampling time.	96
Table 10.2 Multiple linear regression analysis of the mass of N ₂ O adsorbed on zeolite 5A in PFS.	99
Table 10.3 ANOVA of the variations of sampling conditions.	99
Table 10.4 Statistical analysis from the comparison of PFs versus active sampling.	102
Table 10.5 Comparison of PFs versus other techniques used for the estimation of N ₂ O emissions from livestock buildings.	103

Tableau 11.1 Masse de N ₂ O adsorbée sur la zéolithe 5A.....	107
Tableau 11.2 Essais réalisés selon un plan de Box-Behnken (désorption du N ₂ O adsorbé sur la zéolite 5A).	110
Tableau 11.3 Effet du diamètre de la plaque à orifice.....	111
Tableau 11.4 Effet de l'épaisseur du lit adsorbant (ÉFP avec un diamètre de 0,7mm).	112
Tableau 11.5 Comparaison de trois prototypes d'ÉFP (avec un diamètre de 0,7mm).....	113
Tableau 11.6 Validation de l'éFP dans le BABE-IRDA, Québec (QC).....	114
Tableau 11.7 Comparaison de l'éFP par rapport à l'échantillonnage actif.....	115
Tableau 11.8 Évaluation de l'éFP dans deux fermes québécoises.	116
Tableau 11.9 Conditionnes de l'émission pendant l'échantillonnage (fermes québécoises). ...	119
Tableau 11.10 Concentration de gaz dans la ferme expérimentale 1 (BABE).....	122
Tableau 11.11 Concentration de gaz dans la ferme expérimentale 2 (CRSAD).....	123
Tableau 11.12 Concentration de gaz dans la ferme expérimentale 3 (Saskatoon).	124
Tableau 11.13 Concentration de gaz dans la ferme québécoise 1.	125
Tableau 11.14 Concentration de gaz dans la ferme québécoise 2.	130
Tableau 11.15 Coûts estimés pour la méthode de référence (unité mobile).	136
Tableau 11.16 Comparaison des coûts (étude préliminaire) entre l'échantillonnage à flux passif et la méthode de référence (unité mobile).	140

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation (1).....	11
Équation (2).....	11
Équation (3).....	12
Équation (4).....	12
Équation (5).....	12
Équation (6).....	12
Équation (7).....	23
Équation (8).....	27
Équation (9).....	55
Équation (10).....	56
Équation (11).....	71
Équation (12).....	73
Équation (13).....	73
Équation (14).....	73
Équation (15).....	73
Équation (16).....	73
Équation (17).....	80
Équation (18).....	91
Équation (19).....	91

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Abréviation	Description
EVA	Acétate de vinyle éthylique
Å	Angström
PVC	Chlorure de polyvinyle
ΔP_D	Chute de pression en aval de l'échantillonneur à flux passif (Pa)
C	Coefficient de décharge dépendant du nombre de Reynolds
C_D	Coefficient de traînée
C_o	Constante de la plaque à orifice
CCNUCC	Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques
Q_{in}	Débit d'air à travers l'échantillonneur à flux passif
°C	Degrés centigrades
°K	Degrés Kelvin
ρ	Densité de l'air (kg m^{-3})
d	Diamètre de la plaque à orifice (mm)
D _p	Diamètre des particules
D	Diamètre du tube (mm)
E_{gaz}	Débit massique du gaz ciblé de la source d'émission (g h^{-1})
ÉFP	Échantillonneur à flux passif
ÉsFP	Échantillonneurs à flux passif
ÉP	Échantillonneurs passifs
éFP	Échantillonnage à flux passif
L	Épaisseur du lit adsorbant (mm)
Y	Facteur d'expansion
F	Flux de masse du gaz à travers l'ÉFP ($\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
F_D	Force de friction sur l'échantillonneur à flux passif (N)
GES (GHG)	Gaz à effet de serre (Greenhouse gases)
gaz-F	Gaz fluorés
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
m	Masse du gaz ciblé collecté dans l'échantillonneur à flux passif (g)
ΔP	Perte de pression (Pa)
ΔP_o	Perte de pression à travers la plaque à orifice (Pa)
ϵ	Porosité du lit d'adsorbant
pH	Potentiel d'hydrogène
K	Rapport de vitesse interne - externe ou constante de proportionnalité de l'échantillonneur
β	Ratio (d/D)
r	Rayon de l'orifice interne (m)
A_p	Surface de la plaque à orifice (m^2)
Δt	Temps d'échantillonnage (s)
A	Surface d'émission
μ	Viscosité dynamique du fluide ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
v_o	Vitesse de l'air dans la plaque à orifice ou vitesse interne (m s^{-1})
V_{ex}	Vitesse externe (m s^{-1})
V_s	Vitesse superficielle ou vitesse dans le tube vide (m.s^{-1})

PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE

CHAPITRE 1. INTRODUCTION

Les concentrations des GES dans l'atmosphère avant l'âge industriel étaient relativement faibles et constantes. Toutefois, au cours des 150 dernières années, les activités humaines ont généré une augmentation importante de la concentration des GES. En 2011, les émissions totales de GES dans le monde étaient de 49000 mégatonnes en équivalent de CO₂. Les émissions totales de GES étaient constituées à 82% de CO₂, 11% de CH₄, 6% de N₂O et à 2% de gaz fluorés. Bien que les émissions en CO₂ dominent en pourcentage, le CH₄ et le N₂O ont davantage d'impact par unité de poids que le CO₂, car ils peuvent retenir plus de chaleur dans l'atmosphère, et une fois émis, rester dans l'atmosphère pendant des périodes plus ou moins longues par rapport au CO₂ (IPCC, 2006).

L'agriculture est le principal responsable des émissions de CH₄ et de N₂O dans l'atmosphère. Ces gaz proviennent principalement de l'utilisation d'engrais (38%), de la fermentation entérique (32%), de la combustion de biomasse (12%), de la culture du riz paddy (11%) et de la gestion du fumier (7%) (Muller *et al.*, 2011, IPCC, 2014). La fermentation entérique produit des émissions de CH₄ en tant que sous-produit du processus de digestion des ruminants. La quantité de CH₄ produite par cette source est déterminée par différents facteurs, tels que le système digestif de l'animal, l'alimentation et les pratiques de gestion. D'autre part, la gestion du fumier produit à la fois des émissions de CH₄ et de N₂O. Le CH₄ est produit lorsque le fumier se retrouve en conditions anaérobiques. Le type d'installation de traitement ou d'entreposage, les conditions environnementales et la composition du fumier font varier la quantité d'émissions de CH₄. Le N₂O est émis au cours des réactions de nitrification et de dénitrification de l'azote contenu dans les fumiers et les urines (EPA, 2013).

Les systèmes de production animale varient considérablement d'un endroit à l'autre au monde selon les cultures, ainsi que les conditions socio-économiques et environnementales. Dans les bâtiments d'élevage, la concentration de gaz émis n'est pas constante au cours de la journée ou de la saison. Le niveau d'émission de polluants est le plus élevé quand les animaux sont actifs, particulièrement quand ils reçoivent leur nourriture (Larios *et al.*, 2016). C'est pourquoi l'estimation des émissions globales de GES de la production animale présente des incertitudes importantes. Ces incertitudes peuvent aller de 30 à 100% en raison d'un manque de correspondance entre les facteurs d'émissions disponibles et une source d'émission particulière

(IPCC, 2006, Francesco *et al.*, 2015). En effet, les valeurs disponibles sont basées sur un échantillonnage de très petite taille, et ceci à cause du coût parfois élevé que cela implique.

Le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) ainsi que les institutions gouvernementales nationales encouragent les pays à élaborer des stratégies pour effectuer la mesure des GES et définir des facteurs d'émissions plus spécifiques (IPCC, 2006, Francesco *et al.*, 2015). Cependant, il a été rapporté dans la littérature que la mesure des émissions de GES sur le terrain fait face à des défis liés à l'exactitude, à la mesure en continu, et à la mise en œuvre de méthodes simples et moins coûteuses adaptées au secteur agricole (Tubiello *et al.*, 2014, Larios *et al.*, 2016, FAO, 2017).

Les techniques utilisées pour la mesure des GES dépendent du type de source d'émission et de ses caractéristiques propres. Dans le cas des bâtiments d'élevage, les techniques les plus utilisées sont les techniques micrométéorologiques, les gaz traceurs, ou la mesure directe de la concentration des GES et du débit d'air sur le terrain (Wu *et al.*, 2012, Zhu *et al.*, 2014). Quand l'utilisation de ces techniques n'est pas possible, des échantillons d'air sont collectés pour être analysés plus tard au laboratoire. Cependant, pour mesurer les variations diurnes et saisonnières afin d'atteindre une estimation plus précise des émissions de gaz, une mesure en continu ou un échantillonnage des gaz sur une plus longue durée ont été suggérés (Zhu *et al.*, 2014, Barton *et al.*, 2015).

L'échantillonnage à flux passif est une technique utilisée pour recueillir des échantillons de gaz tel que l'ammoniac (NH_3) provenant des sols, de la gestion du fumier et des bâtiments agricoles (Leuning *et al.*, 1985, Schjoerring *et al.*, 1992, Mosquera *et al.*, 2003, Scholtens *et al.*, 2003). Il a été établi que cette technique est appropriée pour la collecte et l'estimation des émissions de gaz, car elle nécessite peu de manipulation et d'équipement et n'engendre qu'un faible coût, ce qui permet d'augmenter le nombre de mesures de façon rentable. Bien que cette technique puisse être appropriée pour l'estimation des émissions provenant du secteur de l'élevage, le développement de cette technique est encore très limité. Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse de doctorat a été l'adaptation et l'étude de la performance d'échantillonnage à flux passif pour estimer les émissions du N_2O dans les bâtiments d'élevage animal. Ce document est présenté en cinq volets:

1. La conception et l'évaluation d'échantillonneurs à flux passif (ÉFP) basée sur l'adsorption;
2. L'évaluation aérodynamique des prototypes;
3. L'évaluation des paramètres d'opération sur l'adsorption du N₂O par la zéolithe 5A et gel de silice;
4. La conception et la validation d'une méthodologie d'échantillonnage à flux passif (éFP) applicable dans les conditions d'opération des bâtiments d'élevage (petite, moyenne et grande échelle);
5. L'analyse de la faisabilité de l'éFP pour estimer les émissions de GES provenant des bâtiments d'élevage.

La thèse comprend onze chapitres regroupés en trois parties. **La première partie** présente la thèse dans son ensemble en intégrant les six premiers chapitres : le premier chapitre étant l'introduction, le deuxième présente la revue de littérature générale afin d'introduire le chapitre 3 qui présente la problématique, l'hypothèse, les objectifs ainsi que la contribution de ce travail à la recherche scientifique. Le chapitre 4 regroupe les éléments de la méthodologie, alors que les chapitres 5 et 6 présentent le sommaire des différents volets de recherche effectués lors de cette étude, ainsi que les conclusions et perspectives pour l'avenir.

La deuxième partie inclut les chapitres 8 à 10, lesquels intègrent les trois publications issues des travaux de cette thèse. Le chapitre 8 (premier article publié) décrit les paramètres déterminant l'utilisation de zéolithe 5A comme milieu collecteur dans les ÉFP pour estimer les émissions N₂O. Le chapitre 9 (le deuxième article publié) présente les critères de développement des ÉFP pour l'estimation des émissions de GES. Le chapitre 10 (troisième article, lequel a été soumis) présente l'évaluation et les perspectives de l'éFP pour estimer des émissions de N₂O provenant des bâtiments d'élevage.

Finalement, **la troisième partie** de la thèse présente le chapitre 11 qui comprend les annexes (base de données) lesquels complètent cette étude.

CHAPITRE 2

REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 ÉMISSIONS DE GAZ À EFFET DE SERRE

2.1.1 Le portée des gaz à effet de serre

Les gaz à effet de serre sont des molécules qui captent les rayons infrarouges dans l'atmosphère et les transmettent sous forme de chaleur à la surface de la Terre, c'est ce qui régit la température moyenne des océans et de l'air. Le potentiel de réchauffement global (PRG) est l'énergie totale que les gaz prennent sur une période de 100 ans. Le PRG des GES est en équivalence du nombre de fois du PRG du CO₂. Pour exemple, le PRG du CH₄ et du N₂O est 25 et 298 respectivement indiquant que l'effet de ces gaz est significativement plus élevé par rapport au CO₂ (Foster *et al.*, 2007).

Avant l'âge industriel, la concentration des divers GES dans l'atmosphère était relativement faible et constante. Toutefois, les activités humaines liées à l'industrialisation ont générée une augmentation importante de la concentration de GES au cours des 150 dernières années (IPCC, 2018). La période de 30 ans qui va de 1983 à 2012 est probablement la plus chaude enregistrée dans l'hémisphère nord depuis 1400 ans, à raison d'une augmentation de 0,65 à 1,06 °C de la température de surface en combinant les terres émergées et les océans (IPCC, 2006). Afin de rendre compte des niveaux d'émissions et de la contribution pour chacune des sources d'émission, la mesure des GES est requise à l'échelle locale, régionale et nationale.

Le CO₂ est le GES le plus émis dans l'atmosphère. Ce gaz a contribué à 81,7% du total des émissions de GES avec une quantité d'environ 40000 Mt CO₂ par an. Les sources d'émission de ce gaz sont les automobiles, la respiration hétérotrophe, la combustion de carburants fossiles, la décomposition organique des déchets solides, de la biomasse forestière, et des produits de réactions chimiques industrielles. Le CH₄ pour sa part, contribue aux émissions de GES avec 5340 Mt en équivalent de CO₂ par année, ce qui correspond à 10,9% du total des émissions de GES. Il est émis principalement dans les étapes de production et de transport du charbon, du gaz naturel et des produits pétroliers. D'autres sources d'émissions importantes du CH₄ sont celles liées aux pratiques agricoles et à la dégradation anaérobique des déchets organiques dans les sites d'enfouissement municipaux. Dans le cas du N₂O, les émissions annuelles sont de l'ordre de 2 750 Mt en équivalent de CO₂ par année, correspondant à 5,6% des émissions totales de GES. Les activités agricoles sont la principale source d'émission de N₂O. Les autres sources sont la production d'acide adipique et d'acide nitrique, la combustion de carburants fossiles et les déchets municipaux. La **Figure 2.1** montre le pourcentage global des

émissions de GES produites par les principales sources d'émission dans le monde. Comme on peut voir, la production d'électricité est responsable de la plus grande partie des émissions globales de GES (35%) suivi par les émissions du transport (22%) et celles des activités industrielles (20%).

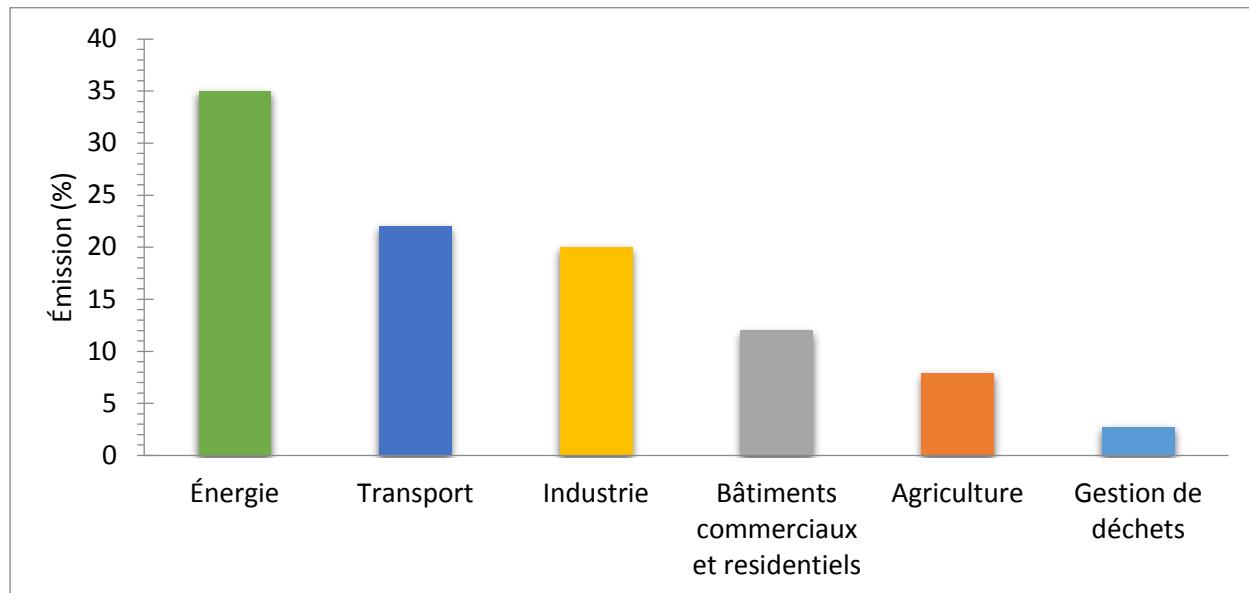


Figure 2.1. Les émissions de GES par secteur économique (IPCC, 2006).

Au Canada, le portrait des émissions de GES au Canada est similaire à celui de la majorité des pays industrialisés. En 2015, les émissions de GES au Canada ont été estimées à environ 722 Mt en équivalent de CO₂. Ce chiffre représente une augmentation de 18% par rapport aux émissions de 1990. Cette augmentation des GES est principalement due aux émissions provenant de l'exploitation pétrolière et gazière (26% des émissions totales), suivie de près par les GES produits dans le secteur des transports (24 %). Les autres sources d'émission qui sont en plus faible quantité sont les bâtiments, l'électricité, l'industrie lourde, et l'agriculture (AAFC, 2017).

2.1.2 Émissions de GES du secteur agricole

Bien que les valeurs des émissions changent entre régions, le secteur agricole verse entre 7 et 10% des émissions totales de GES. La **Figure 2.2** représente l'évolution des émissions globales de GES de ce secteur (FAOSTAT, 2017). Elle montre que les émissions globales de ce secteur ont progressivement augmenté pour atteindre 5,3 Gt en équivalent de CO₂ en 2014. Cette croissance progressive et rapide est attribuée à l'augmentation de la population mondiale et des changements dans les habitudes de consommation (FAO, 2017).

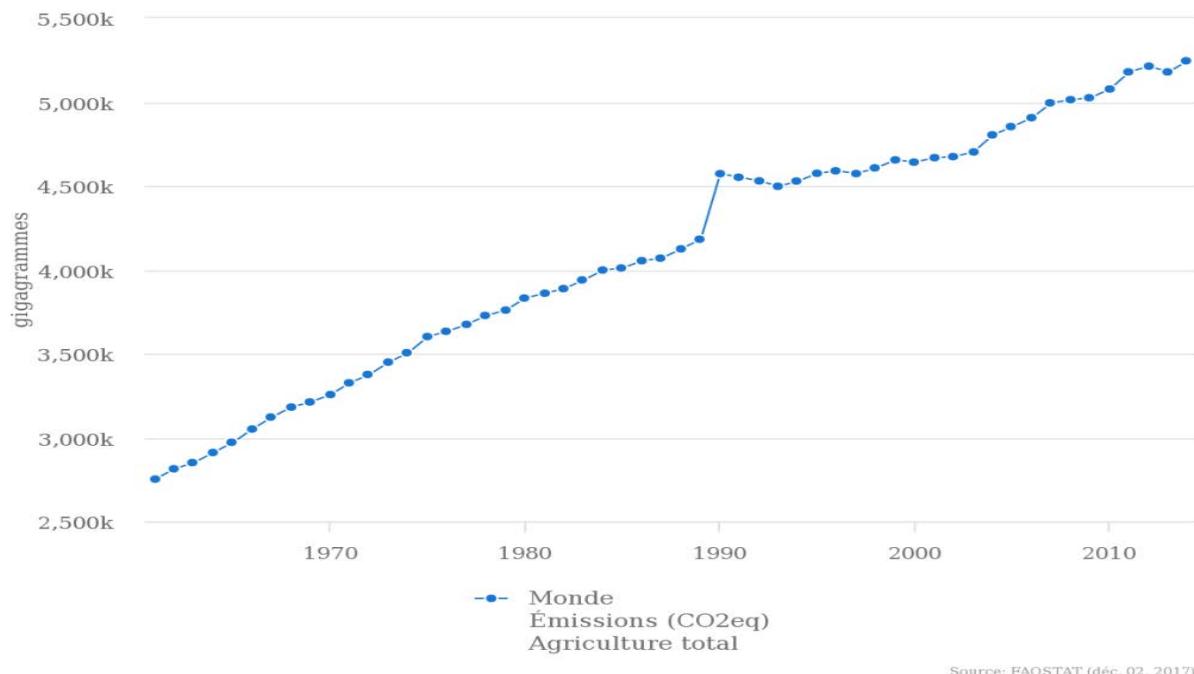


Figure 2.2. Émissions de GES du secteur agricole dans le monde (FAOSTAT, 2017).

Le secteur de l'élevage est la principale source d'émission de GES de l'agriculture. En 2014, ce secteur a contribué à 66% des émissions totales agricoles (3,5 Gt en équivalent de CO₂). Le bétail non laitier contribue à 41% des émissions totales de GES du secteur de l'élevage, suivi par la production de produits laitiers (20%), de buffles (9%), de moutons et de chèvres (6,5%). D'autres espèces de non-ruminants, comme les porcs et la volaille contribuent respectivement à 9 et 8%. Dans ce secteur, les émissions de GES sont constituées principalement de CH₄ et de N₂O. Le CO₂ est aussi émis au cours des processus de respiration animale et de dégradation aérobie des matières organiques. Toutefois, le CO₂ dégagé lors de ces processus biologiques n'est pas quantifié dans les émissions du secteur, car il est recyclé naturellement par les végétaux. Les émissions de CO₂ liées aux activités de transport ou de la consommation

énergétique du lieu d'élevage ne sont pas quantifiées comme émissions directes, puisqu'elles sont produites indirectement dans ce secteur (EPA, 2013, Tubiello *et al.*, 2014, Francesco *et al.*, 2015). Pour ces raisons, le CH₄ et le N₂O sont les principaux GES d'intérêt à mesurer dans le secteur de l'élevage afin d'évaluer sa contribution dans les émissions globales de GES et suggérer des stratégies pour leur atténuation.

Mesurer les GES qui proviennent de sources agricoles et d'élevage représente un défi particulier, et ceci est surtout lié au fait qu'il se retrouve une grande variété de modèles de production, et ce d'un pays à l'autre. Les GES dans ce secteur sont estimés suivant un nombre limité de facteurs d'émissions, ce qui rend la compilation des inventaires de GES peu représentative du secteur (IPCC, 2006). Pour obtenir des inventaires plus représentatifs et diminuer l'incertitude dans l'estimation des GES, les facteurs d'émissions doivent être plus spécifiques selon le modèle de production et les conditions météorologiques (FAO, 2017, Broucek, 2018). Aussi, en raison de la grande variabilité temporelle et spatiale des émissions de GES, il est nécessaire d'avoir une mesure en continu des GES sur un plus grand nombre de sources d'émission, et ce dans différentes conditions de production. Cependant, la plupart des méthodologies disponibles pour la mesure des émissions de GES dans ce secteur sont complexes et coûteuses (IPCC, 2006, Ogink *et al.*, 2013, Hassouna & Eglin, 2015, Larios *et al.*, 2016, Alemu *et al.*, 2017).

2.2 Techniques pour estimer les émissions de GES

2.2.1 Techniques de mesure directe

1) La méthode de traçage : Cette technique permet d'estimer le flux d'émission des GES en utilisant un gaz traceur (p.ex. le CO₂ ou le SF₆). À l'aide de ventilateurs, l'air du bâtiment circule dans un cylindre dans lequel est injecté une quantité connue de gaz traceur, lequel emprunte le même chemin et se diffuse de la même manière que les émissions des gaz que l'on veut mesurer. La concentration du gaz traceur est mesurée à la sortie du bâtiment, et en connaissant la quantité de gaz injectée, ainsi que le temps requis pour quitter le bâtiment, on peut ainsi estimer sa vitesse. Autrement dit, le flux d'émission du bâtiment est déterminé par la cinétique du gaz traceur dans le bâtiment, lequel dépend du taux de renouvellement de l'air (Ogink *et al.*, 2013, Hassouna & Eglin, 2015). Le gaz traceur doit être parfaitement distribué dans l'air ambiant afin d'obtenir une mesure précise, avec une exactitude de 80 à 95%. Bien que cette technique soit considérée comme une méthode de référence pour l'estimation des

émissions de gaz, elle demeure limitée puisqu'elle ne peut pas être utilisée en continu au cours de la journée.

- 2) Les techniques micrométéorologiques : Les émissions sont calculées en mesurant d'abord la concentration, horizontalement ou verticalement, en plus des conditions météorologiques de l'air (la vitesse, la température, l'humidité, le rayonnement solaire net) autour du bâtiment. Pour mesurer la concentration des gaz, ces techniques se servent habituellement de détecteurs utilisant la spectroscopie laser ou infrarouge. Ces techniques comprennent différentes catégories, pour exemple : la covariance *d'Eddy*, le flux horizontal intégré, la cartographie verticale des pannes radiales et l'analyse de la dispersion inverse (Rapson & Dacres, 2014, Laville *et al.*, 2015). Les différences entre les catégories sont liées au type d'analyseur utilisé pour déterminer les concentrations, ou à la méthode utilisée pour calculer le flux d'émission. La mesure des GES en utilisant les techniques micrométéorologiques donne parfois une surestimation de 10 à 27% par rapport à la technique des gaz traceurs (Grainger *et al.*, 2007). Mais la principale limitation de ces techniques concerne la difficulté à obtenir une mesure uniforme et homogène du flux d'air, puisque les conditions météorologiques changent considérablement dans le temps. Aussi, l'équipement requis est souvent coûteux (Bonifacio *et al.*, 2015).
- 3) Détection directe sur le terrain : Une unité mobile doit se rendre et se brancher au bâtiment d'élevage pour procéder à la mesure de la concentration des gaz, ainsi que le débit d'air (Godbout *et al.*, 2012). L'unité mobile est équipée avec un instrument qui permet de mesurer la concentration, par chromatographie en phase gazeuse ou par spectroscopie (infrarouge, photoacoustique ou laser). L'unité doit être équipée d'un système de pompage pour acheminer l'échantillon à l'instrument de mesure en utilisant des conduits isolés afin de maintenir l'échantillon au-dessus du point de rosée. Cette condition est nécessaire pour éviter la condensation et le piégeage de molécules d'intérêt dans l'eau (Ngwabie *et al.*, 2009). D'autre part, la vitesse d'échange d'air peut-être mesurée en utilisant des anémomètres. Un enregistreur de données est utilisé pour acquérir et archiver les mesures pendant la période d'analyse. La précision de cette technique dépend de la limite de détection et de la sensibilité de l'instrument utilisé pour mesurer la concentration des gaz, la précision de l'instrument ou du système pour mesurer le débit, la fréquence et le temps d'échantillonnage (Zhu *et al.*, 2014, Barton *et al.*, 2015). Dans les grands bâtiments, l'exactitude de cette technique diminue à cause des différences entre les ventilateurs et l'efficacité de ventilation (Khan *et al.*, 1997, Samer *et al.*, 2014). La principale limitation de cette technique est le coût et les ressources nécessaires pour l'installation et le fonctionnement de l'unité mobile sur le terrain.

2.2.2 Techniques d'échantillonnage

- 1) L'Échantillonnage actif: se réalise à l'aide d'une pompe servant à envoyer l'air dans un contenant (un tube, une bombonne ou un sac), ou sur un support de collecte comme un filtre (Laguë *et al.*, 2005, Zhang *et al.*, 2005, Sneath *et al.*, 2006, Amon *et al.*, 2007). Bien que cette technique permette d'obtenir une quantification fiable, certaines limitations peuvent entraîner une estimation erronée de la masse du gaz ciblé (Lodge Jr, 1988). Par exemple, un échantillon recueilli le matin n'est pas nécessairement représentatif de l'air ambiant du bâtiment à un autre moment de la journée. Une autre limitation est liée au délai entre la collecte et l'analyse en laboratoire puisqu'à l'intérieur du contenant, certaines molécules peuvent interagir entre elles pour former d'autres composés. De plus, la condensation d'eau qui peut avoir lieu durant le transport modifie aussi les concentrations initiales des gaz collectés. Comme avec l'échantillonnage en continu, la vitesse d'échange de l'air doit être mesurée pendant la période d'échantillonnage.
- 2) Échantillonnage passif: permet adsorber les gaz par diffusion sur une couche statique d'adsorbant ou par perméation à travers une membrane. Le gradient de concentration entre la concentration émise et la concentration sur l'adsorbant est la force motrice qui favorise la collecte de l'échantillon (le transport de masse) de façon passive (Carmichael *et al.*, 2003, Fondazone, 2006). Une caractéristique de cette technique c'est qu'elle permet l'accumulation de l'échantillon et sa récupération par désorption thermique dans le laboratoire le même jour ou jusqu'à quelques semaines après de l'échantillonnage. Cette caractéristique permet d'éviter les problèmes liés à la stabilité des gaz. La performance de cette technique dépend des caractéristiques du gaz ciblé et de sa concentration à l'intérieur du mélange de gaz échantillonné, ainsi que des facteurs environnementaux (température et humidité). Aussi, la vitesse d'échange de l'air doit être mesurée pendant la période d'échantillonnage.

Le **Tableau 2.1** résume les avantages et les inconvénients des techniques disponibles pour l'estimation de GES. Il montre que les principaux inconvénients de la plupart des techniques sont liés avec les coûts d'installation et d'opération, à la mesure du débit de l'air et à la concentration de gaz d'une manière représentative.

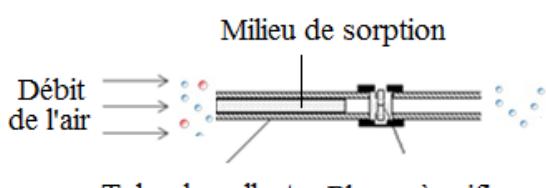
Tableau 2.1 Techniques disponibles pour l'estimation des GES du secteur d'élevage.

Technique	Avantage	Inconvénients
Méthode de traçage	Bonne précision (80-95%)	Pas utilisée en continu
Micrométéorologiques	Appropriée pour grandes surfaces	Flux d'air pas homogène Équipements dispendieux
Échantillonnage en continu	Résultats rapides et en continu	Coûts élevés d'installation et d'opération
Échantillonnage actif	Quantification facile et fiable	Le débit n'est pas représentatif Les molécules peuvent réagir L'eau peut condenser
Échantillonnage passif	Faibles coûts Échantillon cumulé Meilleure stabilité de l'analyse	Estimation de la concentration de gaz, pas d'émissions

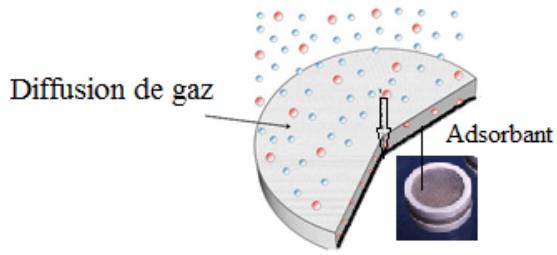
En tenant compte des limitations décrites au-dessus, il a été proposé dans certains travaux de recherches, l'évaluation de l'échantillonnage à flux passif (éFP), afin de l'adapter pour l'estimation de GES (Godbout *et al.*, 2006). Selon la littérature, l'éFP ne requiert que de faibles coûts opérationnels et d'investissement pour l'estimation des émissions de gaz provenant de sources agricoles (Mosquera *et al.*, 2003, Mosquera, 2003, Scholtens *et al.*, 2003, Dore *et al.*, 2004). Les études préliminaires et aussi la description de l'éFP sont décrites ci-dessous.

2.3 Échantillonnage à flux passif

L'échantillonnage à flux passif permet la sorption des gaz, à travers un enduit d'absorbant ou d'adsorbant placé à l'intérieur d'un échantillonneur (ÉFP). L'ÉFP est soumis à un flux d'air, le débit d'air qui s'écoule à travers l'échantillonneur est régulé par l'installation d'une plaque à orifice (Leuning *et al.*, 1985, Ferm, 1986, Schjoerring *et al.*, 1992, Godbout *et al.*, 2006). Souvent, les échantillonneurs à flux passif (ÉsFP) sont confondus avec les échantillonneurs passifs (ÉPs). La différence c'est que dans les ÉsFP les gaz sont piégés par adsorption dynamique tandis que dans les ÉPs ceux-ci sont piégés par diffusion ou par perméation. La **Figure 2.3** décrit le schéma d'un ÉFP et d'un ÉPs.



Échantillonneur à flux passif



Échantillonneur passif

Figure 2.3. Schéma d'un échantillonneur à flux passif et un échantillonneur passif.

La capacité de collecte des éFP dépend généralement des caractéristiques du milieu de sorption, la concentration du gaz ciblé, la concentration des autres gaz dans l'échantillon et le débit d'air traversant l'échantillonneur (Ferm, 1986). La vitesse d'air régulé par la plaque à orifice de l'ÉFP doit être proportionnelle à la vitesse de l'air entourant l'échantillonneur. Donc, une relation linéaire entre la vitesse interne et externe doit être obtenue afin de respecter le principe de l'éFP décrit par les relations mathématiques suivantes :

La différence de pression causée par le passage de l'air à l'extérieur du corps de l'échantillonneur (**Équation 1**) et la différence de pression provoquée par l'air traversant une plaque à orifice située à l'intérieur (ou à une extrémité) de l'échantillonneur (**Équation 2**) sont proportionnelles (Leuning *et al.*, 1985, Schjoerring *et al.*, 1992).

$$\Delta P_D = \frac{F_D}{A_p} = \frac{1}{2} C_D \rho v_{ex}^2 \quad (1)$$

où ΔP_D est le différentiel de pression (Pa), F_D est la force de friction sur le du corps de l'échantillonneur (N), A_p est la surface projetée d'échantillonneur sur le flux d'air (m^2), C_D est le coefficient de friction, ρ est la densité de l'air ($kg\ m^{-3}$), v_{ex} est la vitesse de l'air ($m\ s^{-1}$).

$$\Delta P_o = \frac{1-B^4}{Y C^2} \frac{1}{2} \rho v_o^2 \quad (2)$$

où ΔP_o est le différentiel de pression sur la plaque d'orifice (Pa), B est le rapport entre le diamètre de l'orifice de la plaque et le diamètre du tube (d_i/d), Y est le facteur d'expansion, égale à l'unité lorsque la pression est proche de la pression atmosphérique, C est le coefficient de décharge dépendant du nombre de Reynolds, ρ est la densité de l'air ($kg\ m^{-3}$), v_o est la vitesse de l'air à travers de la plaque d'orifice ($m\ s^{-1}$), et C est la constante de la plaque d'orifice.

Les **Équations 1** et **2** montrent qu'il y a une dépendance du différentiel de pression sur le carré de la vitesse de l'air. Il a été établi que dans des conditions atmosphériques normales, les deux **Équations 1** et **2** peuvent être combinées, car (ΔP_D) est égal à (ΔP_o) . Ainsi, la relation entre ces équations donne l'**Équation 3** laquelle montre une relation linéaire entre la vitesse de l'air à travers de la plaque à orifice (v_o) et la vitesse de l'air passant autour de l'échantillonneur (v_{ex}). Cette caractéristique est la condition clé pour la validation fonctionnelle d'un échantillonneur à flux passif.

$$v_o = \sqrt{\frac{C_D}{C_o}} v_{ex} = K v_{ex} \quad (3)$$

Comme K exprime la quantité d'air qui traverse l'échantillonneur par rapport à l'air qui passe autour de l'échantillonneur, le produit de K avec la vitesse de l'air représente également une relation linéaire avec le débit volumétrique (Q_{in}) à travers l'échantillonneur (**Équation 4**) (Leuning *et al.*, 1985).

$$Q_{in} = K v_{ext} \quad (4)$$

où K est connue comme la constante de proportionnalité de l'échantillonneur ou comme le rapport de vitesse externe-interne de l'air. K est déterminé expérimentalement et cela dépend de la conception spécifique de chaque ÉFP. Donc, le flux de masse du gaz à travers l'échantillonneur et le débit d'émission sont estimés à travers les **Équations 5** et **6** (Mosquera *et al.*, 2003).

$$F = \frac{M}{\pi r^2 K \Delta t} \quad (5)$$

$$E_{gaz} = FA \quad (6)$$

où F est le flux de masse du gaz à travers l'ÉFP ($\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), M est la masse de gaz piégée dans l'EFP (g), r est le rayon de la plaque d'orifice d'échantillonneur (m), K est la constante de proportionnalité de l'échantillonneur, Δt est le temps d'échantillonnage (min), E_{gaz} est le débit massique de la source d'émission (g h^{-1}), A est la surface d'émission (m^2).

Il est possible de voir avec les équations 5 et 6 que, une fois le K déterminé, le débit massique d'une source d'émission peut être estimé facilement sans avoir à mesurer le débit de l'air de la source d'émission avec un autre instrument. Cette caractéristique représente un avantage important d'ÉFP par rapport à d'autres techniques utilisées pour estimer les émissions de gaz.

La plupart des ÉsFP rapportés dans la littérature ont été évalués pour l'échantillonnage de NH₃ (Leuning *et al.*, 1985, Schjoerring *et al.*, 1992, Mosquera *et al.*, 2003, Scholtens *et al.*, 2003, Dore *et al.*, 2004). Dans ces cas, le tube de collecte d'échantillon est enduit d'une solution d'acide citrique ou d'acide oxalique qui permet l'absorption du NH₃. Certains résultats publiés concernant la configuration des ÉsFP et aussi sur l'évaluation de l'éFP pour estimer les émissions de gaz sont décrits ci-dessous :

Leuning *et al.* (1985) ont développé un éFP fabriqué avec un cylindre de PVC et une surface interne d'acier inoxydable en forme de spirale. La surface interne a été enduite d'acide oxalique pour piéger le NH₃. La valeur de K pour ce modèle d'éFP variait entre 0,96 et 0,99 en fonction de la direction du vent. L'évaluation de l'éFP suivant l'estimation de NH₃, lequel a été émis à partir d'un champ fertilisé avec de l'urée, a montré une performance appropriée dans un temps d'échantillonnage de 5 à 70 jours.

Schjoerring *et al.* (1992) ont proposé un nouveau modèle d'éFP constitué de deux tubes de verre de 100 mm enduits d'acide oxalique et d'une plaque à orifice avec un diamètre de 0,7 mm. La valeur de K était de 0,77 en raison du diamètre de la plaque à orifice utilisé. Ils ont étudié l'adaptation d'une méthode micro-météorologique avec l'utilisation d'une série d'ÉsFP pour estimer le flux vertical de NH₃ provenant des surfaces fertilisées et des entreposages de fumier. Ils ont trouvé une bonne corrélation entre la méthode avec les ÉsFP et une méthode micro-météorologique conventionnelle ($R^2=0,96$).

Scholtens *et al.* (2003) ont développé un ÉFP pour l'estimation des émissions de NH₃ dans les bâtiments d'élevage. L'ÉFP a été fabriqué avec un tube de verre de 100 mm, des bandes de fibre de verre trempées d'acide orthophosphorique (pour le piégeage du NH₃) et d'une plaque à orifice de 0,5 et 1,0 mm de diamètre (la valeur de K pour cet échantilleur était de 0,81).

Mosquera *et al.* (2005) ont comparé l'eFP avec d'autres méthodes de référence pour l'estimation de NH₃, telle que la méthode par traçage de gaz dans les bâtiments de l'élevage. Ils ont déterminé que l'eFP pourrait être considéré comme une technique alternative pour l'estimation des émissions de NH₃ avec une précision de 60 à 80%. Ils ont utilisé un modèle d'ÉFP similaire à celui rapporté par (Schjoerring *et al.*, 1992).

Les premiers prototypes des ÉsFP pour estimer les émissions de GES ont été développés par Gaudet *et al.* (2005), Godbout *et al.* (2006), et Palacios *et al.* (2010). Ils ont aussi évalué différents types d'adsorbants pour remplir les ÉsFP et permettre le piégeage du N₂O et du CH₄. Ils ont observé que la zéolite 5A en poudre a été le meilleur adsorbant pour adsorber le N₂O

(efficacité d'adsorption de 77 à 90%), par rapport au Carboxen 1018 et au Carboxen 1021. Cependant, ils ont trouvées certaines limitations en rapport avec l'effet de la longueur du lit et la masse d'adsorbant sur le débit d'air à travers de l'EFP.

Autres résultats sur l'étude de la capacité d'adsorption du N₂O sur différents adsorbants et dans différentes conditions d'opération, sont résumés dans le **Tableau 2.2**, laquelle montre que la zéolite 5A a une capacité d'adsorption plus haute par rapport aux autres adsorbants.

Tableau 2.2 Capacité d'adsorption du N₂O sur zéolithe 5A par rapport aux autres adsorbants.

Adsorbant	Capacité d'adsorption (g N ₂ O/g adsorbant)	Température, pression partielle	Référence
Zéolithe 5A	> 0,75	298 °K, 100 kPa	(Saha <i>et al.</i> , 2010)
Charbons activés	De 0,55 à 0,79	273 K, 100 kPa	(Peng <i>et al.</i> , 2009)
Silicalite-1	0,11	273 K, 100 kPa	(Groen <i>et al.</i> , 2002)
Zéolithe 4 A	0,32	273 K, 100 kPa	(Saha & Deng, 2010a, Saha & Deng, 2010b)
Zéolithe 13 A	0,18	273 K, 100 kPa	(Saha & Deng, 2010a)
Carbone mésoporeux	0,22	298 K, 100 kPa	(Saha <i>et al.</i> , 2010)
Zéolithe 5A	3,46 x10 ⁻⁶	Pression atmosphérique et température ambiante	(Godbout <i>et al.</i> , 2006)
Carboxen 1018	1,31 x10 ⁻⁶	Pression atmosphérique et température ambiante	(Godbout <i>et al.</i> , 2006)
Carboxen 1021	2,48 x10 ⁻⁶	Pression atmosphérique et température ambiante	(Godbout <i>et al.</i> , 2006)

CHAPITRE 3

PROBLÉMATIQUE, HYPOTHÈSE, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ

3.1 PROBLÉMATIQUE

À partir de la littérature sur l'estimation des GES dans le secteur de l'élevage, les problèmes suivants ont été soulevés.

- 1) Les émissions de gaz provenant du secteur d'élevage présentent variations temporaires, et saisonnières. Ces émissions varient en fonction de nombreux facteurs, tels que : les caractéristiques physico-chimiques et l'activité microbienne des déjections animales, le type de bâtiment et son système de gestion et de ventilation, les conditions environnementales, ainsi que l'état physiologique des animaux.
- 2) Les exigences pour effectuer une mesure ou un échantillonnage continu sur le terrain impliquent un coût considérable. Cette situation limite l'utilisation des techniques disponibles pour mesurer les émissions de GES dans un nombre significatif de bâtiments de l'élevage.
- 3) À cause des variations climatiques, l'efficacité de la ventilation ainsi que les caractéristiques des techniques, il est difficile d'obtenir une mesure continue et uniforme du flux d'air à l'extérieur du bâtiment ou de l'échange d'air des bâtiments.
- 4) En supposant que l'échantillonnage à flux passif soit une technique acceptable pour la mesure des émissions de N₂O, en ce moment, la recherche reste limitée à l'évaluation de certains adsorbants pour le piégeage de CH₄ et N₂O et aussi à la conception de prototypes d'ÉsFP.
- 5) Les émissions de gaz des bâtiments d'élevage renferment plusieurs gaz (NH₃, NOx, N₂O, CH₄, le CO₂, H₂Ov, COVs), qui en plus de certaines particules, peuvent interférer dans le piégeage du gaz ciblé sur l'adsorbant. Aussi, la concentration du N₂O est très faible en comparaison d'autres gaz (de 0,3 à 0,6 ppm_v) et son adsorption peut être limitée aux conditions d'opération des bâtiments de l'élevage.

3.2 HYPOTHÈSES

La présente recherche repose sur les **cinq hypothèses suivantes**:

- 1) Le développement et la validation d'une méthodologie d'EFP permettra d'estimer les émissions de GES provenant de bâtiments de l'élevage avec moins d'exigences au niveau opérationnel et nécessitant un budget moins élevé.
- 2) Le développement d'un nouveau prototype d'EFP dont les tubes de collecte sont remplis d'adsorbants sphériques permettra d'améliorer sa performance aérodynamique et d'estimer facilement le débit massique des émissions de GES.
- 3) La zéolithe 5A sous forme sphérique peut être utilisée comme adsorbant dans l'EFP pour estimer les émissions de N₂O dans les conditions d'opération des bâtiments d'élevage.
- 4) L'optimisation des paramètres d'opération de l'EFP permettra d'adapter cette technique pour l'estimation des GES.
- 5) Les conditions environnementales, les variations du débit d'air, la concentration et la composition de l'air émis des bâtiments de l'élevage ne limitent pas la performance de l'échantillonnage à flux passif.

3.3 OBJECTIFS

Objectif général: Étudier la performance d'une méthodologie d'échantillonnage à flux passif adaptée pour estimer les émissions d'oxyde nitreux dans les bâtiments d'élevage.

Objectifs spécifiques: Pour atteindre l'objectif général, le programme expérimental listé ci-dessous a été effectué :

- 1) Étudier l'effet des paramètres d'opération sur l'adsorption et désorption du N₂O par la zéolithe 5A.
- 2) Développer un nouveau prototype d'échantillonneur à flux passif servant à échantillonner les GES des bâtiments d'élevage.
- 3) Évaluer l'aérodynamique du prototype.
- 4) Développer et valider une méthodologie d'échantillonnage à flux passif applicable sous des conditions d'opération des bâtiments de l'élevage (petite, moyenne et grande échelle).
- 5) Évaluer la faisabilité d'utiliser l'EFP pour estimer les émissions de GES.

3.4 ORIGINALITÉ

À partir des hypothèses et des objectifs énoncés plus haut, cette étude fait preuve d'originalité en raison des points suivants:

Développement d'un nouveau prototype d'échantillonneur à flux passif pour pallier aux contraintes identifiées reliées aux méthodes actuelles pour l'estimation de GES. L'échantillonneur utilise des cartouches en série, lesquels peuvent être remplis avec des adsorbants sphériques pour le piégeage de N₂O, H₂O_v, et autres gaz émis dans le secteur de l'élevage.

Caractérisation des paramètres idéaux pour le développement d'échantillonneurs à flux passif basés sur l'adsorption pour le piégeage de gaz. Ces paramètres serviront pour encadrer la conception et le développement de nouveaux échantillonneurs à flux passif pour estimer différents gaz dans le secteur agricole.

Définition des paramètres servant à déterminer l'efficacité des adsorbants utilisés comme support de collecte du N₂O à l'intérieur de l'échantillonneur à flux passif. Ces paramètres pourront servir à évaluer les futurs adsorbants qui seront conçus pour adsorber les GES émis dans le contexte de conditions souvent très variables du secteur de l'élevage.

Validation de la démarche à suivre et l'identification des paramètres pour adapter l'échantillonnage à flux passif pour estimer les émissions de N₂O provenant des bâtiments d'élevage.

En résumé, la principale contribution de ce projet est :

- 1) L'avancement et l'évaluation de nouvelles techniques d'estimation des GES du secteur agricole**
- 2) Le développement d'un nouveau prototype d'échantillonneur à flux passif**

CHAPITRE 4

MÉTHODOLOGIE

4.1 Évaluation des conditions opératoires de l'adsorption et de la désorption

4.1.1 Adsorption

La zéolithe 5A sous forme sphérique (Delsorb, Delta adsorbents Inc. Roselle, IL, USA) a été utilisée comme milieu de sorption du prototype d'ÉFP décrit dans le chapitre 8 de la thèse. Les paramètres d'évaluation de l'adsorption du N₂O par la zéolithe 5A sont les suivantes : la concentration du N₂O dans un mélange de gaz entrant dans l'ÉFP, le débit du gaz (Q), ainsi que la masse d'adsorbant utilisée (m_{ad}). La méthode du point de percée (Jann & Wilke, 2007, Uhde, 2009, Markes-International, 2014) a été utilisée pour définir le temps maximal d'exposition d'ÉFP au mélange gazeux selon les paramètres évalués. Le point de percée représente le temps nécessaire pour que la concentration de N₂O à la sortie d'ÉFP atteigne le 5% de la concentration initiale, donc à l'entrée de l'ÉFP ($C_1/C_0 = 0.05$). La **Figure 4.1** montre le processus ainsi que les paramètres d'évaluation de l'adsorption du N₂O sur la zéolithe 5A. Les échantillons de gaz collectés à la sortie d'ÉFP ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse. La masse du N₂O adsorbé sur la zéolithe 5A a été calculée avec le volume et la concentration du gaz qui a passé à travers de l'échantillonneur jusqu'au point de percée. Le chapitre 8 décrit en détail les processus et les matériaux utilisés pour l'évaluation de l'adsorption du N₂O par la zéolithe 5A.

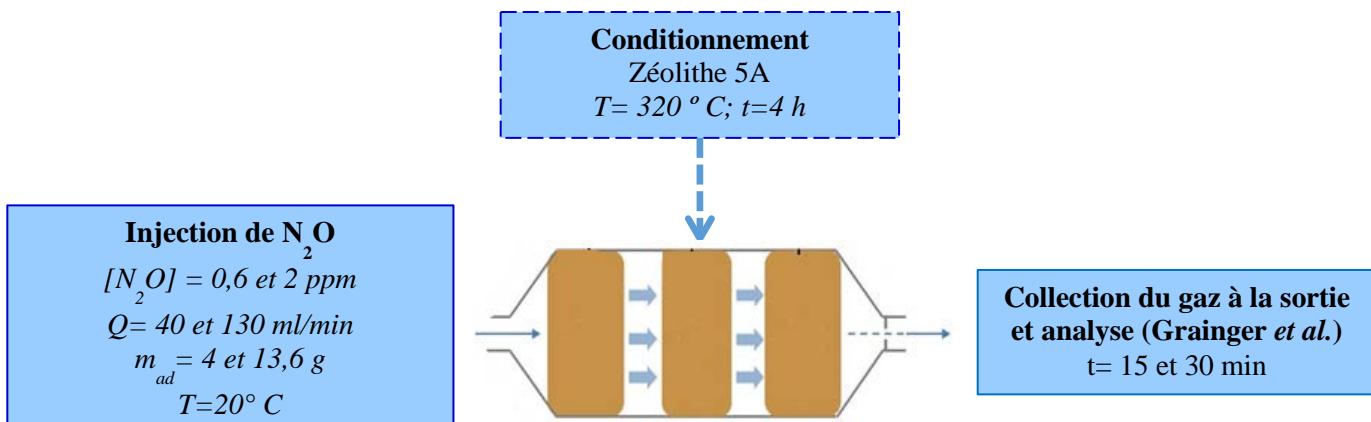


Figure 4.1 Processus et paramètres évalues dans l'adsorption du N₂O par la zéolithe 5A.

4.1.2 Désorption

Dans l'éFP, l'échantillon de gaz adsorbé sur la zéolithe 5A est récupéré au laboratoire par désorption thermique. La masse de N₂O adsorbé durant l'échantillonnage est quantifiée à partir de la concentration de N₂O mesurée par chromatographie, et du volume de gaz désorbé. Afin d'assurer la récupération complète d'échantillon du N₂O pendant la désorption, le processus de désorption a été optimisé. Pour ce faire, une masse de 7 µg de N₂O a été adsorbée sur une masse de 4 g de zéolithe 5A avant de faire la désorption. Initialement, 15 essais de désorption ont été réalisés selon un plan de Box-Behnken (plan de surface de réponse, lequel comprend 3 niveaux par facteur pour optimiser la réponse). Les paramètres évalués ont été : le temps de désorption (15, 22,5 et 40 min), la température (100, 160, 220 °C) et le débit d'hélium utilisé comme gaz porteur (30, 60, 90 ml min⁻¹). Ensuite à l'analyse des résultats du plan de Box-Behnken, une série de tests d'adsorption-désorption a été réalisée pour trouver les conditions optimales de la désorption thermique du N₂O. La **Figure 4.2** montre le processus de désorption thermique du N₂O adsorbé sur la zéolithe 5A. La description complète des essais de désorption et des matériaux utilisés est décrite dans le chapitre 10 de cette thèse.

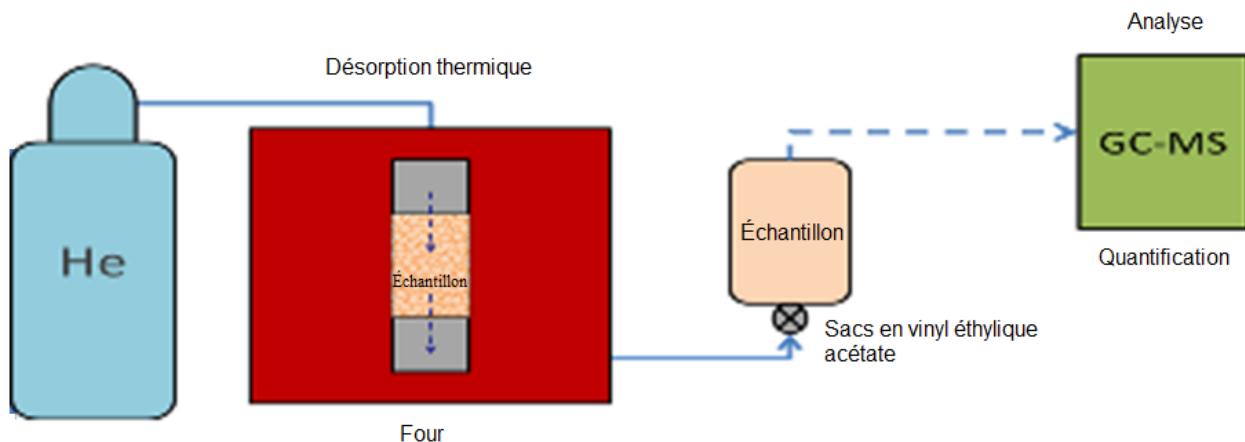


Figure 4.2 Processus de désorption thermique du N₂O adsorbé sur la zéolithe 5A.

4.2 Développement d'un nouveau prototype d'échantillonneur à flux passif

Une analyse de trois configurations de prototypes des ÉsFP, a été réalisée afin de développer un nouveau prototype servant à échantillonner les GES des bâtiments d'élevage. La **Figure 4.3** présente des configurations de prototypes qui ont été conçus et évalués.

Le prototype est constitué de huit tubes de désorption avec un diamètre intérieur de 5 mm et une longueur de 89 mm (Markes International, Inc., Cincinnati, Ohio, USA). Les tubes peuvent être remplis avec 0,7 g de zéolithe 5A sous forme sphérique avec un diamètre de 1,41 à 2,38 mm. Le débit de l'air passe par un bloc central en polypropylène, lequel abrite huit tubes de désorption. Il comporte deux supports coniques fabriqués aussi en acier inoxydable. Les pièces de ce prototype ont été fabriquées par *EBR Équipement* (Québec, Canada). La longueur des supports d'entrée et de sortie était de 0,10 et 0,12 m respectivement. Les tubes de désorption permettent d'effectuer la désorption facilement.

Le deuxième prototype dispose d'un tube de grande capacité, fabriqué en acier inoxydable afin de faciliter la désorption de gaz à l'intérieur d'un four. Le tube est attaché à deux supports faits du même matériau. La longueur du tube et le diamètre peuvent être ajustés en fonction des caractéristiques désirées pour le lit d'adsorbant. Les pièces de ce prototype ont été également fabriquées par *EBR Équipement* (Québec, Canada).

Enfin, le troisième prototype est constitué de trois cartouches en série pouvant contenir différents types d'adsorbants. La principale caractéristique de ce prototype est qu'il comprend l'utilisation de pièces disponibles commercialement (McMaster-Carr, Aurora, OH, USA), ce qui permet de diminuer le coût de fabrication de pièces particulières. Les cartouches peuvent être de différentes dimensions en fonction des caractéristiques désirées pour le lit d'adsorbant.

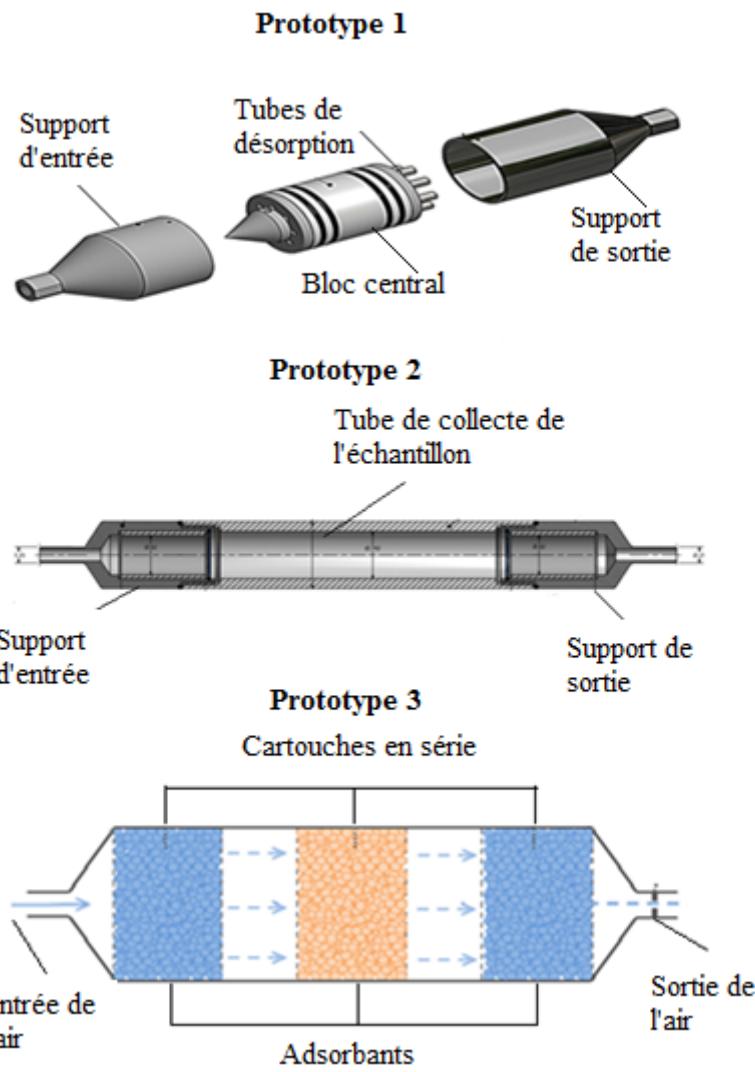


Figure 4.3 Configurations de trois prototypes d'ÉFP.

4.3 Évaluation de l'aérodynamique des prototypes d'ÉFP

4.3.1 Effet de la taille de l'adsorbant

L'effet de la taille de la zéolithe sur la perte de pression de l'air dans l'ÉFP a été évalué théoriquement en utilisant l'équation d'Ergün (**Équation 7**). Une zéolithe 5A en poudre avec une granulométrie de 18,5 à 25,0 µm, ainsi qu'une zéolithe 5A de forme sphérique avec une granulométrie de 1,6 à 2,5 mm ont été comparés pour faire cette analyse.

$$\Delta P = \frac{150\mu v_s L}{D_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + \frac{1.75L\rho v_s^2}{D_p} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \quad (7)$$

ou ΔP est la perte de pression (Pa), μ est la viscosité dynamique de l'air ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$), v_s est la vitesse superficielle (m s^{-1}), L est la longueur du lit d'adsorbant (m), D_p est le diamètre des particules (m), ε est la porosité du lit d'adsorbant et ρ est la densité de l'air (kg m^{-3}).

Les propriétés de l'air ont été obtenues de Al-Shemmeri (2012), le diamètre des particules a été obtenu à partir des spécifications du fabricant et aussi de Keffala *et al.* (2017) la porosité du lit d'adsorbant a été déterminée selon Zhang (2013), la longueur du lit d'adsorbant et la vitesse superficielle ont été déterminées pour un lit d'adsorbant de 0,11 m d'épaisseur avec un diamètre de 0,01 m. La caractérisation de la zéolithe 5A a été faite telle qu'expliquée dans Larios *et al.* (2017). Le **Tableau 4.1** montre les valeurs utilisées pour calculer la perte de pression suivant l'équation d'Ergün.

Tableau 4.1 Valeurs utilisées pour calculer la perte de pression de l'air dans l'ÉFP.

Variable	Zéolithe 5A (sphérique)	Zéolithe 5A (poudre)
μ_{air}	$1,83 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-5}$
ρ_{air}	1,20	1,20
v_s	De 0,001 à 0,01	De 0,001 à 0,01
L	0,11	0,11
D_p	$2,10 \times 10^{-3}$	$2,18 \times 10^{-5}$
ε	0,51	0,47

4.3.2 Effet de l'épaisseur du lit, du diamètre de la plaque à orifice, et du débit d'air sur l'aérodynamique des ÉFP

L'effet de ces paramètres sur la performance aérodynamique des prototypes d'ÉFP a été évalué tel que décrit dans le chapitre 9 (Larios *et al.*, 2018). Chacun des ÉFP a été placé à différents points d'un tunnel de vent comme illustré à la **Figure 4.4.**) Dans le tunnel, un ventilateur radial a été utilisé pour faire varier la vitesse du vent (V_{ex}) de 1 à 7 m s⁻¹. La perte de pression (ΔP) de l'air entre l'entrée et la sortie de l'échantillonneur a été mesurée à l'aide d'un capteur de pression numérique (Sensirion AG, model ASP1400, Stäfa, Suisse) et du logiciel sensiView version 2.32 (Sensirion AG, Stäfa, Suisse). Les valeurs de la ΔP et de la V_{ex} ont été reliées afin d'obtenir l'équation de régression entre les deux variables (**Équation 1**).



Figure 4.4 Évaluation de la vitesse et de la différence de pression dans un tunnel de vent.

Après avoir effectué l'évaluation de la vitesse dans le tunnel à vent, une série des tests en ligne (injection directe de l'air comprimé dans l'ÉFP) a été réalisée (**Figure 4.5**). Les variations de débit l'air comprimé (Q_{in}) ont été réalisées à l'aide d'un débitmètre modèle FMA-A2303 (Omega Engineering Inc., Norwalk, CT, USA). À la fois, la ΔP à différents débits d'air a été mesurée à l'aide d'un capteur de pression numérique. Les valeurs du Q_{in} et de la ΔP ont été reliées afin d'obtenir une équation de régression entre les deux variables (**Équations de 2 à 4**). Une fois que le Q_{in} a été calculé, la vitesse de l'air dans l'ÉFP (V_o) a été déterminée, divisant les valeurs obtenues de Q_{in} entre la superficie de la plaque à orifice. Après, l'analyse de la relation linéaire entre V_o et V_{ex} , a servi comme critère pour évaluer la performance aérodynamique des ÉsFP, comme décrit dans le chapitre 9.



Figure 4.5 Évaluation de la perte de pression en fonction du débit de l'air (test en ligne).

4.3.3 Validation de la technique d'éFP dans les conditions d'opération des bâtiments d'élevage (à petite, moyenne et grande échelle)

L'évaluation de la performance de la technique a été réalisée au cours d'une série de campagnes d'échantillonnage effectuée dans trois fermes expérimentales (BABE-IRDA, Deschambault (QC), CRSAD, Deschambault (QC), et PSC, Saskatoon (SK)), ainsi que dans deux fermes commerciales québécoises. Les bâtiments de toutes les fermes possédaient une ventilation mécanique. Dans chacune des campagnes d'échantillonnage ont été utilisés quatre ÉFP du même prototype fabriqués comme décrits dans Larios *et al.* (2018). Les ÉFP ont été placés près des ventilateurs face à la direction du flux d'émission. En fonction des restrictions de biosécurité, les équipements étaient disposés soit à l'intérieur ou à l'extérieur du bâtiment. Les **Figures 4.6** et **4.7** présentent le schéma et le montage expérimental utilisé au cours de la campagne d'échantillonnage.

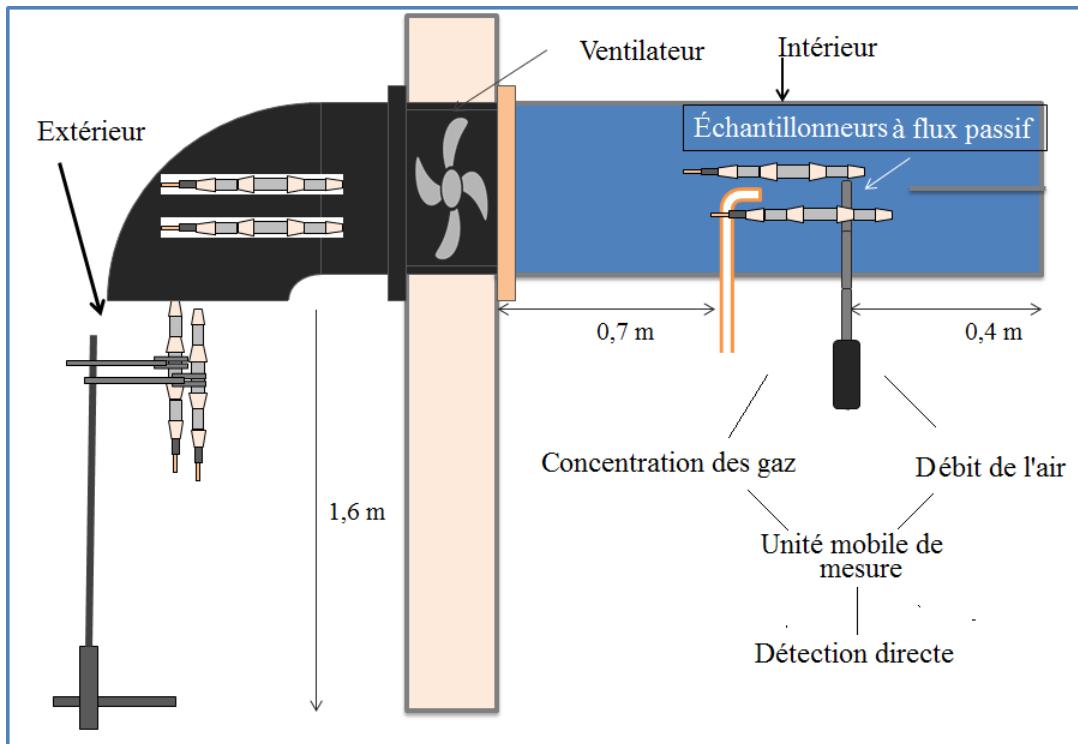


Figure 4.6 Schéma du montage expérimental de l'échantillonnage à flux passif.



Figure 4.7 Montage expérimental d'une campagne d'échantillonnage dans une ferme québécoise.

Dans chacun des bâtiments, les échantillonnages ont été réalisés sur une période allant de trois à cinq jours. Chaque jour, différents échantillons ont été collectés sur des durées variant de 8 à 225 minutes. En même temps que les échantillons ont été collectés à l'aide des ÉFP, la concentration de gaz ainsi que le débit de l'air ont été mesurés directement grâce à l'installation d'une unité mobile de mesure. Cette unité permet à la fois l'échantillonnage et l'analyse de gaz en continu par chromatographie en phase gazeuse ou par spectroscopie. Aussi, a été installé dans l'unité mobile un système servant à la collecte de données. L'humidité, le débit et la température de l'air ont été aussi enregistrés à l'entrée et à la sortie des bâtiments. Quand il n'a pas été possible d'installer l'unité mobile (en raison de la distance par exemple), les échantillons d'air ont été collectés manuellement en utilisant des flacons de 20 ml (Chromatographic specialties Inc., USA) ou du bien des sacs d'acétate de vinyle éthyle de 2 l (Metrix Co., USA). Le débit de l'air a alors été mesuré à l'aide d'un anémomètre pendant l'échantillonnage. Les résultats obtenus pour ces échantillons ont par la suite été comparés avec les résultats de l'éFP. À la fin de chaque série d'échantillonnage, les gaz recueillis dans l'échantilleur ont été récupérés par désorption thermique. Par la suite, l'échantillon de gaz a été analysé par chromatographie en phase gazeuse, et la masse de N₂O piégé par l'échantilleur, a été calculée par l'**Équation 8**. Puis, le flux de masse du N₂O émis depuis chaque chambre où les échantilleurs ont été placés a été estimé en utilisant les **Équations 5 et 6**. Dans chaque série d'échantillonnage, le flux de masse émis a été estimé dans une ou deux chambres de chaque bâtiment.

$$m_c = V\rho 0.001 \quad (8)$$

Où m_c est la masse de N₂O collectée (μg), V est le volume d'air desorbé (ml), C_o est la concentration de N₂O détecté dans l'analyse de gaz (ppm_v), ρ est la densité de N₂O à 25 ° C ($\mu\text{g ml}^{-1}$), et 0.001 est le facteur de conversion.

CHAPITRE 5

SOMMAIRE DES DIFFÉRENTS VOLETS DE RECHERCHE

5.1 Effet des paramètres d'opération sur l'adsorption du N₂O sur la zéolithe 5A

Les paramètres d'opération déterminant l'adsorption du N₂O sur la zéolithe 5A en forme sphérique ont été étudiés à l'échelle de laboratoire et sont décrits dans le chapitre 8. L'adsorption du N₂O sur le gel de silice a été aussi évaluée, car cet adsorbant a été utilisé comme un milieu de déshumidification de l'air à travers d'un des prototypes d'ÉFP développés dans ce travail. Le **Tableau 5.1** résume les résultats à propos de la masse du N₂O adsorbé sur la zéolithe 5A et sur le gel de silice en fonction des paramètres étudiés. Il montre que l'adsorption de N₂O sur la zéolithe 5A a été déterminée principalement par la concentration de N₂O dans le mélange de gaz qui entre dans l'ÉFP et la longueur du lit d'adsorbant. Le débit de l'air a montré aussi un effet sur l'adsorption en fonction de la longueur du lit de l'adsorbant. Le point de percé de l'adsorption de N₂O sur la zéolithe 5A en utilisant un mélange de gaz avec une concentration de N₂O de 0,6 ppm_v, un lit d'adsorbant de 0,11 m et 13,6 g de zéolithe 5A a été observé dans un temps d'environ 120 min. Ces résultats ont permis de déterminer que sous les conditions évaluées, la capacité d'adsorption de la zéolithe 5A diminue de manière significative en fonction de la concentration du N₂O. Cet effet a été attribué à la diffusivité du gaz dans l'adsorbant. Lorsque la concentration du N₂O diminue, la diffusivité du gaz diminue aussi et le transfert de masse est donc affecté. L'explication complète à ce phénomène observé est décrite dans le chapitre 8. Donc, les résultats trouvés dans cette étape ont montré que la capacité d'adsorption des adsorbants disponibles pour l'adsorption de N₂O sous les conditions évaluées est très faible par rapport à la capacité rapportée dans la revue de la littérature (Groen *et al.*, 2002, Peng *et al.*, 2009, Saha *et al.*, 2010).

Aussi, dans cette étape du projet, il a été démontré que sous les conditions décrites dans le **Tableau 5.1**, le N₂O n'a pas été adsorbé sur un lit de gel de silice d'environ 0,08 m et 6 g d'adsorbant. Donc, le gel de silice peut être utilisé comme milieu de déshumidification de l'air dans les ÉFP sans risque d'adsorber significativement le N₂O.

Tableau 5.1 Masse de N₂O adsorbée sur la zéolithe 5A et sur le gel de silice dans différentes conditions d'adsorption.

Adsorbant	Débit (ml min ⁻¹)	[N ₂ O] (ppm _v)	Masse d'adsorbant (g)	Longueur du lit cm	Temps de perçé min	N ₂ O adsorbé µg
Zéolithe 5A	130	2,0	4,0	1,9	15	7,0
	40	2,0	4,0	1,9	98	14,1
	130	2,0	13,6	10,9	180	84,2
	40	2,0	13,6	10,9	570	82,1
	130	0,6	13,6	10,9	120	16,8
Gel de silice	130	2,0	6,0	8,2	<15	0,4
	40	2,0	6,0	8,2	<15	0,4
	130	0,6	6,0	8,2	<15	<0,1

5.2 Optimisation de l'efficacité de désorption du N₂O adsorbé sur la zéolithe 5A

Les résultats de cette étape concernaient à l'étude des paramètres qui déterminent l'efficacité de la désorption thermique utilisée pour la récupération des échantillons de N₂O piégés sur le lit de zéolithe 5A placé dans les ÉsFP. Les conditions optimales telles que le temps de désorption, la température et le débit d'hélium utilisé comme gaz porteur pendant la désorption ont été déterminées. La première séance d'essais de désorption, selon un plan de Box-Behnken, et l'analyse des corrélations non paramétriques de Spearman entre l'efficacité de la désorption et les paramètres étudiés a montré que le temps de désorption a été le paramètre le plus corrélé avec le pourcentage de désorption ($r=0,57$, $P=0,03$). Le débit d'hélium et la température de désorption ont été très faiblement corrélés (avec une corrélation moyenne de $r=0,40$, $P=0,14$, et $r=0,13$, $P=0,65$, respectivement). Une analyse de surface de réponse a été effectuée afin d'identifier les conditions dans lesquelles l'efficacité de désorption augmente. La **Figure 5.1** présente les graphiques obtenus à partir de l'analyse de surface de réponse. Elle montre que le temps est le facteur le plus important pour faire varier l'efficacité de désorption et que son effet est presque linéaire. Cet effet reste à peu près constant, quel que soit le niveau de la température. La valeur maximale atteinte dans ces essais a été de 94% avec un temps de 40 min, une température de 160 °C et un débit de 90 ml min⁻¹. En prenant en compte ces valeurs, différents essais de désorption ont été réalisés. Il a été déterminé qu'avec un temps de préchauffage de 20 min à 135 °C, suivi d'un temps de désorption de 20 min avec la même température et un débit d'hélium de 130 ml min⁻¹, l'efficacité de désorption du N₂O adsorbé sur la zéolithe 5A a été entre 94 et 97%. Donc, il a été établi que l'échantillon du N₂O adsorbé sur la zéolithe dans les ÉsFP est récupéré de manière correcte en utilisant la désorption thermique

avec les paramètres définis. L'efficacité de désorption obtenue pendant cette étude a été d'environ 8% plus élevée que l'efficacité de désorption rapportée par (Godbout et al., 2006).

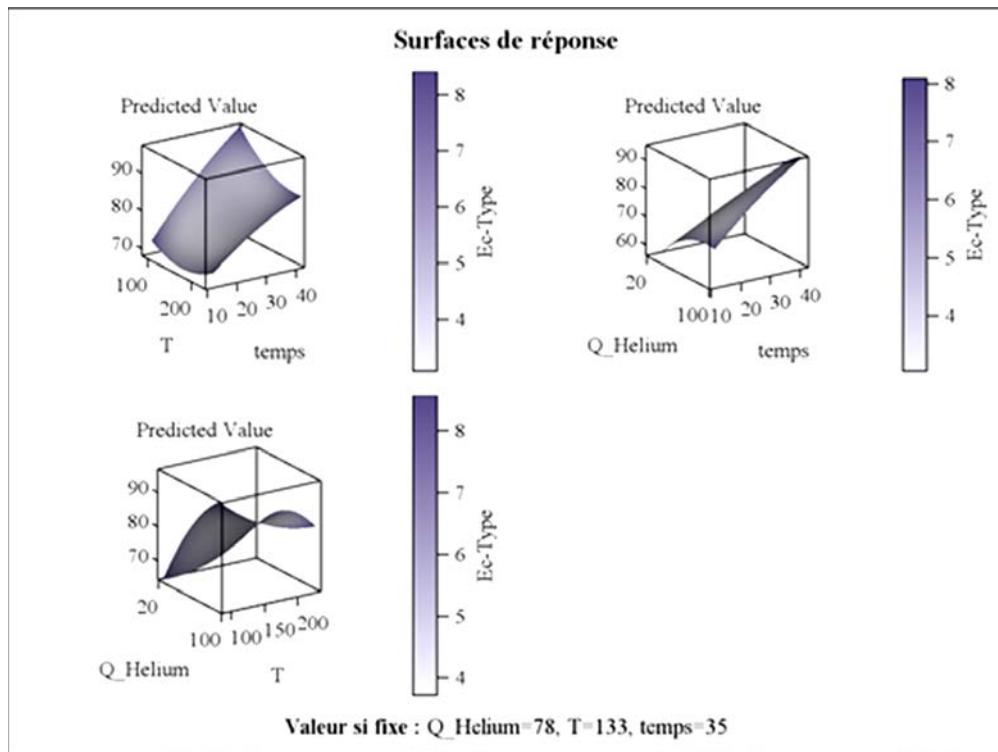


Figure 5.1 Analyse de la surface de réponse de l'efficacité de désorption de N₂O adsorbé sur la zéolithe 5A.

5.3 Performance aérodynamique des ÉsFP

5.3.1 Effet de la taille de l'adsorbant

À différence des travaux antérieurs Gaudet et al. (2005), Godbout et al. (2006) et Palacios et al. (2010), les ÉsFP utilisés dans ce travail utilisent la zéolithe 5A en forme sphérique à la place de la zéolithe en poudre. Afin de diminuer l'effet de la perte de pression (ΔP) de l'air qui passe dans l'ÉFP observé par Godbout et al. (2006), une comparaison de la ΔP produite par deux tailles de zéolithe 5A a été faite. Le **Tableau 5.2** présente l'analyse théorique par l'équation d'Ergün de la perte de pression de l'air à travers d'un lit d'adsorbant de 0,11 m d'épaisseur et d'un diamètre de 0,01 m de zéolithe 5A en forme sphérique et en poudre. Les résultats ont montré que la ΔP diminue considérablement en fonction de la taille de l'adsorbant. Il a été établi que même si les adsorbants en poudre présentent une plus grande surface d'adsorption par masse équivalente d'adsorbants d'une taille plus grande, l'adsorbant en forme sphérique produit moins de

restriction au débit de l'air traversant l'ÉFP. À partir de ces résultats, il a été suggéré l'utilisation de zéolithe 5A en forme sphérique pour le piégeage de N₂O dans les ÉsFP.

Tableau 5.2 Analyse de la perte de pression de l'air à travers d'un lit de zéolithe 5A en forme sphérique et en poudre.

Taille de l'adsorbant	Vitesse superficielle $\times 10^{-2}$ (m s ⁻¹)	Perte de pression		ΔP (Pa)
		Forces visqueuses (Pa)	Forces cinétiques $\times 10^{-3}$ (Pa)	
de 1,6 à 2,5 mm (Sphérique)	0,1	0,1	0,0	0,1
	0,2	0,2	0,2	0,2
	0,3	0,4	0,4	0,4
	0,5	0,6	0,9	0,6
	0,6	0,8	15	0,8
	0,8	1,0	26	1,0
	1	1,2	38	1,3
de 18,5 à 25 µm (Poudre)	0,1	1208,3	27	1208,4
	0,2	3299,1	201	3299,3
	0,3	5555,0	569	5555,6
	0,5	8108,5	1212	8109,7
	0,6	10496,2	2031	10498,2
	0,8	13623,6	3422	13627,1
	1	16586,0	5072	16591,1

5.3.2 Effet du diamètre de la plaque à orifice et de l'épaisseur du lit adsorbant

Selon la revue de littérature, une plaque à orifice doit être placée dans les ÉsFP afin de réguler le débit de l'air à travers de ceux-ci. Les plaques à orifice d'un diamètre entre 0,5 et 1,0 mm ont été suggérées dans la littérature (Schjoerring *et al.*, 1992, Mosquera *et al.*, 2003, Scholtens *et al.*, 2003). Donc, l'effet du diamètre de la plaque à orifice sur la performance d'un ÉFP a été évalué afin de sélectionner une plaque à orifice selon les particularités des ÉsFP développés dans ce travail. L'analyse complète de cette évaluation est décrite dans le chapitre 9 de la thèse. Le **Tableau 5.3** présente le résumé des résultats de cette étape. Il montre qu'une plaque à orifice d'un diamètre de 0,7 ou 1,0 mm produit une vitesse dans l'ÉFP (Vo) d'environ 0,90 fois la vitesse de l'air à l'extérieur (Vex). Dans ce cas, la valeur du coefficient de détermination (0,97) a indiqué une bonne corrélation linéale entre les deux variables. Il est aussi observé que Vo a diminué considérablement par rapport à Vex quand une plaque à orifice avec un diamètre de 0,5 a été utilisée. Il a été attribué à la perte de pression du débit de l'air quand un plus petit trou

est utilisé. Donc, une plaque à orifice avec un diamètre de 0,7 ou 1,0 mm permettrait une bonne performance aérodynamique des ÉsFP. Une plaque d'orifice avec un diamètre de 0,7 mm a été suggérée afin de diminuer le débit d'échantillonnage sans affecter la performance aérodynamique de l'ÉFP. Quand le débit d'échantillonnage diminue, le temps d'échantillonnage augmente avant la saturation du milieu de sorption.

Une caractéristique particulière des ÉsFP développés pour le piégeage de GES est l'utilisation d'un lit d'adsorbant comme le milieu de sorption au lieu d'un tube revêtu d'une solution acide comme rapportée dans d'autres études pour le piégeage de NH₃ (Schjoerring *et al.*, 1992, Mosquera *et al.*, 2003, Scholtens *et al.*, 2003, Dore *et al.*, 2004). En effet, le milieu de sorption dans les ÉsFP est sélectionné en fonction des caractéristiques d'interaction avec le gaz ciblé. Selon la revue de littérature, la zéolithe 5A est le milieu de sorption le plus approprié pour le piégeage de N₂O. Donc, l'effet de l'épaisseur du lit adsorbant sur la performance aérodynamique des ÉsFP a été évalué. La relation linéaire entre Vo et Vex a été ainsi établie. Les résultats de cette analyse sont décrits dans le chapitre 9 de la thèse. Le **Tableau 5.3** résume les résultats obtenus de cette évaluation. Il a été observé que la performance des ÉFP diminue graduellement en fonction de l'épaisseur du lit. La meilleure performance a été obtenue avec la plus faible épaisseur de lit (5 cm). Cependant, il a été observé qu'un lit entre 10 et 20 cm d'adsorbant pourrait aussi être utilisé, car la valeur du coefficient de détermination (0,94 et 0,93) a indiqué une bonne corrélation entre les deux variables. Les résultats de ce projet ont montré qu'en utilisant des adsorbants sphériques, il est possible d'utiliser des épaisseurs de lit plus grandes, car la restriction du débit de l'air dans les ÉFP est réduite. Une restriction importante du débit de l'air a été une limitante dans le développement des ÉsFP rapporté dans les études antérieures (Gaudet *et al.*, 2005, Godbout *et al.*, 2006, Palacios *et al.*, 2010).

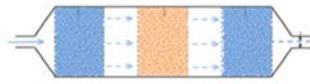
Tableau 5.3 Effet du diamètre de la plaque à orifice et de l'épaisseur du lit adsorbant dans la performance aérodynamique des ÉsFP.

Paramètre	Valeur	Équation de régression linéaire	Coefficient de détermination (R ²)	Débit d'échantillonnage (ml min ⁻¹)
Diamètre de la plaque d'orifice	1,0 mm	Vo = 0,89 Vex	0,97	De 10 à 320
	0,7 mm	Vo = 0,91 Vex	0,97	De 10 à 165
	0,5 mm	Vo = 0,17 Vex	0,86	De 0,5 à 18
Longueur du lit d'adsorbant (L)	0 cm	Vo = 0,91 Vex	0,97	De 13 à 155
	1,9 cm	Vo = 0,83 Vex	0,97	De 11 à 150
	5 cm	Vo = 0,81 Vex	0,96	De 8 à 150
	10 cm	Vo = 0,68 Vex	0,94	De 7 à 130
	20 cm	Vo = 0,70 Vex	0,93	De 5 à 130

5.4 Développement d'un nouveau prototype d'ÉFP servant à échantillonner les GES des bâtiments d'élevage

Trois prototypes d'ÉFP ont été conçus afin de définir les caractéristiques pour le développement d'un nouvel ÉFP servant à échantillonner les GES des bâtiments d'élevage. La comparaison des prototypes a été faite à travers de sa performance aérodynamique, le coût de fabrication, la masse d'adsorbant qui peut contenir et la facilité pour faire l'adsorption et la désorption de gaz. Le **Tableau 5.4** montre la comparaison des trois prototypes d'ÉFP conçus pour l'échantillonnage des GES. Il montre que la performance aérodynamique du prototype défini par le coefficient de détermination linéal (R^2) entre Vo/Vex a été améliorée quand le design de l'ÉFP a utilisé une configuration d'un tube continu (prototype 2 et 3) à la place d'un arrangement de 8 tubes comme le prototype 1. La variation de la performance d'ÉFP a été attribuée à la forme de distribution de l'air et à la masse d'adsorbant à l'intérieur de l'ÉFP. Une deuxième différence entre les prototypes a été le coût de fabrication, dans lequel le prototype 3 a été le moins cher. Dans le cas du prototype 1 et 2, le coût de fabrication a été haut par rapport au prototype 3 en raison du matériel utilisé et aussi du coût de fabrication des pièces. Il a été identifié aussi qu'un modèle comme le prototype 3 permet l'adsorption plus sélective de gaz, car ce prototype utilise un design multtube qui permet de placer différents types d'adsorbants. Donc, la configuration du prototype 3 a été considérée comme la basse pour le développement du nouveau prototype d'ÉFP (**Figure 5.4**). Cet ÉFP est constitué de trois cartouches en acier inoxydable. Les cartouches sont reliées par des raccords réducteurs en plastique (polysulfone) de type « Push-to-Connect (Watts Water Technologies Inc., North Andover, MA, USA). Une plaque à orifice d'un diamètre de 0,7 mm a été placée dans une extrémité de l'ÉFP. La cartouche du centre contient 13,6 g de zéolithe 5A comme milieu de sorption du N_2O et le tube de l'entrée de l'air, placé à une des extrémités, contient 6 g de gel de silice comme adsorbant pour la déshumidification de l'air afin d'améliorer l'adsorption du N_2O dans la zéolithe 5A. Le tube contigu à la plaque à orifice est resté vide dans cette étude, mais peut contenir un autre adsorbant sans affecter significativement les performances aérodynamiques. Le coût de fabrication d'un prototype comme celui montré dans la **Figure 5.2** a été de 350 \$CAD. La performance aérodynamique de ce nouveau prototype d'ÉFP a été aussi évaluée en prenant en compte la relation linéale entre Vo et Vex . Les résultats complets de cette étape ont été décrits dans le chapitre 9. Ce chapitre montre que le nouveau prototype d'ÉFP développé dans le présent projet a permis de contrer les limitations des ÉFP rapportés dans la littérature (Gaudet *et al.*, 2005, Palacios *et al.*, 2010). Aussi ce prototype peut être utilisé comme référence pour le développement de nouveaux modèles d'ÉsFP basé sur l'adsorption pour l'échantillonnage des GES et autres gaz.

Tableau 5.4 Comparaison de trois prototypes d'ÉFP conçus pour l'échantillonnage des GES.

Prototype	V_o/V_{ex} (R^2)	Masse d'adsorban- t (g)	Coût de fabrication (\$)	Caractéristiques
1		0,92	5,6	1 275 Désorption facile (tubes-GC) Diminution du temps et coûts de désorption et analyse Fabrication des pièces spéciales
2		0,93	44	900 Tube de grande capacité Plus de masse d'adsorbant Plus temps d'échantillonnage Fabrication des pièces spéciales Désorption directe dans le tube
3		0,95	de 6 à 25	<300 Multi-tubes adaptés à la masse d'adsorbant Multi-adsorbants Adsorption plus sélective Pièces disponibles dans le commerce

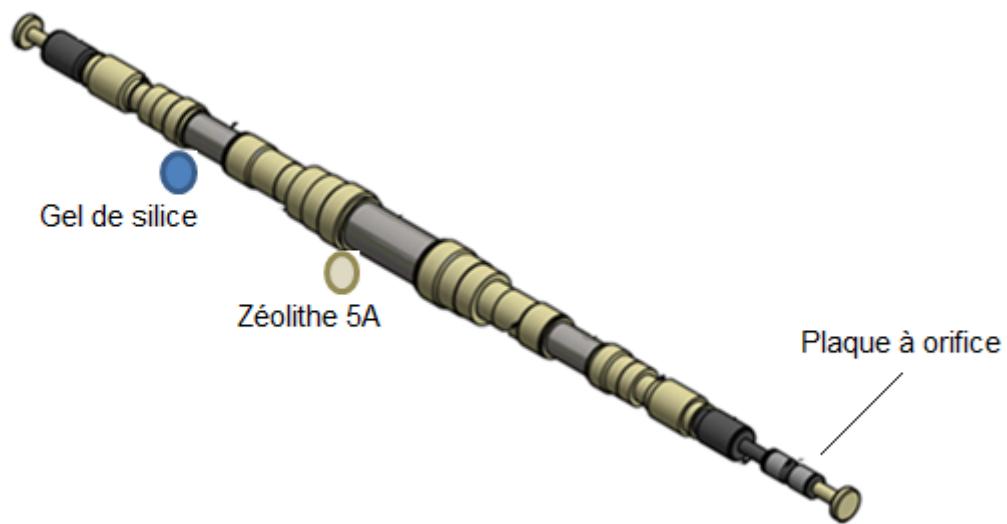


Figure 5.2 Nouvel ÉFP développé pour l'estimation d'émissions de GES des bâtiments d'élevage.

5.5 Développement et validation d'une méthodologie d'éFP pour estimer les émissions de N₂O

Une méthodologie d'éFP pour estimer les émissions de N₂O dans les conditions opératoires des bâtiments d'élevage a été développée et évaluée à petite, moyenne et grande échelle. La **Figure 5.3** montre la méthodologie d'éFP et les conditions utilisées. Cette méthodologie a été adaptée en prenant en compte la méthodologie pour l'estimation des émissions du NH₃ (Mosquera *et al.*, 2003). Les conditions opératoires qui diffèrent la méthode développée par rapport à la méthode du NH₃ sont : l'utilisation et le conditionnement d'adsorbants, le remplissage des ÉsFP, et la technique de désorption thermique utilisée pour la récupération des échantillons de gaz.

La méthode d'éFP développée a été évaluée pendant une série de tests réalisés dans différents centres expérimentaux et dans deux fermes québécoises. La **Figure 5.4** présente les résultats de l'estimation du débit massique du N₂O émis (g h⁻¹) par l'éFP dans une ferme expérimentale de l'Institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA, Deschambault, Québec). Cette figure inclut aussi les intervalles de confiance (lignes horizontales dans la figure) des valeurs du débit massique du N₂O estimés par la méthode de détection directe. Elle montre qu'à environ 1,5 heure d'échantillonnage, le débit massique émis du N₂O estimé par l'éFP est très proche de celui estimé par la détection directe (variation d'environ 12%). Après 1,5 heure d'échantillonnage, la précision de l'éFP était en baisse, car le N₂O dans l'air qui traverse l'échantillonneur a passé sans être complètement piégé par la zéolithe 5A. L'analyse de ces résultats a montré que l'exactitude et la précision de la méthode d'éFP pour l'estimation du débit d'émission du N₂O à l'échelle ferme expérimentale, a été de 88% et 95% respectivement dans un temps d'échantillonnage de 1,5 h. Donc, les résultats de cette étape ont montré que l'éFP peut être adapté pour l'estimation des émissions du N₂O et d'autres GES.

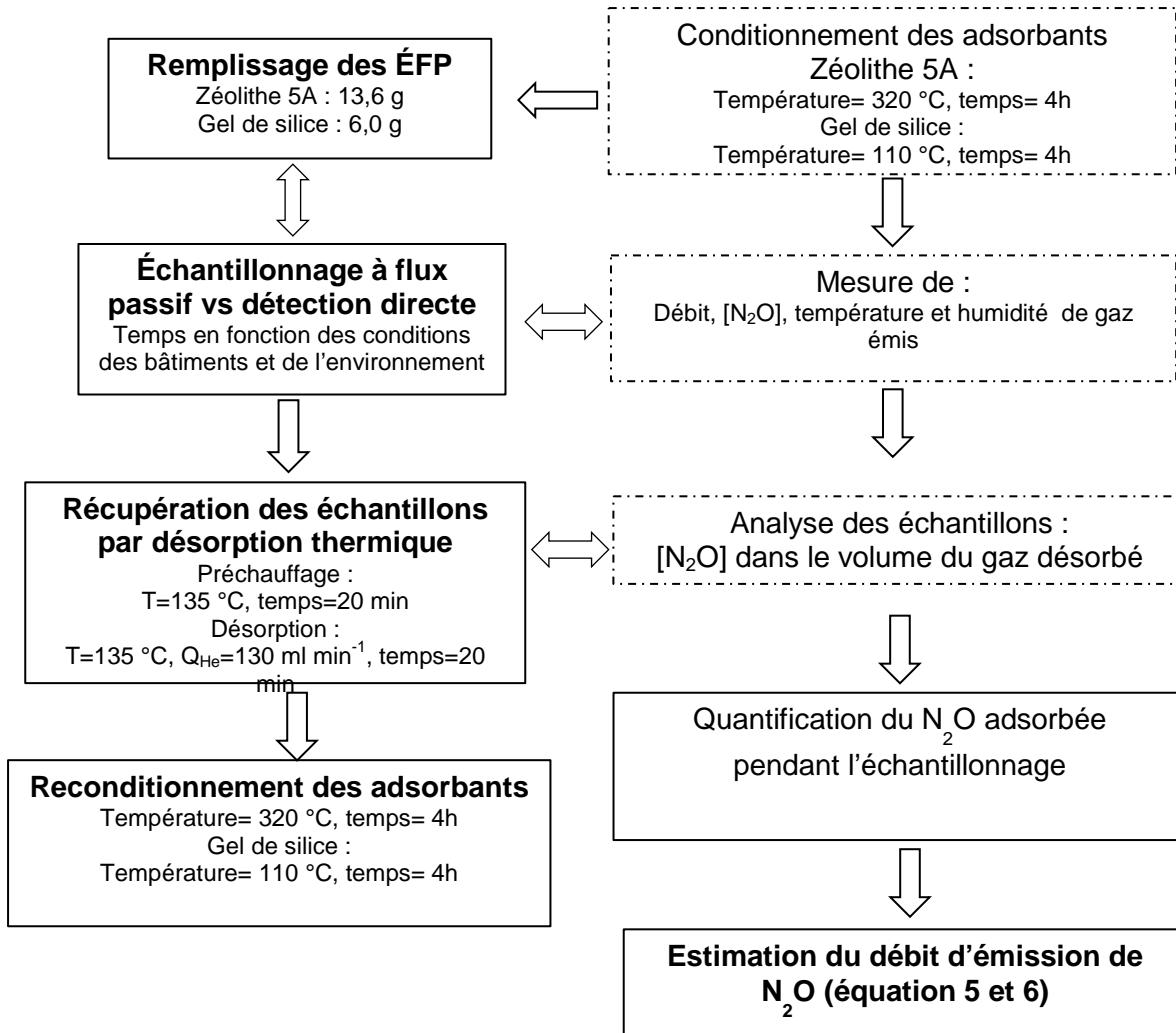


Figure 5.3 Méthodologie d'éFP développée pour l'estimation des émissions de N_2O .

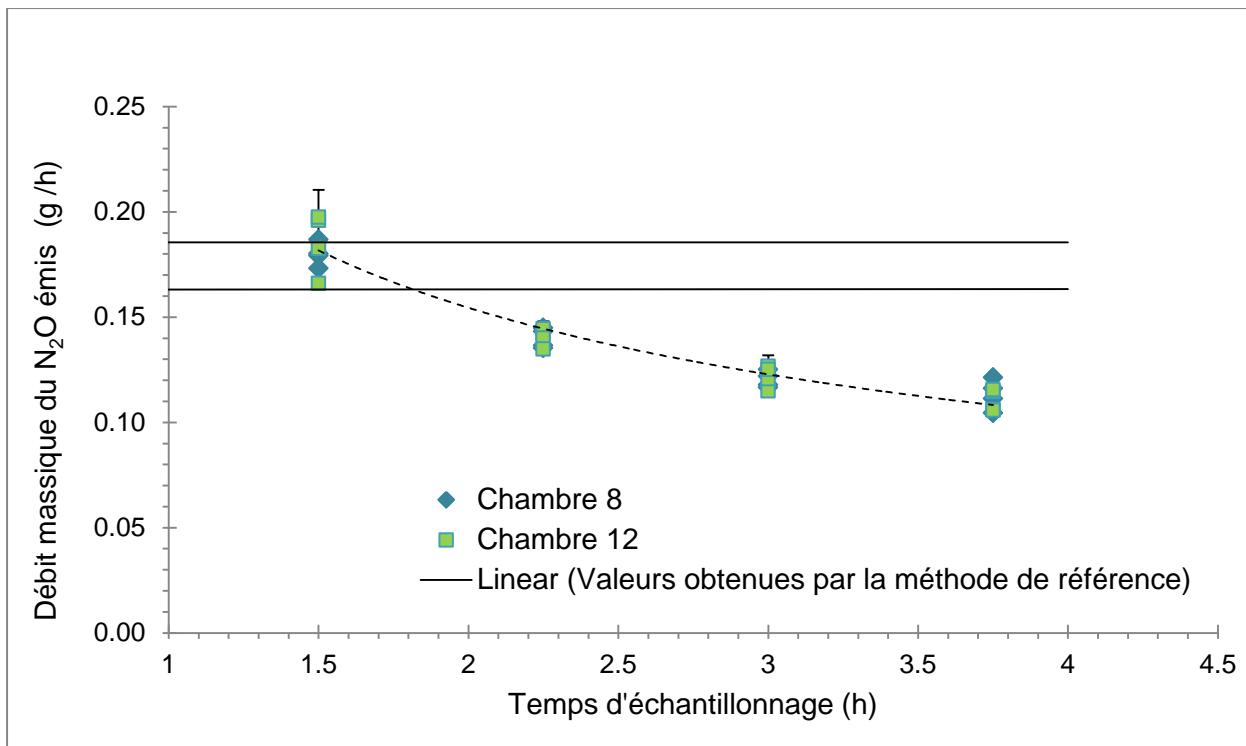


Figure 5.4 Débit massique du N₂O estimé par l'échantillonnage à flux passif et par la méthode de détection directe (méthode de référence).

Afin d'évaluer la méthodologie de l'éFP dans des conditions réelles et aussi les paramètres qui déterminent sa performance pour l'estimation des émissions du N₂O, une série d'échantillonnages a été faite dans deux fermes québécoises. Les résultats de cette évaluation sont décrits dans le chapitre 10.

Une relation linéaire entre la masse de N₂O collectée et le temps d'échantillonnage a été identifiée dans la plupart des échantillonnages. Les valeurs du coefficient de détermination (R^2) supérieures à 0,8 pour la plus grande partie de l'échantillonnage indiquent une bonne explication de la masse collectée par le temps d'échantillonnage. Cependant, certaines contraintes ont été observées, par exemple : il a été identifié que le point de percé établi à 5% (pour assurer le piégeage complet de N₂O pendant l'échantillonnage), a été rapidement atteint (après 8 min d'échantillonnage) et qu'après 25 min, l'adsorbant est complètement saturé. Cette rapide saturation a été liée à la présence de CO₂ dans le gaz émis du bâtiment, car le N₂O en co-adsorption avec le CO₂ peut être facilement déplacé, comme démontré par Mayinger and Steger (1993). Pendant la période d'échantillonnage, la concentration de CO₂ était de 2000 à 4000 ppm_v dans la ferme 1 et de 4000 à 6000 ppm_v dans la ferme 2. Donc, la concentration de

CO_2 par rapport à la concentration du N_2O ($\sim 0,45 \text{ ppm}_v$) était associée au temps dans lequel le point de percée arrive. Les résultats de cette analyse ont indiqué une limitation de la zéolithe 5A comme adsorbant de N_2O dans les conditions évaluées. Cependant, un adsorbant pour piéger le CO_2 avant le N_2O pourrait être placé dans l'échantillonneur afin de résoudre cet inconvénient et d'augmenter ainsi le temps d'échantillonnage. Aussi, la fabrication d'adsorbants avec une affinité plus grande pour le N_2O par rapport aux autres gaz devrait être considérée. Enfin, il a été analysé qu'il est possible d'adapter l'éFP par la modification du milieu de sorption pour l'estimation des GES sous des conditions des bâtiments d'élevage. Les résultats complets de cette étape du projet sont décrits dans le chapitre 10.

5.5.1 Faisabilité d'échantillonnage à flux passif pour l'estimation des émissions de N_2O

Au cours de l'analyse des résultats décrits au-dessus, il a été identifié que l'éFP peut être une technique alternative pour l'estimation des émissions de N_2O dans les bâtiments de l'élevage. Cependant, les caractéristiques du milieu de sorption des ÉFP devraient être améliorées afin de le rendre plus sélectif pour le piégeage du N_2O dans les conditions et caractéristiques dans lesquelles les gaz sont émis dans les bâtiments de l'élevage.

Certains résultats obtenus pendant différentes évaluations sur terrain ont montré que l'éFP présente une bonne corrélation avec la méthode de détection directe ou avec l'échantillonnage actif. La **Figure 5.5** présente les résultats d'estimation du débit massique du N_2O émis pendant l'évaluation des émissions dans une chambre de chacune de trois fermes expérimentales, soit celles nommées BABE (4 porcs), CRSAD (25 vaches) et Saskatoon (avec 120 porcs). Elle montre que le débit massique du N_2O estimé par l'éFP et par la technique de référence a été en fonction de l'intensité de l'émission de gaz émis selon le niveau de production de chacune des fermes (nombre d'animaux). La valeur du coefficient de détermination (0.82) indique une bonne corrélation de l'éFP par rapport à la méthode de référence. Dans le cas du BABE et de Saskatoon, il est possible de voir une sous-estimation des résultats obtenus par l'éFP attribué au fait que le point de percée a été atteint pendant l'échantillonnage (l'échantillonnage a été de 5 h) et après ce point, le N_2O dans l'air qui traverse l'échantillonneur est passé sans être complètement piégé par l'adsorbant (zéolithe 5A). La surestimation de résultats obtenus pendant l'évaluation dans le CRSAD a été attribuée à défaillances du système de ventilation qui a causé une estimation moins précise de la technique de référence. Afin de quantifier la dispersion observée dans ces résultats, le coefficient de variation a été estimé. Le **Tableau 5.5** présente les résultats de l'analyse statistique de la comparaison de l'éFP et de la méthode de référence. Il montre la valeur moyenne du débit massique estimé, l'écart-type et le coefficient de

variation. Ce dernier a fluctué de 0,5 à 50%. Cependant, si les variables qui produisent ces variations sont expliquées par un modèle de régression, il serait possible de trouver un facteur de correction pour la méthode de l'éFP. Toutefois, plus d'études et d'essais sont nécessaires pour compléter l'analyse de faisabilité technique afin de permettre l'estimation des émissions du N₂O en utilisant l'éFP.

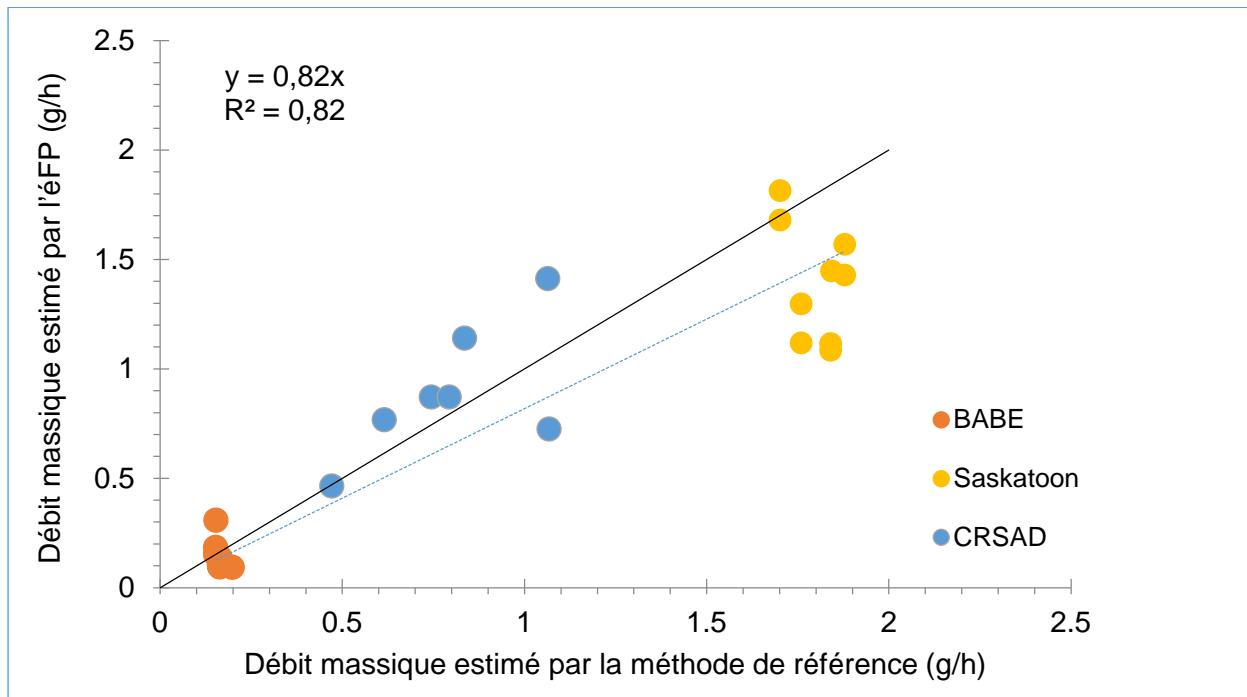


Figure 5.5 Estimation du débit massique émis de trois différentes fermes expérimentales en utilisant l'éFP et une méthode de référence.

Tableau 5.5 Résultats statistiques de la variation entre l'éFP et une méthode de référence.

Ferme	Nombre d'observations	Méthode	Débit massique (gN ₂ O h ⁻¹)	Écart-type	CV* (%)
BABE1	4	Référence	0,16	0,02	13,9
		éFP	0,18	0,09	49,4
BABE2	5	Référence	0,16	<0,01	0,5
		éFP	0,11	0,01	14,2
CRSAD	7	Référence	0,80	0,22	27,4
		éFP	0,89	0,30	34,2
SASKATOON	9	Référence	1,80	0,07	3,9
		éFP	1,39	0,26	18,8

* Coefficient de variation

Une analyse comparative des coûts (préliminaire) de la méthode d'éFP (à l'échelle expérimentale) et la méthode alternative utilisée actuellement par l'équipe de recherche en génie de l'agroenvironnement de l'IRDA pour estimer les émissions de GES (échantillonnage en direct par une unité mobile) a été effectuée. Une séance d'échantillonnage et de mesure d'une semaine a été utilisée comme référence pour la comparaison. Le coût par séance d'échantillonnage estimé pour chaque méthode a été d'environ 1430 \$ dans les conditions évaluées dans cette étude. Toutefois, il a été identifié que l'éFP offre certainement des avantages importants par rapport à la méthode de référence :

1. Le coût des échantilleurs est calculé dans un contexte expérimental et en considérant une mise à l'échelle commerciale, ce coût serait certainement réduit de façon importante. Par exemple, déjà en contexte expérimental, la réduction de coût en fabriquant cinq échantilleurs plutôt qu'un est de 30%, en passant de 501 \$/échantilleur à 350 \$/échantilleur.
2. Une série d'ÉFP peut être utilisée lors de plusieurs échantillonnages. Dans la présente étude, quatre ÉFP ont été utilisées pour effectuer plus de 200 échantillonnages. Toutes les pièces des ÉFP sont remplaçables et faciles à nettoyer ou à désinfecter.
3. L'étape de désorption thermique et d'analyse de laboratoire comprend la dépense la plus importante, soit 90% du coût total (1 289,70 \$/1432,47 \$). Le coût de ces étapes est attribué principalement au coût de la main-d'œuvre. Ces étapes pourraient être optimisées de différentes façons. Par exemple, un procédé pourrait être développé pour qu'un plus grand nombre de cartouches soient désorbées et analysées simultanément.
4. En utilisant une méthode comme l'éFP permettra pour exemple: d'impliquer à les producteurs de l'élevage pour contrôler et estimer les émissions de GES, effectuer un nombre plus grand de mesures dans différents bâtiments d'élevage, obtenir des facteurs d'émissions plus représentatifs du secteur de l'élevage.

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

6.1 CONCLUSIONS

6.1.1 Adsorption du N₂O dans la zéolithe 5A

- Sous les conditions évaluées (pression atmosphérique et température d'environ 25 °C) la masse de N₂O adsorbée par la zéolithe 5A utilisée comme milieu de sorption dans l'ÉFP a été déterminée par la concentration du N₂O et l'épaisseur du lit d'adsorbant. Le débit d'air a déterminé aussi la masse de N₂O adsorbée en fonction de l'épaisseur du lit d'adsorbant.

6.1.2 Désorption thermique des échantillons de N₂O adsorbé sur la zéolithe 5A

- L'efficacité de la désorption thermique utilisée pour la récupération des échantillons de N₂O adsorbés sur la zéolithe 5A a été entre 94 et 97% en utilisant : un temps de préchauffage de 20 min (135 °C), un temps de désorption de 20 min (135 °C) et un débit d'hélium de 130 ml min⁻¹.
- Le coût total pour effectuer la désorption et l'analyse du gaz a été la dépense la plus importante, soit 90 % du coût total (1 289,70 \$/1 432,47 \$) à cause du coût de la main-d'œuvre. Donc, une stratégie pour faire ces opérations avec moins de ressources humaines et en moins de temps doit être considérée.

6.1.3 Performance aérodynamique des ÉsFPs

- La performance aérodynamique des ÉsFP, déterminée par la perte de pression, a été améliorée en utilisant les adsorbants sphériques à la place d'adsorbants en poudre.
- La performance aérodynamique des ÉsFP, déterminée par la relation linéaire entre la vitesse de l'air à l'intérieur et à l'extérieur des ÉsFP, a été en fonction de l'épaisseur du lit d'adsorbant. La performance aérodynamique a amélioré en utilisant un lit adsorbant de 2 à 5 cm.
- Le diamètre de la plaque à orifice utilisée pour contrôler le débit de l'air détermine aussi la performance des ÉsFP. En utilisant un diamètre supérieur à 0,5 mm, la performance des ÉsFP a été améliorée.

6.1.4 Prototype d'ÉFP servant à échantillonner les GES

- Un nouveau prototype d'ÉFP servant à échantillonner les GES a été développé. Ce prototype inclut trois cartouches en série, lesquels peuvent contenir différents adsorbants pour permettre un piégeage plus sélectif des gaz pendant l'échantillonnage. Le coût de fabrication de ce prototype a été estimé à environ 350\$CAN.

- La performance aérodynamique du prototype déterminé par le coefficient de détermination de la relation linéaire entre la vitesse de l'air à l'intérieur et à l'extérieur de l'ÉFP a été appropriée ($R^2=0.95$). Cette performance a été obtenue quand l'ÉFP a été rempli avec 13,6 g de zéolithe 5A et 6,0 g de gel de silice.

6.1.5 Méthodologie adaptée pour estimer les émissions de GES en utilisant l'éFP

- Une méthodologie d'éFP a été adaptée pour l'estimation de GES. La méthodologie a été évaluée pour l'estimation des émissions du N₂O dans les conditions opératoires du secteur de l'élevage (petite, moyenne et grande échelle). À l'échelle expérimentale et dans un temps d'échantillonnage de 1,5 h, l'exactitude et la précision de la méthodologie ont été estimées à environ 88% et 95%, respectivement par rapport à la méthodologie de détection directe. Dans les conditions évaluées, une variation maximale entre l'éFP et la détection directe d'environ de 12% a été estimée.
- À l'échelle commerciale (évaluation dans deux fermes québécoises), la masse de N₂O adsorbée sur la zéolithe 5A a été en fonction de la concentration de N₂O, la vitesse et le débit du gaz émis et principalement en fonction du temps d'échantillonnage. Cependant, l'exactitude et la précision de la méthodologie ont été affectées pour la capacité d'adsorption du milieu de sorption utilisé dans les ÉsFP. Un temps de percé d'environ 8 min pendant l'adsorption du N₂O dans la zéolithe 5A a été estimé.
- Les résultats obtenus pendant les différentes évaluations sur le terrain ont montré que l'éFP présente une bonne corrélation par rapport à la méthode de détection directe ou l'échantillonnage active ($R^2 =0.82$) avec un coefficient de variation entre 0,5 et 50%. Cette variation a été attribuée aux conditions opératoires et les caractéristiques du gaz émis. L'étude préliminaire de la faisabilité de l'échantillonnage à flux a montré que cette technique peut être adaptée et optimisée afin d'estimer les émissions de GES provenant de bâtiments de l'élevage avec moins d'exigences au niveau opérationnel et nécessitant un budget moins élevé.

6.2 PERSPECTIVES

- Prendre en compte que l'échantillonnage à flux passif peut être adapté pour estimer les émissions des bâtiments d'élevage, le développement de nouveaux adsorbants à haute capacité d'adsorption pour faciliter le piégeage de GES dans les conditions opératoires du secteur de l'élevage est fortement suggéré afin d'améliorer la performance de cette technique et simplifier la stratégie d'échantillonnage dans les fermes à l'échelle commerciale.
- Il est aussi suggéré de placer dans les ÉFP, une série de lits de différents adsorbants afin de concevoir un milieu de sorption plus sélectif. Par exemple, l'évaluation de matériaux et de configurations similaires à celles utilisées dans les colonnes de séparation par chromatographie en phase gazeuse.
- Effectuer la modélisation des résultats afin de définir un modèle mathématique de régression pour expliquer la masse de gaz collectée dans les ÉFP sous les conditions opératoires du secteur de l'élevage est aussi suggéré.
- Finalement, l'évaluation d'échantillonnage à flux passif pour estimer les émissions d'autres contaminants de sources agricoles représente aussi un potentiel de cette technique

CHAPITRE 7

BIBLIOGRAPHIE

- AAFC (2017) Agriculture and Agri-Food Canada. Récupéré de [http://www.agr.gc.ca/eng/programs-and-services/agricultural-greenhouse-gases-program/?id=1461247059955](http://www.agr.gc.ca/eng/programs-and-services/list-of-programs-and-services/agricultural-greenhouse-gases-program/?id=1461247059955). [Consulté le 25 November].
- Al-Shemmeri, T (2012) Engineering Fluid Mechanics: Ventus Publishing ApS.).
- Alemu, AW, Amiro, BD, Bittman, S, MacDonald, D & Ominski, KH (2017) Greenhouse gas emission of Canadian cow-calf operations: A whole-farm assessment of 295 farms. *Agricultural systems* 151:73-83.
- Amon, B, Kryvoruchko, V, Fröhlich, M, Amon, T, Pöllinger, A, Mösenbacher, I & Hausleitner, A (2007) Ammonia and greenhouse gas emissions from a straw flow system for fattening pigs: Housing and manure storage. *Livestock Science* 112(3):199-207.
- Barton, L, Wolf, B, Rowlings, D, Scheer, C, Kiese, R, Grace, P, Stefanova, K & Butterbach-Bahl, K (2015) Sampling frequency affects estimates of annual nitrous oxide fluxes. *Scientific reports* 5(15912):1-9.
- Bonifacio, HF, Rotz, CA, Leytem, AB, Waldrip, HM & Todd, RW (2015) Process-based modeling of ammonia and nitrous oxide emissions from open-lot beef and dairy facilities. *Transactions of the ASABE* 58(3):827-846.
- Broucek, J (2018) Nitrous Oxide Release from Poultry and Pig Housing. *Polish Journal of Environmental Studies* 27(2).
- Carmichael, GR, Ferm, M, Thongboonchoo, N, Woo, J-H, Chan, L, Murano, K, Viet, PH, Mossberg, C, Bala, R & Boonjawat, J (2003) Measurements of sulfur dioxide, ozone and ammonia concentrations in Asia, Africa, and South America using passive samplers. *Atmospheric Environment* 37(9):1293-1308.
- Dore, C, Jones, B, Scholtens, R, Huis, J, Burgess, L & Phillips, V (2004) Measuring ammonia emission rates from livestock buildings and manure stores—Part 2: Comparative demonstrations of three methods on the farm. *Atmospheric Environment* 38(19):3017-3024.
- EPA (2013) Global mitigation of non-CO₂ Greenhouse Gases: 2010-2030. EPA-430-R-13-011. Environmental Protection Agency. Office of Atmospheric Programs, Washington, DC 20005, 410.
- FAO (2017) Greenhouse Gas Emissions from Agriculture, Forestry and Other Land Use. Récupéré de <http://www.fao.org/resources/infographics/infographics-details/en/c/218650/>.
- FAOSTAT (2017) Agricultural statistics database. Récupéré de <http://fenix.fao.org/faostat/dev/latest/en/#home>. [Consulté 20 novembre 2017]).
- Ferm, M (1986) *Concentration measurements and equilibrium studies of ammonium, nitrate and sulphur species in air and precipitation*. Doctoral thesis (University of Gothenburg). <http://hdl.handle.net/2077/10968>
- Fondazzone, SM-I (2006) Radiello Manual. . Fondazione Salvatore MAUGERI-IRCCS. Centro di Ricerche Ambientali. Edition, S. Récupéré de <http://www.radiello.com/english/Radiello's%20manual%2001-06.pdf>. p 56.
- Foster, P, Ramaswamy, V, Artaxo, P, Berntsen, T, Betts, R, Fahey, DW, Haywood, J, Lean, J, Lowe, DC, Myhre, G, Nganga, J, Prinn, R, Raga, G, Schulz, M & Dorland, RV (2007) *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge and New York

- Francesco, NT, Condor-Golec, RD, Salvatore, M, Piersante, A, Federici, S, Ferrara, A, Rossi, S, Flammini, A, Cardenas, P, Biancalani, R, Jacobs, H, Prasula, P & Prosperi, P (2015) Estimating Greenhouse Gas Emissions In Agriculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome. sous la dir. de Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Gaudet, E, Godbout, S, Marquis, A, Sneath, R, Phillips, R & Lemay, S (2005) Passive Flux Sampler for Measuring Nitrous Oxide and Methane Emissions from Agricultural Sources. *The Canadian Society for Engineering in Agricultural, Food and Biological Systems* 05-072:Winnipeg, Manitoba.
- Godbout, S, Pelletier, F, Larouche, J, Belzile, M, Feddes, J, Fournel, S, Lemay, S & Palacios, J (2012) Greenhouse gas emissions non-cattle confinement buildings: monitoring, emission factors and mitigation. Available from: <http://www.intechopen.com/books/greenhouse-gases-emission-measurement-and-management/greenhouse-gas-emissions-from-non-cattle-confined-buildings-monitoring-emission-factor-and-mitigation>. *Greenhouse Gases-Emission, Measurement and Management*, (Ed.), DG (Édit.) InTech. p 101-126. 978-953-51-0323-3.
- Godbout, S, Phillips, V & Sneath, R (2006) Passive flux samplers to measure nitrous oxide and methane emissions from agricultural sources, Part 1: Adsorbent selection. *Biosystems engineering* 94(4):587-596.
- Grainger, C, Clarke, T, McGinn, S, Auldist, M, Beauchemin, K, Hannah, M, Waghorn, G, Clark, H & Eckard, R (2007) Methane emissions from dairy cows measured using the sulfur hexafluoride (SF_6) tracer and chamber techniques. *Journal of dairy science* 90(6):2755-2766.
- Groen, JC, Pérez-Ramírez, J & Zhu, W (2002) Adsorption of nitrous oxide on silicalite-1. *Journal of Chemical & Engineering Data* 47(3):587-589.
- Hassouna, M & Eglin, T (2015) Mesurer les émissions gazeuses en élevage–Gaz à effet de serre, ammoniac et oxydes d'azote. *Diffusion INRA-ADEME*.
- IPCC (2006) *Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Prepared by the National Greenhouses Gas Inventories Programme*. [Eggleston, H, Buendia, L, Miwa, K, Ngara, T, Tanabe, K & (Eds.)] IGES, Japan
- IPCC (2014) *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. [Edenhofer, O, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. Von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (Eds.)] Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA
- IPCC (2018) Special Report on Global Warming of 1.5 °C (SR15). Récupéré de <http://www.ipcc.ch/report/sr15/>. [Consulté le 20 février 2018].
- Jann, O & Wilke, O (2007) *Organic Indoor Air Pollutants: Occurrence, Measurement, Evaluation*. John Wiley & Sons. 31-34 p
- Keffala, C, Mhamdi, N, Mahmoudi, Y, Godbout, S & Palacios, J (2017) Validation of the theory of passive flux sampling for the measurement of greenhouse gases: study of pressure loss in animal housing. *Journal of new sciences* 2(1):21-30.
- Khan, R, Müller, C & Sommer, SG (1997) Micrometeorological mass balance technique for measuring CH_4 emission from stored cattle slurry. *Biology and fertility of soils* 24(4):442-444.
- Laguë, C, Gaudet, E, Agnew, J & Fonstad, T (2005) Greenhouse gas emissions from liquid swine manure storage facilities in Saskatchewan. *Transactions of the ASABE* 48(6):2289-2296.

- Larios, AD, Brar, SK, Ramírez, AA, Godbout, S, Sandoval-Salas, F & Palacios, JH (2016) Challenges in the measurement of emissions of nitrous oxide and methane from livestock sector. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 15(2):285-297.
- Larios, AD, Brar, SK, Ramírez, AA, Godbout, S, Sandoval-Salas, F, Palacios, JH, Dubé, P, Delgado, B & Giroir-Fendler, A (2017) Parameters determining the use of zeolite 5A as collector medium in passive flux samplers to estimate N₂O emissions from livestock sources. *Environmental Science and Pollution Research* 24(13):12136-12143.
- Larios, AD, Godbout, S, Brar, SK, Palacios, J, Zegan, D, Avalos-Ramírez, A & Sandoval-Salas, F (2018) Development of passive flux samplers based on adsorption to estimate greenhouse gas emissions from agricultural sources. *Biosystems engineering* 169:165-174.
- Laville, P, Neri, S, Continanza, D, Ferrante Vero, L, Bosco, S & Virgili, G (2015) Cross-Validation of a mobile N₂O flux prototype (IPNOA) using Micrometeorological and Chamber methods. *J. Energy Power Engine* 9:375-385.
- Leuning, R, Freney, J, Denmead, O & Simpson, J (1985) A sampler for measuring atmospheric ammonia flux. *Atmospheric Environment* (1967) 19(7):1117-1124.
- Lodge Jr, JP (1988) *Methods of air sampling and analysis*. Lewis Publishers, Whashington, DC. 767 p
- Markes-International (2014) Advise on sorbent selection, tube conditioning, tube storage and air sampling. Récupéré de <https://sim-qmbh.de/de/support/downloads/81-sorbent-selection-and-conditioning-sample-tubes/file.html>. [Consulté octobre 2014].
- Mayinger, F & Steger, RE (1993) Experimental and Theoretical Investigations Concerning Coadsorption of. *Journal of Energy* 15:165-177.
- Mosquera, J, Monteny, G & Erisman, J (2005) Overview and assessment of techniques to measure ammonia emissions from animal houses: the case of the Netherlands. *Environmental Pollution* 135(3):381-388.
- Mosquera, J, Scholtens, R & Ogink, N (2003) Using passive flux samplers to determine the ammonia emission from mechanically ventilated animal houses. *2003 ASABE Annual Meeting*. American Society of Agricultural and Biological Engineers, p 1.
- Mosquera, JL (2003) *Guidelines for the use of passive flux samplers (PFS) to measure ammonia emissions from mechanically ventilated animal houses*. IMAG (Raport 2003-13), Wageningen-UR, Instituut voor Milieu- en Agritechniek; 2003. 39 p
- Muller, A, Jawtusch, J, Gattinger, A, Göltenboth, F & Olesen, J (2011) *Mitigating greenhouse gases in agriculture*. Diakonisches Werk der EKD e.V., Germany. 88 p
- Ngwabie, N, Jeppsson, K-H, Nimmermark, S, Swensson, C & Gustafsson, G (2009) Multi-location measurements of greenhouse gases and emission rates of methane and ammonia from a naturally-ventilated barn for dairy cows. *Biosystems engineering* 103(1):68-77.
- Ogink, N, Mosquera, J, Calvet, S & Zhang, G (2013) Methods for measuring gas emissions from naturally ventilated livestock buildings: developments over the last decade and perspectives for improvement. *Biosystems engineering* 116(3):297-308.
- Palacios, J, Godbout, S, Lagacé, R, Pelletier, F, Larouche, J, Potvin, L & Lemay, S (2010) *Improvement of passive flux sampler for the measurement of nitrous oxide (N₂O)*. Maîtrise en Génie Agroalimentaire (Université Laval, Québec). 95 p
- Peng, Y, Zhang, F, Xu, C, Xiao, Q, Zhong, Y & Zhu, W (2009) Adsorption of nitrous oxide on activated carbons. *Journal of Chemical & Engineering Data* 54(11):3079-3081.
- Rapson, TD & Dacres, H (2014) Analytical techniques for measuring nitrous oxide. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 54:65-74.
- Saha, D, Bao, Z, Jia, F & Deng, S (2010) Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A. *Environmental science & technology* 44(5):1820-1826.

- Saha, D & Deng, S (2010a) Adsorption equilibrium and kinetics of CO₂, CH₄, N₂O, and NH₃ on ordered mesoporous carbon. *Journal of colloid and interface science* 345(2):402-409.
- Saha, D & Deng, S (2010b) Adsorption equilibrium, kinetics, and enthalpy of N₂O on zeolite 4A and 13X. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55(9):3312-3317.
- Samer, M, Müller, H-J, Fiedler, M, Berg, W & Brunsch, R (2014) Measurement of ventilation rate in livestock buildings with radioactive tracer gas technique: theory and methodology. *Indoor and Built Environment* 23(5):692-708.
- Schjoerring, J, Sommer, SG & Ferm, M (1992) A simple passive sampler for measuring ammonia emission in the field. *Water, Air, & Soil Pollution* 62(1):13-24.
- Scholtens, R, Hol, J, Wagemans, M & Phillips, V (2003) Improved passive flux samplers for measuring ammonia emissions from animal houses, Part 1: Basic principles. *Biosystems engineering* 85(1):95-100.
- Sneath, R, Beline, F, Hilhorst, M & Peu, P (2006) Monitoring GHG from manure stores on organic and conventional dairy farms. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 112(2):122-128.
- Tubiello, F, Salvatore, M, Cónedor Golec, R, Ferrara, A, Rossi, S, Biancalani, R, Federici, S, Jacobs, H & Flammini, A (2014) Agriculture, forestry and other land use emissions by sources and removals by sinks. Statistics Division, Food and Agriculture Organization, Rome. ESS Working Paper No. 2).
- Uhde, E (Édit) (2009) *Application of solid sorbents for the sampling of volatile organic compounds in indoor air*. 1-17 p.
- Wu, W, Zhang, G & Kai, P (2012) Ammonia and methane emissions from two naturally ventilated dairy cattle buildings and the influence of climatic factors on ammonia emissions. *Atmospheric Environment* 61:232-243.
- Zhang, G, Strøm, JS, Li, B, Rom, HB, Morsing, S, Dahl, P & Wang, C (2005) Emission of ammonia and other contaminant gases from naturally ventilated dairy cattle buildings. *Biosystems engineering* 92(3):355-364.
- Zhang, R (2013) *Measurement of Effective Diffusivity: Chromatographic Method (Pellets & Monoliths)*. Doctor of Philosophy (University of Bath, United Kingdom). 387 p
- Zhu, G, Ma, X, Gao, Z, Ma, W, Li, J & Cai, Z (2014) Characterizing CH₄ and N₂O emissions from an intensive dairy operation in summer and fall in China. *Atmospheric Environment* 83:245-253.

DEUXIÈME PARTIE : PUBLICATIONS DES TRAVAUX DE CETTE THÈSE

CHAPITRE 8

PARAMETERS DETERMINING THE USE OF ZEOLITE 5A AS COLLECTOR MEDIUM IN PASSIVE FLUX SAMPLERS TO ESTIMATE N₂O EMISSIONS FROM LIVESTOCK SOURCES

Araceli D. Larios^{ad}, Satinder Kaur Brar^{a*}, Antonio Avalos Ramírez^{ab}, Stéphane Godbout^c, Fabiola Sandoval-Salas^{ad}, Joahnn H. Palacios^c, Patrick Dubé^c, Beatriz Delgado^{c,e,f}, Anne Giroir-Fendler^e

^a*Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), Centre Eau, Terre & Environnement. 490, rue de la Couronne, Quebec (QC), G1K 9A9, Canada.*

^b*Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales (CNETE). 2263, av. du Collège, Shawinigan (QC), G9N 6V8, Canada.*

^c*Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA). 2700 rue Einstein, Quebec (QC), G1P 3W8, Canada.*

^d*Instituto Tecnológico Superior de Perote. Km 2.5. Carretera Perote- México. Perote, 91270, México.*

^e*Université Lyon 1, CNRS, UMR 5256, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON). 2 avenue Albert Einstein, Villeurbanne, 69626, France.*

^f*Université Laval, 2425 rue de l'agriculture, Quebec (Qc), G1V 0A6, Canada.*

* Correspondence:

Dr. Satinder Kaur Brar, Professor,

Telephone: + 418 654 3116; Fax: + 418 654 2600,

E-mail: satinder.brar@ete.inrs.ca

Article publié dans la revue: Environ Sci Pollut Res (2017) 24:12136–12143

8.1 Résumé

La présente étude cherche à analyser l'effet des paramètres qui déterminent l'utilisation de la zéolithe 5A comme milieu collecteur dans les échantillonneurs à flux passif (ÉsFP), lesquels ont été développés pour estimer les émissions de N₂O des bâtiments d'élevage. Aussi elle cherche à évaluer la masse de N₂O recueillie sur la zéolithe 5A en fonction du débit de gaz (40 et 130 ml min⁻¹), de la masse d'entrée de N₂O au l'ÉFP (de 7 à 84 µg), de la masse adsorbant (4,0 et 13,6 g), de la longueur du lit d'adsorbant (1,9 et 10,9 cm) et de la concentration de N₂O à l'entrée du système (0,6 et 2,0 ppm_v). La masse de N₂O recueillie sur la zéolithe 5A variait de 1,24 à 6,19 µg de N₂O par gramme d'adsorbant. Cette masse variait principalement en fonction de la concentration en N₂O à l'entrée et de la masse d'adsorbant contenue dans l'ÉFP. Les tests ont été effectués en utilisant des ÉFP dans deux des huit chambres d'une ferme expérimentale. Il a été constaté qu'avec un temps de l'échantillonnage de 1,5 h, l'exactitude et la précision de l'ÉFP étaient adéquates. Dans les conditions expérimentales, une variation maximale d'environ 12% entre l'ÉFP et la technique de détection directe, a été obtenue lors de l'estimation du débit massique de N₂O émis.

Mots-clés: Gaz à effet de serre; N₂O; échantillonnage à flux passif; zéolithe 5A; capacité d'adsorption; temps de percée

8.2 Abstract

The present study analyzes the effect of parameters that determine the use of the zeolite 5A as collector medium in passive flux samplers (PFS) developed to estimate N₂O emissions from livestock buildings. The study analyzes the mass of N₂O collected on the zeolite 5A as a function of gas flow rate (40 and 130 ml/min), inlet mass of N₂O to the PFS (from 7 to 84 µg), adsorbent mass (4 and 13.6 g), length of the adsorbent bed (1.9 and 10.9 cm) and inlet N₂O concentration (0.6 and 2 ppm_v). The mass of N₂O collected on the zeolite 5A ranged from 1.24 to 6.19 µg of N₂O/g of adsorbent, which was mainly affected by inlet N₂O concentration and mass of adsorbent contained in the PFS. The mass of N₂O collected presented a significant relationship with the inlet N₂O concentration and the adsorbent bed. Tests were performed using PFS in a laboratory farm under semi-real conditions. It was found that at sampling time of 1.5 h, the accuracy and precision of PFS was appropriate. Under evaluated conditions, a maximum variation between PFS and direct detection of around 12% was estimated.

Keywords: Greenhouse gases, N₂O, passive flux sampling, zeolite 5A, adsorption capacity, and breakthrough time.

8.3 Introduction

The measurement of N₂O emissions from agricultural sources, such as livestock sector, faces challenges because most of methodologies used are complex and expensive. Moreover, there are substantial spatial and temporal variations among sources, which are often not considered in the estimation of emission factors used to integrate local and global inventories (Larios *et al.*, 2016, FAO, 2017). Therefore, lack of appropriate, robust and economic methodologies has been recently identified (Berndt & Tomkins, 2013, FAO, 2017).

Passive flux sampling (PFS) encompasses low operational and capital investment requirements to quantify gas emissions (Mosquera *et al.*, 2003, Dore *et al.*, 2004). This technique has been widely used to estimate NH₃ emissions from soil, manure management and buildings with mechanical ventilation (Leuning *et al.*, 1985, Mosquera *et al.*, 2003, Scholtens *et al.*, 2003). However, the application of PFS to measure N₂O emissions is scarce.

Frequently, PFS are considered similar to passive samplers (PS) which are widely used for monitoring environment air quality to determinate gas concentrations (Carmichael *et al.*, 2003). In PS, gaseous molecules cross a cylindrical tube or box by diffusion, which is mainly driven by the concentration gradient between the environment and the sorbent, which should be negligible (Carmichael *et al.*, 2003, Fondazone, 2006). Also in PS, other transport mechanisms than molecular diffusion or permeation must be negligible. In contrast, PFS are used to quantify the mass flow, which enables directly to estimate the emission of the gas target.

PFS are based on two principles: 1) aerodynamic behavior which requires that air velocity inside the PFS is proportional to the gas flow velocity surrounding the sampler (Scholtens *et al.*, 2003). This behavior is mainly regulated by an orifice placed in the sampler. 2) adsorption capacity of the collector medium to capture the gas sample, which is generally dependent on the air flow rate passing through the sampler, the N₂O concentration in the inlet air and the mass of the adsorbent used. In PFS, the mass of adsorbent must be correctly estimated to ensure the complete trapping of a gas sample during a specific sampling time. The saturation of the adsorbent used as collector medium has to be avoided for accurate measurement.

The application of passive flux sampling technique in the measurement of N₂O emissions was reported by Godbout *et al.* (2006). They designed passive flux sampler prototypes packed with several adsorbents to capture N₂O and CH₄ being the zeolite 5A the best adsorbent compared to activated carbon Carboxen 1018 and Carboxen 1021. According to literature, zeolite 5A shows higher adsorption capacity due to its higher affinity to adsorb N₂O at elevated partial

pressures ~ 100 kPa (Saha *et al.*, 2010). However, as the collection of the target gas using PFS packed with zeolite 5A must be performed under atmospheric conditions of pressure and temperature, the adsorption capacity of zeolite 5A can be significantly decreased.

The mass of N₂O collected in PFS will depend on the adsorption capacity of the adsorbent, as well as the characteristics of the adsorbent bed and the conditions under which the PFS are exposed. The objective of this work was to analyze the parameters that determine the use of zeolite 5A as collector medium in PFS under required conditions to estimate N₂O emissions from livestock sources. The mass of N₂O collected on zeolite 5A as a function of the air flow rate, the length of the adsorbent bed and initial N₂O concentration were evaluated at atmospheric pressure and temperature from 20 to 25° C. The mass of N₂O collected on zeolite 5A was estimated using the breakthrough point method when the outlet N₂O concentration corresponds to 5% of inlet concentration. Afterwards, statistical analysis was performed to evaluate the relationship between evaluated parameters and the mass of N₂O collected on zeolite 5A. Also, the performance of zeolite 5A in PFS exposed to lower N₂O concentrations in a laboratory farm is presented.

8.4 Materials and methods

8.4.1 Passive flux sampler and adsorbent material

A prototype of passive flux sampler constructed on PVC using 1.9 cm diameter tubes was used to study the adsorption of N₂O on zeolite 5A (msorbR, Delta adsorbents Co., USA). Two configurations were evaluated in this work. The first one included an arrangement of three consecutive layers of 4 g of adsorbent. The second one included one single layer containing 13.6 g of adsorbent (**Figure 8.1**). Configurations 1 and 2 had a bed depth of 1.95 and 10.9 cm, a bed volume of 5.52 and 22.2 cm³, and a void volume of 0.50 and 2.04 cm³ respectively.

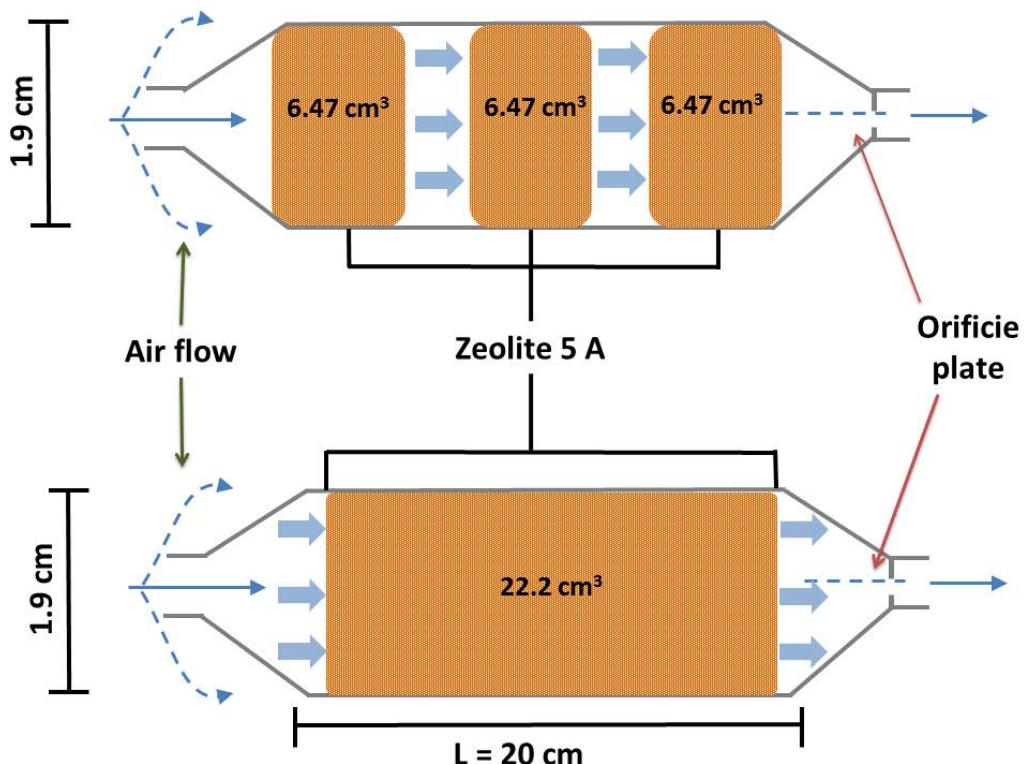


Figure 8.1 Passive flux samples configurations.

The adsorbent used was Zeolite 5A in spheres with particle size distribution from 1.6 to 2.5 mm. The adsorbent properties such as surface area, pore volume and pore diameter 5.2Å were evaluated using a sorptometer (ASAP 2010, Micromeritics, Germany), with N₂ molecule as reference model at 77 °K. Samples of 0.12 g were outgassed overnight before analysis at 573 °K under vacuum (5E-3 Torr). The surface area and the pore volume were then calculated by multi-point BET and Horvath- Kawazoe methods, respectively (Horvath & Kawazoe, 1983, Sing, 1985).

8.4.2 Adsorption tests

In order to activate zeolite 5A, it was conditioned by heating at 320 ± 1 °C for 4 h. Thereafter, the adsorbent was placed in a desiccator for 30 min. Hermetic glass vials of 20 ml (Chromatographic specialties Inc, USA) were prepared using 4 g or 13.6 g of adsorbent. Later, vials containing the conditioned adsorbent were opened to put the adsorbent in the sampler before each corresponding adsorption test. At the end of adsorption tests, the adsorbent was placed back in the vials for N₂O desorption.

Two N₂O concentrations (0.6 and 2 ppm_v) were evaluated in the adsorption tests. Certified gas at a concentration of 2 ppm_v of N₂O diluted in N₂ (BOC GAZ, Canada) was used for the first set of adsorption tests. The gas was directly injected to the sampler at a flow rate of 40 and 130 ml min⁻¹ corresponding to a low and a high internal flow rate that sampler prototype will have during field conditions. The outlet gas from sampler was collected each 15 or 30 min in ethyl vinyl acetate (EVA) bags of 2 L (Metrix Co., USA). The gas concentration in EVA bags was determined by using gas chromatography analysis (Clarus 680 GC coupled to Clarus SQ 8T MS, Perkin Elmer, USA). The adsorption tests were concluded in the time required to define the breakthrough point. This point was established when the concentration of the outlet gas, after passing through the adsorbent bed, was 5% of inlet concentration. In the second set of experiments, the N₂O at 2 ppm_v was diluted with compressed dry air by using a dynamic dilution calibrator (Model 700E, Teledyne instruments, USA) in order to produce a gas mixture containing N₂O at 0.6 ppm_v. This concentration was selected in order to enable the detection of the N₂O in the outlet gas at C/Co= 0.05 by gas chromatography and to determine the adsorption capacity of zeolite 5A at N₂O concentration close to that in a livestock building, which is reported from 0.35 to 0.6 ppm_v (Rong *et al.*, 2014, Mihina, 2015). The gas was injected into the sampler at a flow rate of 130 ml min⁻¹. The outlet gas from sampler was also collected in EVA bags each 15 or 30 min to determine the gas concentration by using gas chromatography analysis as in the first set of experiments. The adsorption test was finished in the time required to define the breakthrough point. Two passive flux samplers were evaluated in each one of the tests and the experiment was duplicated.

8.4.3 Estimation of the mass of N₂O collected on zeolite 5A in the breakthrough point

The breakthrough point determined in the adsorption tests was used to estimate the mass of N₂O collected on zeolite 5A. Using a plot of the relation of N₂O concentration as a function of time, the breakthrough point was identified (McClenney & Colón, 1998, Jann & Wilke, 2007, Markes-International, 2014). Furthermore, the mass of N₂O collected on adsorbent bed by

unitary mass of adsorbent was calculated as a function of time at the breakthrough point, air flow rate, N₂O concentration in the inlet gas and adsorbent mass by using **Equation 9** (Chang *et al.*, 2013). Two passive flux samplers were evaluated in each one of the tests and the experiment was duplicated.

$$m_c/g_{ad} = Qt_bC_0\rho/(m_{ad}1000000) \quad (9)$$

where m_c/g_{ad} is the mass of N₂O collected at the breakthrough point (μg of N₂O adsorbed per g of adsorbent); Q is the air flow rate (ml min⁻¹), t_b is breakthrough time (min), C_0 is the inlet concentration of N₂O (ppm_v), ρ is the N₂O density at 25 °C (μg ml⁻¹), m is the mass of adsorbent (g) and 1000000 is the factor for converting from m³ to ml.

8.4.4 Performance of zeolite 5A in PFS exposed to lower N₂O concentrations in a laboratory farm

The experiments were carried out in two rooms of a laboratory farm used in lateral projects for animal growth. The dimensions of the room were 1.2 m wide x 2.4 m long x 2.4 m high. Three pigs with a weight of around 287 Kg were allotted in each room. N₂O concentration was directly measured by gas chromatography by pumping the air to a mobile laboratory through Teflon™ tubing. A data logger then recorded the values measured every 180 min. The N₂O concentration was around 0.38 ppm_v during all the sampling campaign. Concentration measurements were continuously taken during the entire experiment and were synchronized with the air flow rate. The air flow rate was calculated by measuring the difference in static pressure produced by a controlled 204 mm diameter orifice damper (200 Original Iris Damper, Continental Inc., accuracy: ± 5%) located in the ventilation duct. The air flow rate and N₂O concentrations were used to estimate the mass flow of N₂O from the emissions source (Godbout *et al.*, 2012). The air flow rate was maintained from 4 to 4.5 m³ min⁻¹; at ~ 20°C and the moisture from 22 to 30% throughout the experimental period. In parallel, two passive flux samplers packed with adsorbent were placed facing the emission source direction in the ventilation shafts of each room. A configuration of a PFS in three layers was used. The first layer was packed with silica gel to collect the moisture from the air flow in the inlet of the PFS. The second layer was packed with 13.6 g of zeolite 5A in order to collect N₂O. The third cartridge was left empty. The adsorbent in the samplers was replaced with respect to sampling time (from 1.5 to 3.75 h). At the end of each sampling period, the adsorbent used was placed in a glass vial hermetically closed and conserved at 4±1 °C. After each sampling period, the samples were transported to the laboratory. The gas adsorbed on zeolite 5A was then desorbed and quantified by thermal desorption to estimate the mass of N₂O collected during each sampling point. N₂O adsorbed on

silica gel was also measured. However, under evaluated conditions, the mass of N₂O adsorbed on silica gel was estimated as negligible in comparison with the N₂O adsorbed on zeolite 5A. The mass flow estimated by PFS was calculated using **Equation 10**. This experiment comprised 16 passive flux sampling tests. In each test two passive flux samplers were placed by room to include a replica by each test in the experiment.

$$F = \frac{m}{\pi r^2 K \Delta t} (A) \quad (10)$$

where F is the mass flow (g N₂O h⁻¹); m is the mass of the target gas collected in the PFS (g); r is the radius of the internal orifice (m); K is the Ferm constant from the calibration of the PFS; Δt is the sampling time (h); A is the area of the ventilation shafts (Mosquera *et al.*, 2003).

8.4.5 Gas chromatography analysis

N₂O concentration was analyzed using a gas chromatograph (GC Clarus 680) coupled to a mass spectrometer (Clarus SQ 8T; Perkin Elmer, USA). The GC was calibrated at the beginning of each day with certified calibration gas mixture of N₂O at 2 ppm_v (BOC GAZ, Canada) and each of the four unknown samples. The samplers were placed in the thermostated oven compartment for 2 min at 50 °C. Afterwards, the samples were pressurized for 2 min at 110.32 kPa. A gas sample volume of 100 µl was injected into an analytical column Rt-Q-bond (30-m x 0.25-mm i.d., 8µm film, Restek, Canada) using 0.9 ml min⁻¹ of He as carrier gas. The temperature in the GC injector was kept at 100 °C and the temperature in the oven was 30 °C for 4 min, then it was increased to 150 °C at 100 °C min⁻¹ and kept constant for 1 min. For these conditions, the N₂O peak was observed at 3.42 min. The interface temperature between column and MS detector was 150 °C. An electron impact ionization of 70 eV and an ion source temperature of 220 °C were used. The mass spectrometer was used in SIM mode.

8.4.6 Statistical analysis

A Student's t-test was applied to evaluate the difference between the mass of N₂O collected by using different adsorbent beds. Also, a multiple linear regression analysis was applied to analyze the linear relation among the evaluated parameters and the mass of N₂O collected. R statistical software version 3.1.3 for Windows was used to perform this analysis. Also, Microsoft Excel software was used to estimate the standard deviation in each serial of experiments.

8.5 Results and discussion

8.5.1 Characterization of zeolite 5A and mass of N₂O collected on zeolite 5A (in the breakthrough point) as a function of gas flow rate and adsorbent mass.

Firstly, the characteristics of zeolite 5A were evaluated and results are presented in **Table 8.1**. Results showed similar values to those reported for zeolite 5A in the literature (Jacobs *et al.*, 2001, Cejka *et al.*, 2007). After that, the mass of N₂O collected on the adsorbent bed was estimated in the breakthrough point. This point was established when the N₂O concentration in the outlet gas was 5% of inlet concentration. **Figure 8.2** shows the breakthrough curve of zeolite using a N₂O concentration of 2 ppm, on 4 g of adsorbent (1.9 cm length) at two levels of flow rate, 40 and 130 ml min⁻¹. For the air flow rate of 40 ml min⁻¹, the breakthrough point was reached in 98 min. The mass of N₂O collected in this time was 3.53 µg of N₂O g⁻¹ of adsorbent. However, when the air flow rate was increased to 130 ml min⁻¹, the breakthrough point was quickly reached at 15 min. During this time, the mass of N₂O collected was 1.76 µg of N₂O g⁻¹ of adsorbent. This behavior could be related to the fact that, the contact time of the gas with the adsorbent decreased, affecting the physicochemical interactions between N₂O and zeolite 5A, and hence the weak physisorption links. Similar effect of the air flow rate has been reported for studies related to removal of pollutants using adsorption columns (Kananpanah *et al.*, 2009).

Table 8.1 Characterization of zeolite 5A.

Surface area (m ² /g)	Pore volume cm ³ /g	Pore diameter Å
539	0.27	5.2

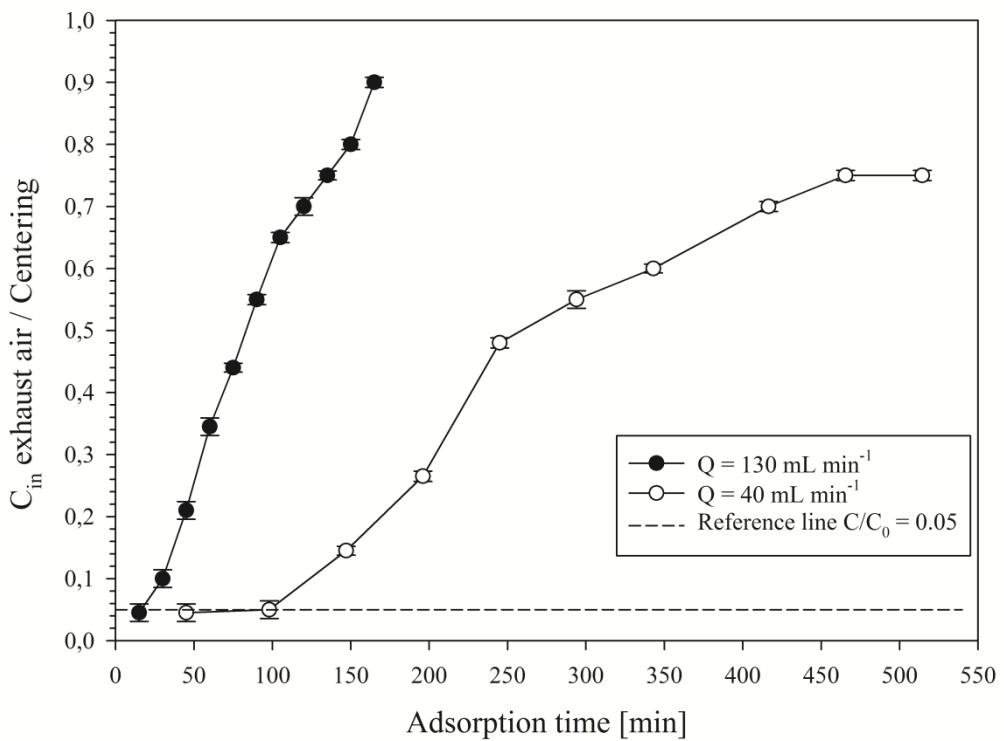


Figure 8.2 Breakthrough curve of zeolite 5A to collect N_2O at two gas flow rates ($[\text{N}_2\text{O}]$ at 2 ppm_v, 4 g of adsorbent and length column of 1.9 cm).

Considering the previous results, the length of the adsorbent bed was increased from 1.95 to 10.9 cm containing 13.6 g of adsorbent. The mass of N_2O collected on the adsorbent bed was also evaluated at the breakthrough point at an air flow rate of 40 ml min^{-1} and 130 ml min^{-1} .

Figure 8.3 shows the breakthrough curves from these experiments. It can be seen that the breakthrough point was extended to 570 min and 180 min, respectively. Under these conditions, 82.1 and 84.2 μg of N_2O at 2 ppm_v were adsorbed on 13.6 g of zeolite 5A for the air flow rate of 40 ml min^{-1} and 130 ml min^{-1} , respectively. Thus, the adsorption capacity for the zeolite 5A in these conditions was 6.04 and 6.19 μg of N_2O g^{-1} of adsorbent for 40 ml min^{-1} and 130 ml min^{-1} , respectively. According to the results from a Student's t-test, the difference between these two values was not significant at $\alpha=0.05$. This indicates that for bed length smaller than 10.9 cm diffusion and flow rate patterns should interfere with gas-adsorbent interactions decreasing the mass of gas that can be collected when these interferences are eliminated.

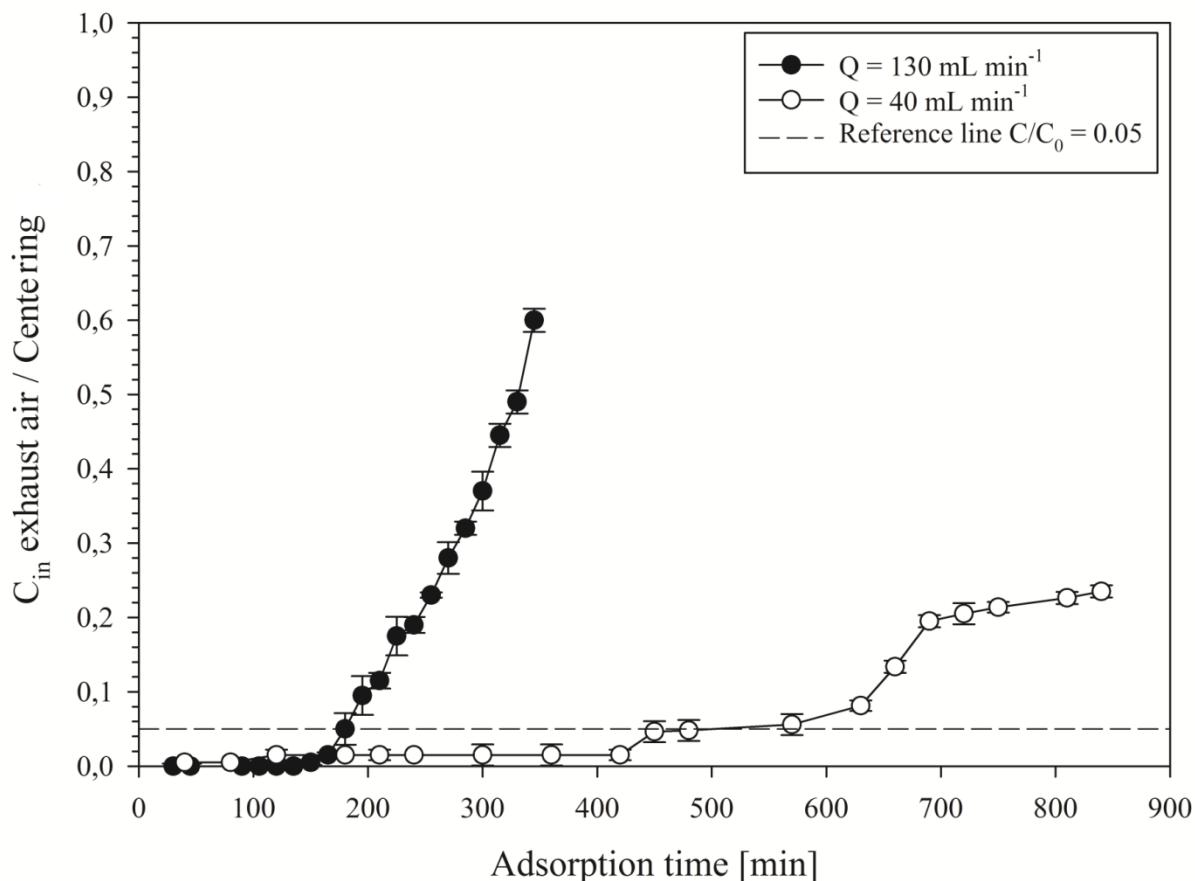


Figure 8.3 Breakthrough curve of zeolite 5A to collect N_2O at two gas flow rates ([N_2O] at 2 ppm_v, 13.6 g of adsorbent and length column of 10.9 cm).

8.5.2 Mass of N_2O collected on zeolite 5A (in the breakthrough point) as a function of concentration in the inlet gas

The effect of N_2O concentration in the inlet gas on the breakthrough time, when it changed from 2 ppm_v to 0.6 was also studied for the sampler containing 13.6 g of adsorbent at an air flow rate of 130 ml min^{-1} (Figure 8.4). It can be seen that in comparison with the N_2O concentration of 2 ppm_v, the breakthrough time decreased from 180 to 115 min and the adsorbed mass of gas to $1.24 \mu\text{g}$ of $\text{N}_2\text{O g}^{-1}$ of adsorbent. Since the inlet N_2O concentration changed, the driving force for the mass transfer was also affected decreasing the diffusivity of gas in the adsorbent bed. As consequence, a lower number of molecules was in contact with active sites of adsorbent causing that a smaller amount of adsorbate mass was retained onto the adsorbent surface area. This behavior is in concordance with the behavior of gases adsorbed on zeolite 5A and other adsorbents in the region of low partial pressure. In this region, the amount of gas adsorbed decreased linearly with respect to the partial pressure (Saha *et al.*, 2010).

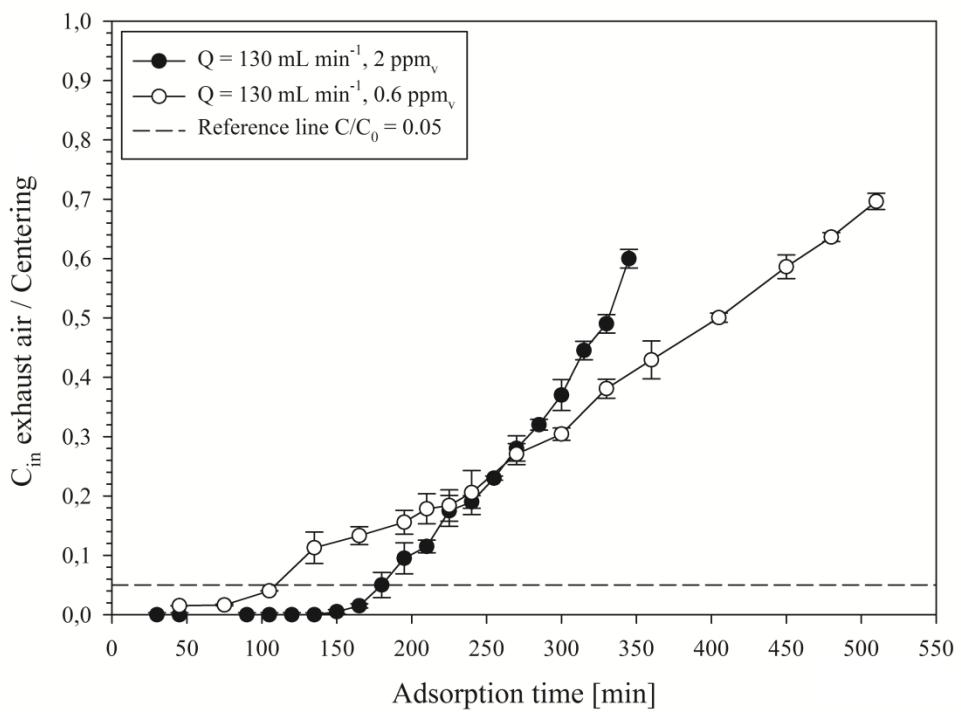


Figure 8.4 Breakthrough curve of zeolite 5A to collect N₂O at two [N₂O] (130 ml-min⁻¹, 13.6 g of adsorbent and length column of 10.9 cm).

Table 8.2 resumes the mass of N₂O collected in the PFS for the evaluated conditions. **Table 8.3** presents the statistical results from the multiple linear regression analysis. This analysis was applied in order to determine which operating parameter has an effect on the adsorption of N₂O on zeolite 5A. According to the values shown in **Table 8.3**, the inlet concentration was the parameter presented the highest effect on the mass of N₂O adsorbed, followed by the mass of adsorbent used. Under laboratory conditions, it is difficult to evaluate with accuracy the breakthrough point (C/C₀= 0.05) at low N₂O concentrations due to the detection level of the gas chromatograph which is around 0.03 ppm_v (Rapson & Dacres, 2014).

Table 8.2 Mass of N₂O collected on zeolite 5A estimated in the breakthrough point (C/C₀=0.05).

Air flow rate (Q)	[N ₂ O] in the inlet gas (C ₀)	Adsorbent mass used (m _{ad})	Length of adsorbent bed (L)	Break-through time (t _{b,5%})	Mass of N ₂ O collected (m _c)	Mass of N ₂ O collected/adsorbent mass (m _c m _{ad} ⁻¹)
ml min ⁻¹	ppm _v	g	cm	min	μg	μg g ⁻¹
130	2	4	1.9	15	7.02	1.76
40	2	4	1.9	98	14.11	3.53
130	2	13.6	10.9	180	84.24	6.19
40	2	13.6	10.9	570	82.08	6.04
130	0.6	13.6	10.9	120	16.85	1.24

Table 8.3 Statistical analysis to estimate the linear relation between evaluated parameters and the mass of N₂O collected on zeolite 5A.

Parameter	Estimate	Std. Error	t-value	Pr(> t)
Intercept	4.39	2.55	-1.723	0.335
Q (ml.min ⁻¹)	-0.009	0.10	-0.903	0.532
C ₀ (ppm _v)	3.20	0.88	3.637	0.171
m _{ad} (g)	0.36	0.097	3.699	0.168
L (Kleerebezem & van Loosdrecht, 2007)	NS	NS	NS	NS

8.5.3 Performance of zeolite 5A in PFS exposed at lower N₂O concentrations in a farm laboratory

Taking into account previous results, the performance of zeolite 5A used as collector medium in PFS was evaluated at lower N₂O concentrations (~ 0.38). The experiments were carried out in two rooms of a laboratory farm. **Table 8.4** shows the mass of N₂O collected on zeolite 5A as a function of sampling time from 1.5 to 3.75 h evaluated during four days. During these experiments, the N₂O concentration was ~ 0.38 ppm_v; air flow rates were from 4 to 4.5 m³ min⁻¹; at ~ 20°C and the moisture was from 22 to 30%. **Table 8.4** shows that, the mass collected on zeolite 5A increased with respect to time suggesting that zeolite was not completely saturated in this time interval. The experiment was replayed during four days and similar results were found for each sampling time. It can be seen that, small variations between the two rooms were identified, which are attributed to the typical variations among rooms of a farm. Thus, an appropriate precision of PFS when zeolite 5A was used as collector medium can be observed. However, to identify the time where the breakthrough point occurs under these conditions, the mass flow of N₂O present in the rooms was estimated by direct detection in field. These results were then compared with PFS. **Figure 8.5** shows the comparison between PFS and direct detection to estimate the mass flow of N₂O issued in each room. It was found that, at around 1.5 h of sampling, the mass flow estimated by using PFS was near to the confidence interval of values from direct detection. In this sampling time (1.5 h), the maximum difference between PFS and direct detection values was around 12%. Thus, the breakthrough point could occur around this sampling time where a mass of around 0.2 µg of N₂O was collected by g of zeolite 5A. In comparison with the value obtained at 0.6 ppm_v under laboratory conditions, where a mass of 1.24 µg of N₂O was collected by g of zeolite 5A, the capacity of zeolite 5A to collect N₂O was decreased six times. Thus, there is a significant effect at lower N₂O concentration on the capacity of zeolite 5A to collect N₂O. Therefore, if zeolite 5A is used as collector medium in PFS

developed to estimate N₂O emission from livestock sources where lower N₂O concentrations are expected, sampling times of 1.5 h or shorter should be considered in order to avoid underestimation. By taking into account typical conditions which can arise in livestock production systems, other parameters different than N₂O concentration may influence the collection of N₂O on zeolite 5A and should be evaluated in future studies to validate the use of zeolite 5A as collector medium in PFS.

Table 8.4 Mass of N₂O collected on PFS exposed at lower N₂O concentrations in a farm laboratory.

[N ₂ O] (ppm _v)	Sampling day	Sampling time (h)	Mass of N ₂ O collected (µg)	
			Room 8	Room 12
0.37-0.38	1	1.5	2.71	2.95
0.37-0.38	2	1.5	2.82	2.98
0.38-0.39	3	1.5	2.50	2.70
0.37-0.38	4	1.5	2.61	2.75
0.37-0.38	1	2.25	3.24	3.22
0.37-0.38	2	2.25	3.06	3.27
0.37-0.39	3	2.25	3.09	3.16
0.37-0.38	4	2.25	3.28	3.05
0.37-0.38	1	3	3.67	3.82
0.37-0.38	2	3	3.77	3.46
0.37-0.39	3	3	3.51	3.64
0.37-0.38	4	3	3.55	3.77
0.37-0.38	1	3.75	4.19	4.32
0.37-0.38	2	3.75	4.38	4.00
0.37-0.39	3	3.75	3.94	3.99
0.37-0.38	4	3.75	4.57	4.35

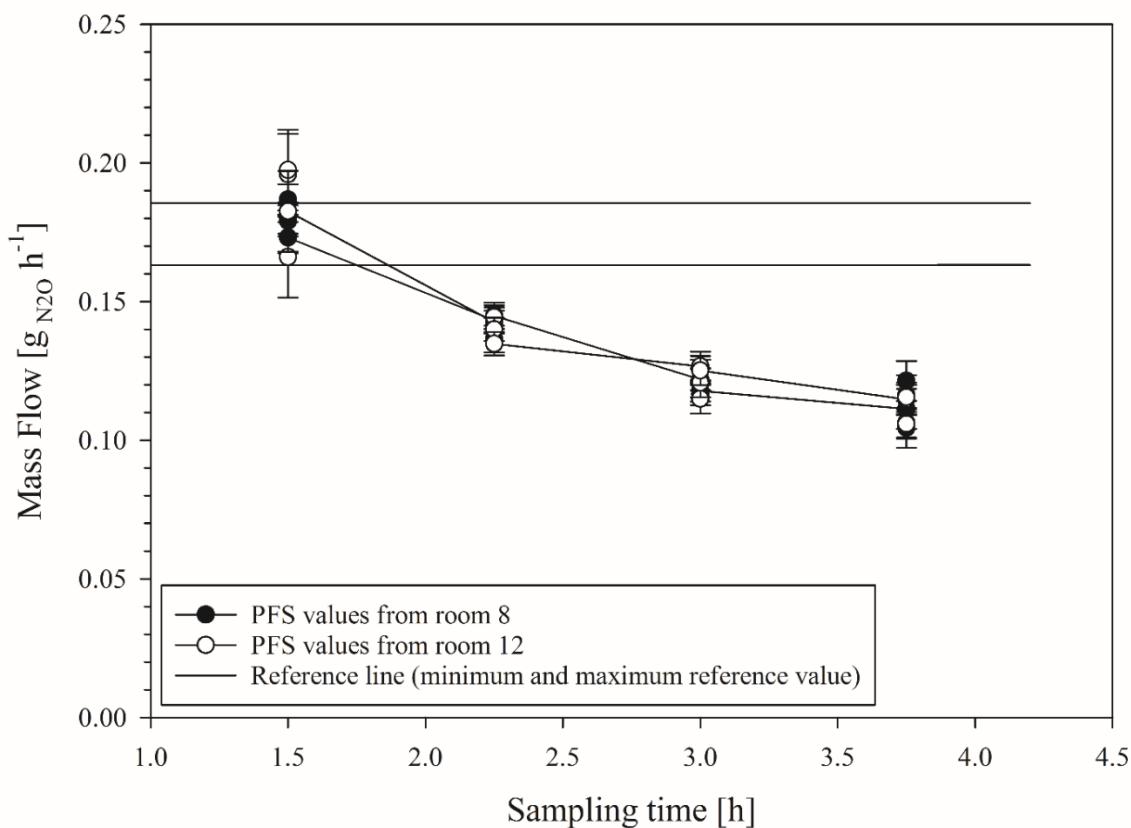


Figure 8.5 Estimation of N₂O mass flow emissions by using passive flux sampling.

8.6 Conclusions

The use of a passive flux sampler to estimate N₂O emissions was proposed and the sampler was validated. Among the main parameters to consider in the application of PFS, the mass of adsorbent presented a critical threshold to eliminate diffusion and interaction interferences to adsorb N₂O, whereas the effect of the air flow rate was negligible. The mass of N₂O adsorbed on the zeolite 5A presented a significant relationship with respect to the inlet concentration of N₂O and the mass of the adsorbent. The inlet N₂O concentration was the parameter which has the highest influence on the N₂O adsorption. In sampling times around 1.5 h, the accuracy and precision of PFS was appropriate.

8.7 Acknowledgements

Our sincere thanks go to Agriculture and Agri-Food Canada for the economic support by means of the Agricultural Greenhouse Gases Program (AGGP). The main author would like to thank the Program for the Professional development of Professors (Prodep-Mexico) for the grant to perform the research stage.

8.8 References

- Berndt, A & Tomkins, N (2013) Measurement and mitigation of methane emissions from beef cattle in tropical grazing systems: a perspective from Australia and Brazil. *animal* 7(s2):363-372.
- Carmichael, GR, Ferm, M, Thongboonchoo, N, Woo, J-H, Chan, L, Murano, K, Viet, PH, Mossberg, C, Bala, R & Boonjawat, J (2003) Measurements of sulfur dioxide, ozone and ammonia concentrations in Asia, Africa, and South America using passive samplers. *Atmospheric Environment* 37(9):1293-1308.
- Cejka, J, Van Bekkum, H, Corma, A & Schueth, F (2007) *Introduction to zeolite molecular sieves*. Elsevier,
- Chang, H, Wu, Z-X, Yao, M-S & Guo, S-Y (2013) Experimental investigation and modeling of adsorption of carbon dioxide on 5A molecular sieve for helium purification of high-temperature gas-cooled reactor. *Energy Procedia* 39:208-226.
- Dore, C, Jones, B, Scholtens, R, Huis, J, Burgess, L & Phillips, V (2004) Measuring ammonia emission rates from livestock buildings and manure stores—Part 2: Comparative demonstrations of three methods on the farm. *Atmospheric Environment* 38(19):3017-3024.
- FAO (2017) Greenhouse Gas Emissions from Agriculture, Forestry and Other Land Use. Récupéré de <http://www.fao.org/resources/infographics/infographics-details/en/c/218650/>.
- Fondazone, SM-I (2006) Radiello Manual. . Fondazione Salvatore MAUGERI-IRCCS. Centro di Ricerche Ambientali. Edition, S. Récupéré de <http://www.radiello.com/english/Radiello's%20manual%2001-06.pdf>.), p 56.
- Godbout, S, Pelletier, F, Larouche, J, Belzile, M, Feddes, J, Fournel, S, Lemay, S & Palacios, J (2012) Greenhouse gas emissions non-cattle confinement buildings: monitoring, emission factors and mitigation. Available from: <http://www.intechopen.com/books/greenhouse-gases-emission-measurement-and-management/greenhouse-gas-emissions-from-non-cattle-confined-buildings-monitoring-emission-factor-and-mitigation>. *Greenhouse Gases-Emission, Measurement and Management*, (Ed.), DG (Édit.) InTech. p 101-126. 978-953-51-0323-3.
- Godbout, S, Phillips, V & Sneath, R (2006) Passive flux samplers to measure nitrous oxide and methane emissions from agricultural sources, Part 1: Adsorbent selection. *Biosystems engineering* 94(4):587-596.
- Horvath, G & Kawazoe, K (1983) Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16(6):470-475.
- Jacobs, P, Flanigen, E, Jansen, J & van Bekkum, H (2001) *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier,
- Jann, O & Wilke, O (2007) *Organic Indoor Air Pollutants: Occurrence, Measurement, Evaluation*. John Wiley & Sons. 31-34 p
- Kananpanah, S, Ayazi, M & Abolghasemi, H (2009) Breakthrough curve studies of PUROLITE A-400 in an adsorption column. *Petroleum & Coal* 51(3):189-192.
- Kleerebezem, R & van Loosdrecht, MC (2007) Mixed culture biotechnology for bioenergy production. *Current opinion in biotechnology* 18(3):207-212.

- Larios, AD, Brar, SK, Ramírez, AA, Godbout, S, Sandoval-Salas, F & Palacios, JH (2016) Challenges in the measurement of emissions of nitrous oxide and methane from livestock sector. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 15(2):285-297.
- Leuning, R, Freney, J, Denmead, O & Simpson, J (1985) A sampler for measuring atmospheric ammonia flux. *Atmospheric Environment* (1967) 19(7):1117-1124.
- Markes-International (2014) Advise on sorbent selection, tube conditioning, tube storage and air sampling. Récupéré de <https://sim-gmbh.de/de/support/downloads/81-sorbent-selection-and-conditioning-sample-tubes/file.html>. [Consulté octobre 2014].
- McClenny, WA & Colón, M (1998) Measurement of volatile organic compounds by the US Environmental Protection Agency Compendium Method TO-17: Evaluation of performance criteria. *Journal of Chromatography A* 813(1):101-111.
- Mihina, S (2015) Impact of alternative air exhaustion in housing for poultry on concentration of harmful gases in the air. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*.
- Mosquera, J, Scholtens, R & Ogink, N (2003) Using passive flux samplers to determine the ammonia emission from mechanically ventilated animal houses. *2003 ASABE Annual Meeting*. American Society of Agricultural and Biological Engineers, p 1.
- Rapson, TD & Dacres, H (2014) Analytical techniques for measuring nitrous oxide. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 54:65-74.
- Rong, L, Liu, D, Zong, C & Zhang, G (2014) Ammonia and methane emission from a hybrid ventilated dairy cow building in Denmark. *Proceedings of the International Conference of Agricultural Engineering, Zurich*. p 6-10.
- Saha, D, Bao, Z, Jia, F & Deng, S (2010) Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A. *Environmental science & technology* 44(5):1820-1826.
- Scholtens, R, Hol, J, Wagemans, M & Phillips, V (2003) Improved passive flux samplers for measuring ammonia emissions from animal houses, Part 1: Basic principles. *Biosystems engineering* 85(1):95-100.
- Sing, KS (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry* 57(4):603-619.

CHAPITRE 9

DEVELOPMENT OF PASSIVE FLUX SAMPLERS BASED ON ADSORPTION TO ESTIMATE GREENHOUSE GAS EMISSIONS FROM AGRICULTURAL SOURCES

Araceli D. Larios^{abc}, Stéphane Godbout^b, Satinder Kaur Brar^{a*}, Joahnn H. Palacios^b, Dan Zegan^b, Antonio Avalos-Ramírez^{ad}, Fabiola Sandoval-Salasa^d

^a*Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), Centre Eau, Terre & Environnement. 490, rue de la Couronne, Quebec (QC), G1K 9A9, Canada.*

^b*Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA). 2700 rue Einstein, Quebec (QC), G1P 3W8, Canada.*

^c*Instituto Tecnológico Superior de Perote. Km 2.5. Carretera Perote- México. Perote, 91270, México.*

^d*Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales (CNETE). 2263, av. du Collège, Shawinigan (QC), G9N 6V8, Canada.*

* Correspondence:

Dr. Satinder Kaur Brar, Professor,

Telephone: + 418 654 3116; Fax: + 418 654 2600,

E-mail: satinder.brar@ete.inrs.ca

Article publié dans la revue : **Biosystems Engineering (2018), 169, 165-174.**

9.1 Résumé

Des échantillonneurs à flux passifs (ÉsFP) remplis d'adsorbants peuvent être utilisés pour estimer les émissions de gaz. Ils peuvent être utilisés avec succès en autant que l'on arrive à maintenir une linéarité entre la vitesse de l'air à l'intérieur et à l'extérieur des ÉsFP. Cette linéarité dépend beaucoup du design des ÉsFP, et des caractéristiques du lit d'adsorption placé dans l'échantillonneur pour le piégeage de gaz. C'est dans ce contexte qu'ont été étudié les paramètres déterminant le développement des ÉsFP pour l'estimation des émissions de gaz à effet de serre (GES). Les trois paramètres évalués ont été : L'effet de la taille des particules de l'adsorbant (théoriquement analysé en utilisant l'équation d'Ergun), le diamètre de la plaque à orifice utilisée pour contrôler le débit de l'air à travers l'ÉFP (trois diamètres de 0,5, 0,7 et 1,0 mm) et l'épaisseur du lit d'adsorbant (19, 50, 100 et 200 mm). Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant une plaque à orifice de 0,7 mm et un lit d'absorbant de 50 mm d'épaisseur. Des absorbants de forme sphérique et avec une grande capacité d'adsorption sont préférablement utilisés afin de permettre de diminuer l'épaisseur du lit d'absorbant et d'obtenir une bonne performance lors de l'échantillonnage. Une série d'expérimentation a démontré que le débit massique de N₂O estimé à partir de l'utilisation des ÉsFP rejoignait de près de l'intervalle de confiance des valeurs obtenues par la détection directe. Pour ces raisons, on peut affirmer que ce type d'ÉsFP peut être utilisé pour estimer les émissions de GES provenant de sources agricoles.

Mots-clés: gaz à effet de serre; émissions; échantillonneurs à flux passif; adsorbants; vitesse interne-externe; perte de pression.

9.2 Abstract

Passive flux samplers (PFSs) packed with adsorbents are used to estimate gaseous emissions. A key condition of their use is maintaining a linear relationship between internal and external air velocities. The performance of PFSs designs depends on the characteristics of the adsorption bed and on the sampler design. The parameters required to enable PFSs to estimate greenhouse (GHG) emissions from agricultural sources were studied. The effect of the particle size of the adsorbent used as collector medium was analyzed theoretically using the Ergun equation. Three orifice plates with 0.5, 0.7 and 1 mm bore diameter were evaluated in order to determine the most appropriate diameter to control air flow through a new passive flux sampler (PFS) prototype while maintaining adequate linearity between internal and external air velocity. The effect of the adsorbent bed thickness (19, 50, 100 and 200 mm) on the internal-external air velocity relationship in the PFS was evaluated. The best performance was obtained using the 0.7 mm orifice plate and an adsorbent bed thickness of 50 mm. Spherical adsorbents with high adsorption capacity are recommended in order to decrease the adsorbent bed thickness and improve sampling performance. A series of experiments showed that the estimated mass flow obtained by the developed PFS was close to the confidence interval of values obtained by direct detection. Thus, the developed PFS can be used as a tool for the estimating of GHG emissions from agricultural sources.

Keywords: greenhouse gases; emissions; passive flux samplers; adsorbents; internal-external velocity; pressure drop.

Nomenclature

Symbols

L	Adsorbent bed thickness (m or mm)
ρ	Air density (kg m^{-3})
Q_{in}	Airflow rate through the passive flux sampler (ml min^{-1})
v_o	Air velocity in the orifice plate (m s^{-1})
$A_{orifice}$	Area of the orifice plate (m^2)
ε	Bed porosity
D	Diameter of the pipe (mm)
C	Discharge coefficient dependent on Reynolds number
C_D	Drag coefficient
F_D	Drag force on the passive flux sampler (N)
μ	Dynamic viscosity of the fluid ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Y	Expansion factor
V_{ex}	External velocity (m s^{-1})
K	Internal- external velocity ratio or sampler proportionality constant
V_o	Internal velocity (m s^{-1})
F	Mass flux ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
m	Mass of the target gas collected in the passive flux sampler (g)
C_o	Orifice plate constant
d	Orifice plate diameter (mm)
D_p	Particle diameter (m)
ΔP	Pressure drop (Pa)
ΔP_o	Pressure drop across the orifice plate (Pa)
ΔP_D	Pressure drop downstream of the passive flux sampler (Pa)
A_p	Projected area of the passive flux sampler with respect to the air flow direction (m^2)
r	Radius of the internal orifice (m)
β	Ratio between orifice and tube diameter (d/D)
Δt	Sampling time (s)
v_s	Superficial velocity or velocity in the empty tube (m s^{-1})

Abbreviations

NH_3	Ammonia
GHG	Greenhouse gas
N_2O	Nitrous oxide
CH_4	Methane
PFS	Passive flux sampler
PFSs	Passive flux samplers
PVC	Polyvinyl chloride

9.3 Introduction

Estimating greenhouse gas (GHG) emissions from agricultural sources encounters several obstacles. For example, there are substantial spatial and temporal variations among sources, and most of the methodologies available require complex and expensive equipment making it difficult to sample a significant number of farms (Larios *et al.*, 2016, Wang *et al.*, 2016). In order to estimate emissions accurately, it is necessary to use precise, reproducible, robust and economic methods (Berndt & Tomkins, 2013, FAO, 2017). In this context, passive flux sampling has been recommended as a robust technique for measuring gaseous emissions because it needs few operational requirements and needs low capital investment (Mosquera *et al.*, 2003, Scholtens *et al.*, 2003, Godbout *et al.*, 2006). This technique has been applied to estimate NH₃ emissions by using sampler made with glass tubes coated with oxalic acid which allowed absorption of the target gas (Leuning *et al.*, 1985, Schjoerring *et al.*, 1992). For GHG emissions, the use of passive flux samplers (PFSs) has high potential, but studies on their application are rare. The PFSs normally used for estimating emissions consist of a packed tube containing an adsorbent as a collector medium. This is based on two principles: 1) the aerodynamic behavior which requires that the air velocity inside the PFS is proportional to the velocity of the air surrounding the sampler, and 2) the adsorption capacity of the collector medium to capture the gas sample. The adsorption capacity generally depends on the air flow rate passing through the sampler, the gas concentration in the inlet air, and the mass of the adsorbent used (Godbout *et al.*, 2006, Larios *et al.*, 2017). In previous research, several adsorbents used to capture N₂O and CH₄ were evaluated. For example, Godbout *et al.* (2006) found that zeolite 5A in powder form was found the best adsorbent to collect N₂O compared to activated carbon Carboxen 1018 and Carboxen 1021. Results for the collection of CH₄ on these three molecular sieves showed low adsorption capacity and rapid saturation of the bed. Some PFSs prototypes were developed but limitations related to the air flow through PFSs, the adsorbent mass contained in the PFSs and manufacturing costs were identified (Gaudet *et al.*, 2005, Godbout *et al.*, 2006, Palacios *et al.*, 2010).

Depending on the adsorption capacity of the adsorbent and sampling requirements, PFSs may require long adsorbent beds to enable representative sampling times. Adsorbent beds with smaller particle size have a higher surface area relative to equivalent to the mass of adsorbents with a larger particle size (Zielinski & Kettle, 2013). However, long adsorbent beds and small particle size may generate substantial energy losses in the air flow (Wilkes, 2006) because the adsorbent bed reduces the air velocity inside the PFSs (Liu *et al.*, 1994), and this consequently affects the internal (V_o), the external velocity (V_{ex}) and the ratio between the two velocities,

known as the *K*-factor (Scholtens *et al.*, 2003). Thus, the pressure drop (ΔP) of the air flow through a packed bed must be experimentally or theoretically evaluated. The Ergun equation is frequently used to predict ΔP . This equation expresses that ΔP is given by the sum of viscous and kinetic energy loss as a function of fluid and bed characteristics (Niven, 2002, Xu & Jiang, 2008).

However, the value of the *K*-factor value changes as a function of sampling design. This includes the diameter of the orifice plate placed inside the PFS, the orifice plate diameter/diameter of the pipe (d/D) ratio (β) and the adsorbent bed thickness (L). In this case, the *K*-factor needs to be determined experimentally. In this context, the objective of this work was to study and define the parameters determining the development of PFSs based on adsorption to estimate GHG emissions from agricultural sources. The GHG used in this study as a reference was N₂O and zeolite 5A in powder and spherical forms was used as an adsorbent because of its higher adsorption capacity for N₂O as compared to other adsorbents (Groen *et al.*, 2002, Godbout *et al.*, 2006, Peng *et al.*, 2009, Saha *et al.*, 2010). The best performance of a PFS as a function of the adsorbent particle size, the bore diameter of the orifice plate placed in the PFS, β ratio and the adsorbent bed thickness were determined. The characteristics of PFSs used to estimate GHG emissions from agricultural sources are discussed.

9.4 Materials and Methods

9.4.1 Adsorbent material

Zeolite 5A (DelsORB, Delta adsorbents Inc. Roselle, IL, USA) was used as an adsorbent medium in passive flux sampler prototypes. The characterization of the adsorbent comprised the evaluation of surface area, the pore volume, and the pore diameter was reported previously Larios *et al.* (2016). The particle size for spherical and powder zeolite was taken from the specifications given by the product manufacturer as follows: 1.6 to 2.5 mm for spherical form and from 18.5 to 25 μm for powder form.

9.4.2 Theoretical evaluation of pressure drop in PFS

The Ergun equation was used to evaluate the effect of adsorbent particle size on the pressure drop (ΔP) produced when the air flows through a PFS packed with powder or spherical zeolite 5A. The Ergun equation includes two terms as shown in **Eq. (11)**. The first term represents the viscous energy losses, and the second represents the kinetic energy losses.

$$\Delta P = \frac{150\mu v_s L (1-\varepsilon)^2}{D p^2} + \frac{1.75 L \rho v_s^2}{D p} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \quad (11)$$

where ΔP is the pressure drop (Pa), μ dynamic viscosity of the fluid ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$), v_s superficial velocity or velocity in the empty tube (m s^{-1}), L adsorbent bed thickness (m), D_p particle diameter (m), ε bed porosity and ρ fluid density (kg m^{-3}).

Air velocity through an adsorbent bed with an estimated cross-sectional area of 0.016 m^2 was calculated by using typical air flow rates values at which PFSs are exposed (from 10 to 150 ml min^{-1} and ΔP calculated by Eq. (11) considering the conditions described in **Table 9.1**.

Table 9.1 Conditions used to evaluate ΔP through the PFS with the Ergun equation.

Variable	Value
Dynamic viscosity of the air ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)	1.83×10^{-5}
Air density (kg m^{-3})	1.20
Particle diameter of zeolite 5A (m):	
Powder	2.18×10^{-5}
Spherical	2.05×10^{-3}
Length of the adsorbent bed (m)	0.108
Bed porosity:	
Powder zeolite 5A	0.47
Spherical zeolite 5A	0.51

9.4.3 Aerodynamic evaluation of a PFS

9.4.3.1 Effect of the orifice plate diameter on PFS performance

A PFS prototype was constructed on PVC using 19 mm-diameter tubes with a length of 200 mm as shown in **Figure 9.1**. In this experiment, the PVC tube was left empty in order to analyze the effect of the orifice plate diameter on performance of PFSs. An orifice plate was installed at the end of the PFS by means of a polybutylene straight connector (McMaster-Carr, Aurora, OH, USA) to regulate the air flow rate. Three diameters of the orifice plate were tested (0.5, 0.7 and 1 mm). The effect of the orifice plate on the aerodynamic behavior of the PFS design was evaluated by carrying out tests in a wind tunnel and “in line” tests to calculate the internal-external velocity ratio. In the first method, the PFS was placed inside a wind tunnel constructed from two 203 mm diameter and 1.53 m long galvanized mild steel ducts. A square made with galvanized sheets was installed inside the tunnel to streamline the air flow. The wind speed (V_{ex}) in the tunnel was varied from 1 to 7 m s^{-1} by a radial ventilator (RVK, Motors and Ventilators Inc., QC, Canada). The ΔP from the air flow through the PFS was measured using a digital differential pressure sensor (Sensirion AG, model ASP1400, Stäfa, Switzerland) and the sensiView software version 2.32 (Sensirion AG, Stäfa, Switzerland). The tests were performed by using compressed air. The air flow rate through the PFS (Q_{in}) was measured using a mass

flow meter model FMA-A2303 (Omega Engineering Inc., Norwalk, CT, USA). The value of Q_{in} was varied in order to produce ΔP in the range from 0.2 to 24 Pa. ΔP was measured with the same digital differential pressure sensor used in wind tunnel tests as described previously. The power relationship between Q_{in} and ΔP was analysed in order to obtain the regression equation used to calculate the air flow rate through the PFS when it is exposed to different air velocities, as the relationship between flow and pressure involves a square root. Next, Q_{in} was calculated in order to correspond to the ΔP interval obtained from the tunnel tests at different air velocities. Thus, Q_{in} values were used to estimate the air velocity in the orifice plate (v_o) ($v_o = Q_{in}/A_{orifice}$). The sampler proportionality constant (K factor) was then calculated from the internal-external velocity ratio. **Equations 12 to 15** were used for this analysis (Leuning *et al.*, 1985).

$$\Delta P_D = \Delta P_o \quad (12)$$

$$\text{where } \Delta P_D = \frac{F_D}{A_p} = \frac{1}{2} C_D \rho v_{ex}^2 \quad (13)$$

$$\text{and } \Delta P_o = \frac{1-B^4}{YC^2} \frac{1}{2} \rho v_o^2 = \frac{1}{2} C_o \rho v_o^2 \quad (14)$$

$$\text{Thus, } v_o = \sqrt{\frac{C_o}{C_D}} v_{ex} = K v_{ex} \quad (15)$$

$$\text{and } F = \frac{m}{\pi r^2 K \Delta t} \quad (16)$$

In **Eqs. 12 to 15**, ΔP_D is the pressure drop downstream of the PFS (Pa), F_D is the drag force on the PFS (N), C_D is the drag coefficient, ρ is the air density (kg m^{-3}), V_{ex} is the external air velocity (m s^{-1}), ΔP_o is the pressure drop across the orifice plate (Pa), B is the ratio between orifice and tube diameter (di/d). Y is the expansion factor, which is unity when pressure is close to atmospheric pressure, C is the discharge coefficient dependent on Reynolds number, v_o is the air velocity through the orifice (m s^{-1}), C_o is the orifice constant and K is the sampler constant. K is used in **Eq. (16)**, which enables the mass flux of the gas emitted by a source to be estimated. F is the mass flux ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$), m is the mass of the target gas collected in the PFS (g), r is the radius of the internal orifice (m) and Δt is sampling time (s).

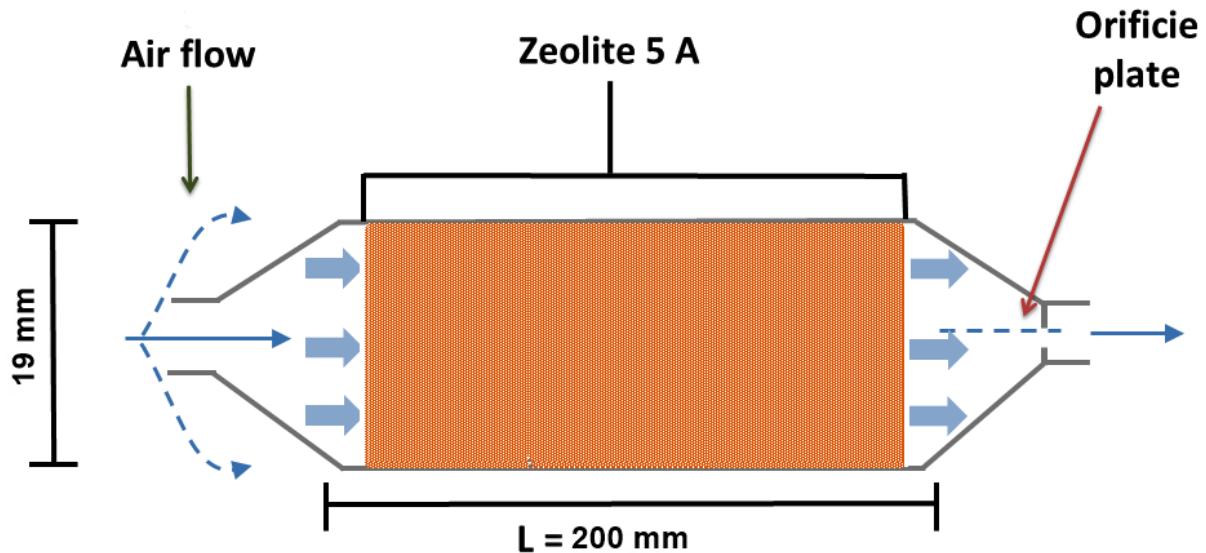


Figure 9.1 Diagram of the PFS prototype.

9.4.3.2 Effect of the adsorbent bed thickness on the PFS performance

The effect of the thickness of the adsorbent bed on PFS performance was studied using the PFS prototype made with PVC tube (**Figure 9.1**). In this case, an orifice plate with a 0.7 mm opening diameter was used. The length of PVC tube was adjustable to allow varying adsorbent bed length. Four adsorbent bed thicknesses of 19, 50, 100 and 200 mm of spherical zeolite 5A were evaluated. The effect of the adsorbent bed thicknesses on the aerodynamic behavior of the PFS was evaluated as explained in section 9.4.1.

9.4.4 Development and evaluation of a new PFS prototype design

Taking into account previous results, a new PFS prototype was made using three consecutive cartridges fabricated from stainless steel tubes as shown in (**Figure 2**). The dimensions of the central cartridge were 1.6 mm internal diameter, 2.2 mm external diameter, and 108 mm length. Two additional cartridges of 1.2 mm internal diameter, 1.6 external diameters and 82.5 mm in length were placed at each end. The tubes were connected by push-connectors of polysulfone plastic (Watts Water Technologies Inc., North Andover, MA, USA). The PFS prototype was packed with 13.6 g of zeolite 5A in the central cartridge, which was used to adsorb N₂O, and with 6 g of silica gel in the first cartridge in order to adsorb water from the air inlet. The third cartridge was left empty. The adsorbent material in each tube was retained by means of a stainless steel wire cloth disc and a stainless steel internal ring placed in a bore at 3 mm from each end of the tubes. The tubes were connected by lightweight push-to-connect fitting for copper tube straight connectors made of polysulfone plastic (Watts Water Technologies Inc., North Andover, MA, USA). Additionally, a glass filled Nylon connector reducer (McMaster-Carr,

Aurora, OH, USA) was installed at the entrance of the sampler. A similar reducer was installed at the other end to connect the sampler to an orifice plate of 0.71 mm (McMaster-Carr, Aurora, OH, USA) by means of a polybutylene straight connector. The aerodynamic behavior of this new PFS was evaluated as explained in section 9.4.1.

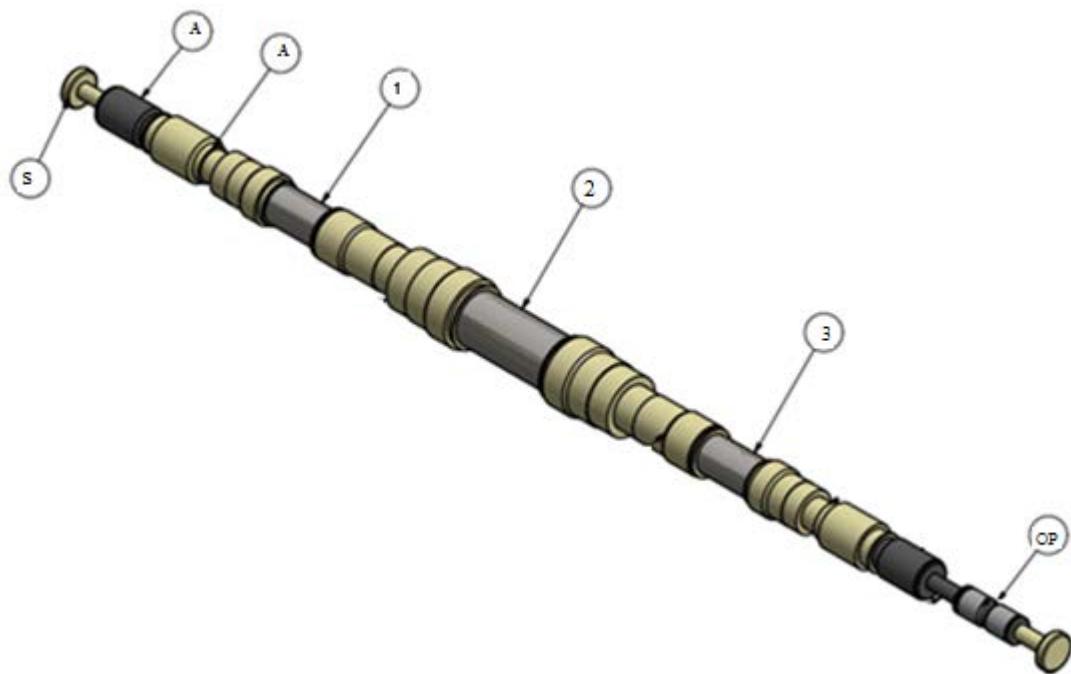


Figure 9.2 Prototype PFS based on adsorption for the estimation of GHG emissions (S= caps; A= cartridge connectors; 1, 2, 3 = cartridge to adsorbents; OP=orifice plate).

9.4.5 Statistical analysis

An ANOVA test was applied to evaluate the difference in pressure drop, air flow rate and internal and external velocity ratio as a function of the orifice plates bore diameter and adsorbent bed thickness. A multiple linear regression analysis was applied to analyze the linear relation among the adsorbent bed thickness, external and internal air velocity. R statistical software version 3.1.3 for Windows was used to perform these analyses. Also, Microsoft Excel software was used to plot and analyze the relationship between the pressure drop, air flow rate, internal and external velocities in each series of experiments.

9.6 Results and Discussion

9.6.1 Effect of particle size on the pressure drop of the air flowing through the adsorbent bed

The effect of the adsorbent particle size on the ΔP of the air flowing through an adsorbent bed of 0.108 m is presented in **Table 9.2**. The ΔP produced by zeolite in powder form was considerably higher than the spherical form. Thus, zeolite 5A, in powder form, produced higher resistance to

air flow for all the air velocities tested in the wind tunnel. Results show that the kinetic energy losses are lower than the viscous energy losses (calculated from the Ergun equation). This indicates that the air flow regime inside the sampler was laminar and the ΔP of the air flowing through the adsorbent bed was mainly produced by the friction of air with the surface of adsorbent particles. Thus, the second term in the Ergun equation can be considered as negligible. Although adsorbents with smaller particle size have larger surface area relative to the equivalent mass of adsorbents with a larger particle size (Zielinski & Kettle, 2013), the adsorbents with spherical form were used as collector medium in order to decrease the ΔP of the air flowing through the PFS.

Table 9.2 Adsorbent form effect on the pressure drop of the air flow passing through a passive flux sampler.

Adsorbent form	Superficial velocity $x 10^{-3}$ (m s $^{-1}$)	Viscous energy losses (Pa) from Eq. 1 (1 st term)	Kinetic energy $x 10^{-3}$ (Pa) from Eq. (1) (2 nd term)	ΔP (Pa)
Spherical	0.1	0.1	0.0	0.1
	0.2	0.2	0.2	0.2
	0.3	0.4	0.4	0.4
	0.5	0.6	0.9	0.6
	0.6	0.8	15	0.8
	0.8	1.0	26	1.0
	1	1.2	38	1.3
Powder	0.1	1208.3	27	1208.4
	0.2	3299.1	201	3299.3
	0.3	5555.0	569	5555.6
	0.5	8108.5	1212	8109.7
	0.6	10496.2	2031	10498.2
	0.8	13623.6	3422	13627.1
	1	16586.0	5072	16591.1

9.6.2 Aerodynamic performance of PFSs

3.2.1 Effect of the orifice plate bore diameter on the air flow behavior in PFSs

As explained earlier, the use of an orifice plate regulates the amount of air flowing through the sampler. Thus, results from the evaluation of three bore diameters (0.5, 0.7 and 1 mm) are presented in **Figure 9.3**. This figure shows the relationship between the air flow rate (Q_{in}) and the ΔP . Results show that for similar $\Delta P^{0.5}$ (from 0.3 to 22 Pa), the air flow rate through the PFS increased when increasing the orifice plate diameter. For example, the air flow was significantly restricted with the orifice plate of 0.5 mm as compared to the orifice plate of 0.7 and 1mm. This

is because when the airflow moves through the orifice plate, a ΔP is produced as a function of the air velocity, the transversal area to the air flow rate and the β ratio (d/D), such as exposed by Reader-Harris (2015). For smaller β and orifice plate diameters, the air flow will be significantly restricted. β ratios for each of the orifice plates varied from 0.04 to 0.09 (**Table 9.3**) and were less than the typical β ratio found in pipelines. Also, **Table 9.3** shows the Reynolds number and the flow regime obtained from the evaluation of each of the orifice plates. It shows that the flow regime was laminar in the case of a bore diameter of 0.5 mm while the flow regime was changing from laminar to turbulent for the other two bore diameters. This was because, at lower external air velocity, viscous forces (air flow resistance) are greater than kinetic forces (fluid velocity) allowing a laminar flow regime to be established in the sampler. By contrast, the increase in external air velocity led to a change of the flow regime which moved from laminar to turbulent flow.

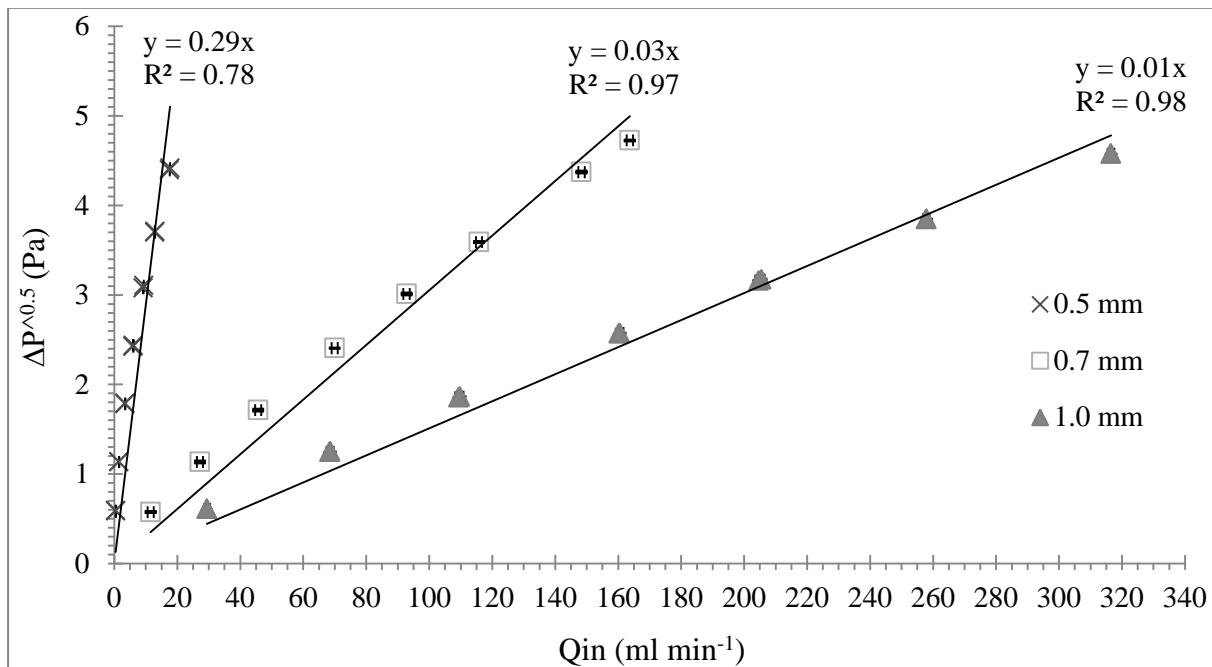


Figure 9.3 Pressure drop (ΔP) in the PFS as a function of the air flow rate and the orifice plate bore diameter.

Table 9.3 Parameters related to the aerodynamic behavior in PFS.

Orifice plate bore diameter (mm)	β ratio (d/D)	Reynolds number	Flow regime
0.5	0.045	From 29 to 1100	laminar
0.7	0.062	From 370 to 5250	from laminar to turbulent
1.0	0.089	From 460 to 5000	from laminar to turbulent

The relationship between the air flow rate and external air velocity is shown in **Figure 9.4**. It shows that the inlet air flow rate was a function of the orifice plate size. With a bore diameter of 0.5 mm, the air flow rate was almost entirely restricted when the PFS was exposed to external air velocities less than 2 m s^{-1} . This effect decreased with bore diameter. Statistical analysis indicated a significant difference of the inlet air flow rate through the PFS as a function of the bore diameter ($\alpha < 0.05$). The results suggest that a bore diameter of 0.5 mm enabled lower Q_{in} to be reached in the PFS, but this condition limits the sampler to adequately collecting gas only at low air flow rates.

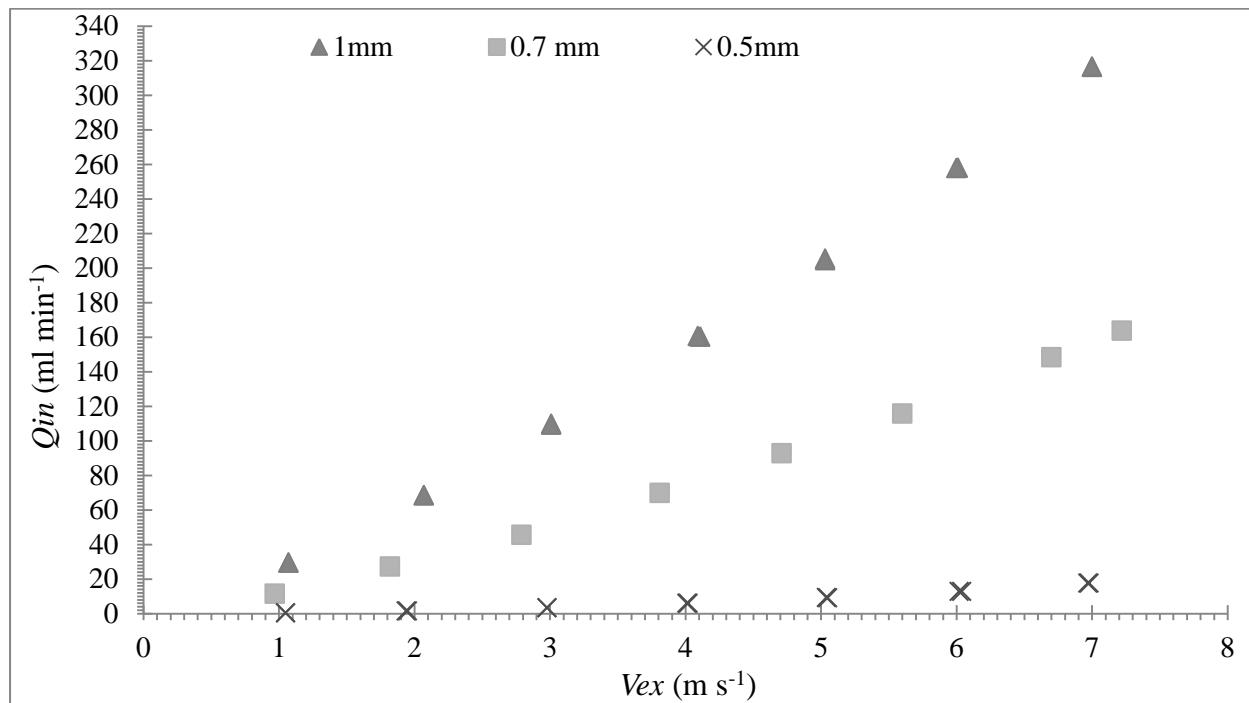


Figure 9.4 Relationship between V_{ex} and Q_{in} through the PFS as a function of the orifice plate diameter.

9.6.3 Effect of the orifice plate bore diameter on the performance of PFSs

Table 9.4 shows that the orifice plate of 0.5 mm produces the lower internal-external air velocity ratio (0.17) and a low linear proportionality ($R^2 = 0.86$) was obtained. Thus, the principle of the proportionality, that is required for the proper functioning of a PFS, was not reached when this orifice was used. The results showed that orifice plates of 0.7 and 1 mm had better aerodynamic performance since the internal-external air velocity relationship presented a higher linear correlation coefficient ($R^2 = 0.97$). Although the linear correlation coefficient values were relatively high in all the cases (ranging from 0.86 to 0.97), the power regression equation better described the internal-external air velocity relationship with higher correlation coefficient values (0.99). This was attributed to the characteristics of the flow regime developed within a PFS which changed as a function of air velocity. Regression equations indicated that the internal air velocity decreased as a function of the orifice size due to the higher frictional losses produced when the orifice plate diameter was decreased. It was shown that orifice plates of 0.7 and 1 mm presented a good aerodynamic performance for the PFS, but the orifice of 0.7 mm was preferred because it reduced the air flow rate providing a longer sampling time.

Table 9.4 Regression analysis from the evaluation of internal-external velocity ratio as a function of the orifice plate diameter.

Orifice plate bore diameter (mm)	Linear regression equation	R^2	Power regression equation	R^2
1.0	$Vo = 0.89 Vex$	0.97	$Vo = 0.58 Vex^{1.26}$	0.99
0.7	$Vo = 0.91 Vex$	0.97	$Vo = 0.52 Vex^{1.32}$	0.99
0.5	$Vo = 0.17 Vex$	0.86	$Vo = 0.035 Vex^{1.92}$	0.99

9.6.4 Effect of the adsorbent bed thickness on the performance of PFSs

The effect of the adsorbent bed thickness on the air flow rate through the prototype PFS was evaluated. **Figure 9.5** shows ΔP as a function of Q_{in} and bed thickness. Results indicated that for the range of bed thickness tested, the ΔP was not affected by this parameter ($\alpha = 0.05$). This suggests that the resistance to air flow rate was mainly produced by the orifice plate and not by the adsorbent bed. The effect of the adsorbent bed on internal-external velocity ratio is shown in **Table 9.5**. The internal air velocity decreased with respect to the adsorbent bed thickness according to Darcy's law, which indicates that the air velocity through the bed of solid particles is inversely proportional to the thickness of the bed (Richardson *et al.*, 2002). Results indicated that the internal air velocity was not directly proportional to the adsorbent bed thickness. For

example, the velocities for bed thicknesses of 19 and 50 mm did not show significant differences ($\alpha < 0.05$), being similar to that for thicknesses of 100 and 200 mm. The linear regression analysis indicated that the internal-external velocity ratio was of around 0.8 and 0.7 when the bed thickness was in the range from 19 to 50 mm and from 100 to 200 mm, respectively (**Table 9.5**). It was estimated that at external air velocities $< 1 \text{ m s}^{-1}$, the internal air velocity tended to zero, as the adsorbent bed thickness increases. This behavior can be explained by the phenomena observed at low air velocities where the viscous forces from the friction of air flowing through the adsorbent bed particles and the orifice plate are higher than kinetic forces (Richardson *et al.*, 2002). In order to explain simultaneously the linear relationship among the adsorbent bed thickness (L), external (V_{ex}) and internal (V_o) air velocity, a multiple linear regression model was derived. According to the values shown in **Eq. (17)**, the external air velocity produced the greatest effect on the internal air velocity in the PFSs although the multiple linear regression models results showed that the effect of the adsorbent bed thickness was also significant ($\alpha < 0.05$). The multiple R-squared of the model was 0.94 with a p -value of 2.2×10^{-16} .

$$V_o = -0.34 - 0.06L + 0.94 V_{ex} \quad (17)$$

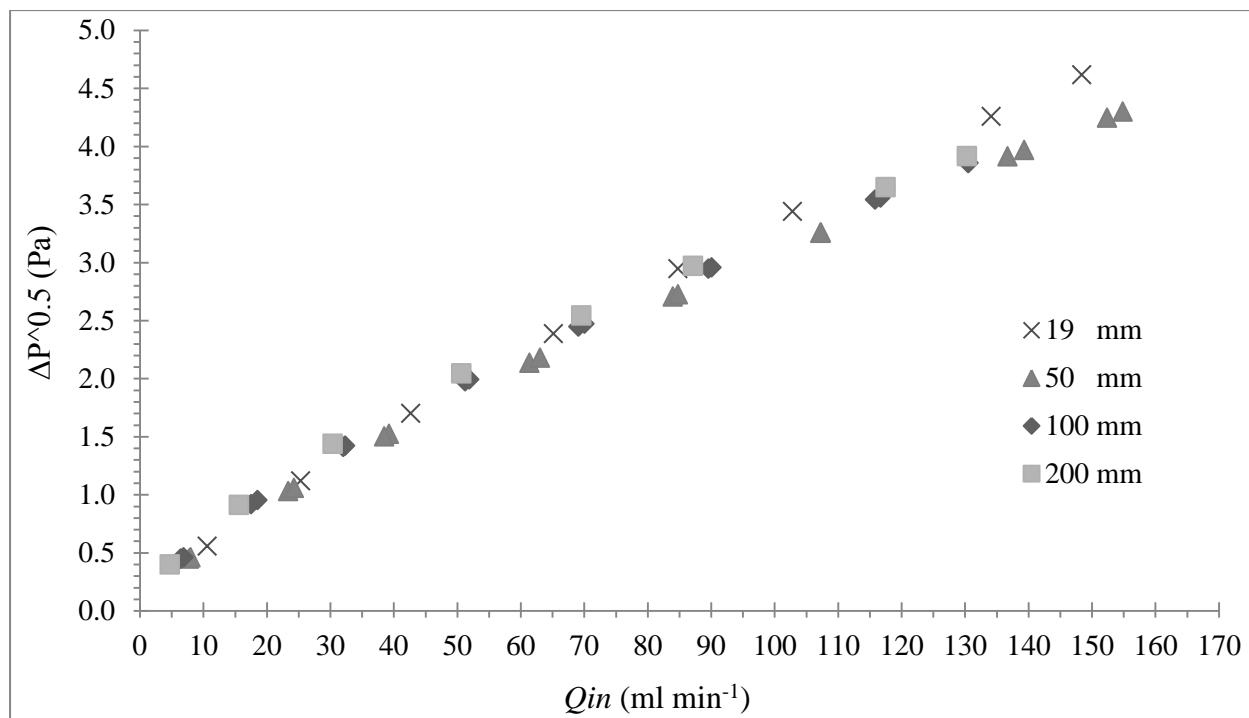


Figure 9.5 Relationship between Qin and the $\sqrt{\Delta P}$ in the PFS as a function of the adsorbent bed thickness.

Table 9.5 Regression analysis from the evaluation of the effect of the adsorbent bed thickness on the internal-external velocity ratio.

Adsorbent bed thickness (mm)	Linear regression equation	R ²	Linear model including the estimators $\hat{\beta}_1$ and $\hat{\beta}_2^*$	R ² including $\hat{\beta}_1$ and $\hat{\beta}_2^*$
Reference (without adsorbent)	$Vo = 0.91 V_{ex}$	0.97	$Vo = -0.81 + 1.06 V_{ex}$	0.99
19	$Vo = 0.83 V_{ex}$	0.97	$Vo = -0.71 + 0.96 V_{ex}$	0.99
50	$Vo = 0.81 V_{ex}$	0.96	$Vo = -0.88 + 0.97 V_{ex}$	0.99
100	$Vo = 0.68 V_{ex}$	0.94	$Vo = -0.86 + 0.84 V_{ex}$	0.99
200	$Vo = 0.70 V_{ex}$	0.93	$Vo = -0.97 + 0.89 V_{ex}$	0.98

* $\hat{\beta}_1$ and $\hat{\beta}_2^*$ values represent the intercept and the coefficient from the linear model, respectively

9.6.5 Development and evaluation of a PFS prototype

Considering the previous results, and the conditions under which the PFS must be exposed, a new PFS prototype was constructed using consecutive cartridges as explained in section 2.3.3. The aerodynamic performance of this PFS configuration is shown in **Figure 9.6** where the internal-external velocity ratio (factor *K*) was 0.85. This value was within the expected interval because, as explained in sections 3.2.2 and 3.2.3, the diameter of the orifice plate and the adsorbent bed characteristics significantly influenced the *K* factor. **Figure 9.6** also shows that the linear correlation between internal-external velocities was appropriate (R^2 value ~0.95). This linear correlation was slightly lower than those obtained in PFS based on absorption (R^2 value ~0.99) due to the effect of the adsorbent bed on the air flow through PFS (Mosquera *et al.*, 2003, Scholtens *et al.*, 2003).

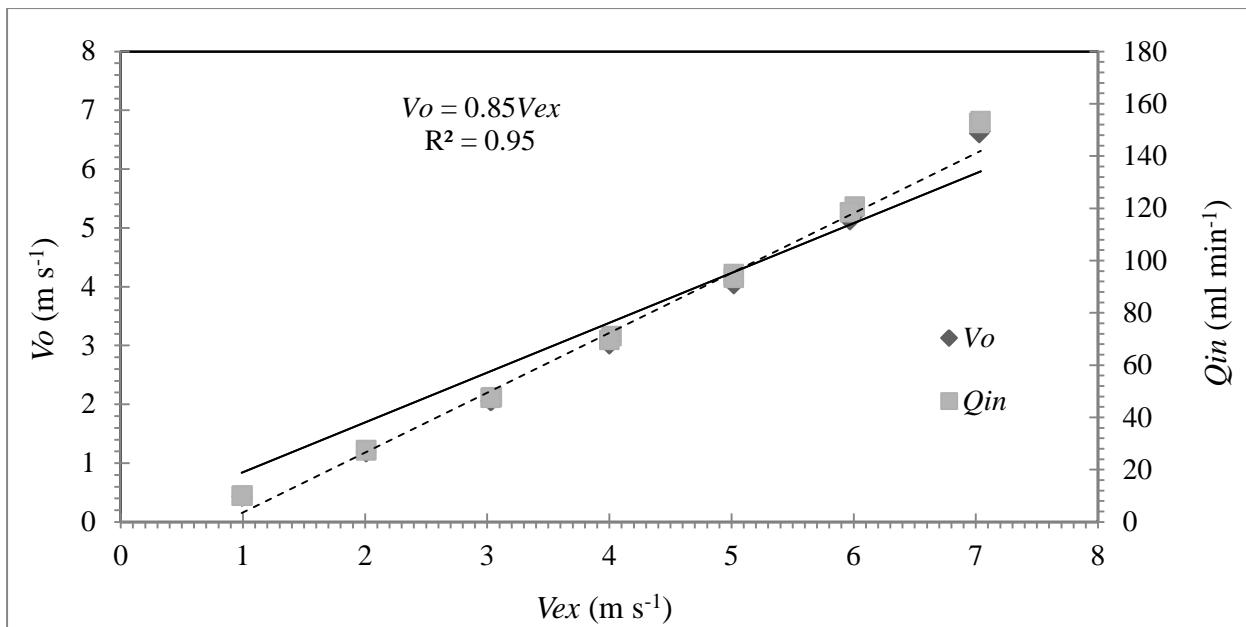


Figure 9.6 Internal-external air velocity ratio and Q_{in} in PFS prototype packed with silica gel and zeolite 5A.

The performance of the new PFS was validated by the estimating of the mass flow of N_2O released from two rooms of an experimental farm as a function of sampling time from 1.5 to 3.75 h (**Figure 9.7**). Results showed that the mass collected on the PFS increased with respect to time. An appropriate precision of the collection of N_2O in the PFS was observed when the experiment was reconducted for 4 days. PFSs and direct detection methods were used and compared to estimate the mass flow of N_2O released in each room. After about 1.5 h of sampling, the mass flow estimated by PFSs was near to the confidence interval of values as compared to the direct detection. The difference observed between the PFS results and the direct detection values was around 12 % under the conditions used (Larios *et al.*, 2017).



Figure 9.7 Research facility where the prototype PFS were evaluated at experimental scale (Irda-Deschambault, QC, Canada).

This new PFS design can be easily unassembled to change the adsorbent material between sampling. The design permits cleaning of all components to satisfy the biosecurity conditions. The PFS manufacturing cost was around \$350 CAN per sampler. This cost was calculated taking into account the price of assembling only four PFS. Nevertheless, the new PFS can be used several times without replacing any part. Thus, results suggested that the new PFS can be used as a tool to determine GHG emissions from agricultural sources. According to our knowledge, there are no commercially available PFSs based on adsorption that can be used for the estimating GHGs. Results from this study can, therefore, be considered as reference for the development of sampling devices where the collection by adsorption may take place.

9.7 Conclusions

The analysis of aerodynamic parameters determining the performance of PFSs developed for the estimation of GHG emissions from agricultural sources showed that the ratio between the orifice plate diameter to that of the pipe (d/D), also known as β ratio, as well as the diameter of the orifice plate, are the key parameters for the control of air flow rate through the PFSs. According to the aerodynamic behavior of the PFS prototype, orifice plates with a diameter greater than 0.5 mm or designed with a β ratio greater than 0.06 provide appropriate regulation of air flow rate. As the adsorbent bed thickness increases, the internal/external velocity ratio of the air flow decreases. The linear relationship between these parameters was gradually affected, mainly with adsorbent bed thickness greater than 50 mm. Adsorbents in powder form produce higher pressure drop than spherical form. Therefore, adsorbents in spherical form with high adsorption capacity are preferred in order to decrease the air flow rate restrictions inside

the PFS. Taking into account the approximate manufacturing cost of the PFS prototype developed in this work, PFS based on adsorption can be suggested as tools for estimating GHG emissions from agricultural sources.

9.8 Acknowledgements

Our sincere thanks go to Agriculture and Agri-Food Canada for the financial support by means of the Agricultural Greenhouse Gases Program (AGGP). Authors would like to thank the Program for the Professional development of Professors (Prodep-Mexico) for the grant to perform the research stage and the FRQNT (research-college grant) for the financial support.

9.9 References

- Berndt, A & Tomkins, N (2013) Measurement and mitigation of methane emissions from beef cattle in tropical grazing systems: a perspective from Australia and Brazil. *animal* 7(s2):363-372.
- FAO (2017) Greenhouse Gas Emissions from Agriculture, Forestry and Other Land Use. Récupéré de <http://www.fao.org/resources/infographics/infographics-details/en/c/218650/>.
- Gaudet, E, Godbout, S, Marquis, A, Sneath, R, Phillips, R & Lemay, S (2005) Passive Flux Sampler for Measuring Nitrous Oxide and Methane Emissions from Agricultural Sources. *The Canadian Society for Engineering in Agricultural, Food and Biological Systems* 05-072:Winnipeg, Manitoba.
- Godbout, S, Phillips, V & Sneath, R (2006) Passive flux samplers to measure nitrous oxide and methane emissions from agricultural sources, Part 1: Adsorbent selection. *Biosystems engineering* 94(4):587-596.
- Groen, JC, Pérez-Ramírez, J & Zhu, W (2002) Adsorption of nitrous oxide on silicalite-1. *Journal of Chemical & Engineering Data* 47(3):587-589.
- Larios, AD, Brar, SK, Ramírez, AA, Godbout, S, Sandoval-Salas, F & Palacios, JH (2016) Challenges in the measurement of emissions of nitrous oxide and methane from livestock sector. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 15(2):285-297.
- Larios, AD, Brar, SK, Ramírez, AA, Godbout, S, Sandoval-Salas, F, Palacios, JH, Dubé, P, Delgado, B & Giroir-Fendler, A (2017) Parameters determining the use of zeolite 5A as collector medium in passive flux samplers to estimate N₂O emissions from livestock sources. *Environmental Science and Pollution Research* 24(13):12136-12143.
- Leuning, R, Freney, J, Denmead, O & Simpson, J (1985) A sampler for measuring atmospheric ammonia flux. *Atmospheric Environment* (1987) 19(7):1117-1124.
- Liu, S, Afacan, A & Masliyah, J (1994) Steady incompressible laminar flow in porous media. *Chemical engineering science* 49(21):3565-3586.
- Mosquera, J, Scholtens, R & Ogink, N (2003) Using passive flux samplers to determine the ammonia emission from mechanically ventilated animal houses. *2003 ASABE Annual Meeting*. American Society of Agricultural and Biological Engineers, p 1.
- Niven, RK (2002) Physical insight into the Ergun and Wen & Yu equations for fluid flow in packed and fluidised beds. *Chemical engineering science* 57(3):527-534.

- Palacios, J, Godbout, S, Lagacé, R, Pelletier, F, Larouche, J, Potvin, L & Lemay, S (2010) *Improvement of passive flux sampler for the measurement of nitrous oxide (N_2O)*. Maîtrise en Génie Agroalimentaire (Université Laval, Québec). 95 p
- Peng, Y, Zhang, F, Xu, C, Xiao, Q, Zhong, Y & Zhu, W (2009) Adsorption of nitrous oxide on activated carbons. *Journal of Chemical & Engineering Data* 54(11):3079-3081.
- Reader-Harris, M (2015) Orifice design. *Orifice Plates and Venturi Tubes*, Springer International Publishing. p 33-76.
- Richardson, J, Harker, J & Backhurst, J (2002) Flow of fluids through granular beds and packed columns. *Chemical Engineering, Particle Technology and Separation Processes* 2:191-236.
- Saha, D, Bao, Z, Jia, F & Deng, S (2010) Adsorption of CO_2 , CH_4 , N_2O , and N_2 on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A. *Environmental science & technology* 44(5):1820-1826.
- Schjoerring, J, Sommer, SG & Ferm, M (1992) A simple passive sampler for measuring ammonia emission in the field. *Water, Air, & Soil Pollution* 62(1):13-24.
- Scholtens, R, Hol, J, Wagemans, M & Phillips, V (2003) Improved passive flux samplers for measuring ammonia emissions from animal houses, Part 1: Basic principles. *Biosystems engineering* 85(1):95-100.
- Wang, X, Ndegwa, PM, Joo, H, Neerackal, GM, Harrison, JH, Stöckle, CO & Liu, H (2016) Reliable low-cost devices for monitoring ammonia concentrations and emissions in naturally ventilated dairy barns. *Environmental Pollution* 208:571-579.
- Wilkes, J (2006) Flow in chemical engineering equipment. *Fluid Mechanics for Chemical Engineers with Microfluidics and CFD*, Pearson Education. p 194-210. 0131482122.
- Xu, R-N & Jiang, P-X (2008) Numerical simulation of fluid flow in microporous media. *International Journal of Heat and Fluid Flow* 29(5):1447-1455.
- Zielinski, JM & Kettle, L (2013) Physical Characterization: Surface Area and Porosity.

CHAPITRE 10
**PERFORMANCE OF PASSIVE FLUX SAMPLING FOR THE ESTIMATION OF N₂O EMITTED
FROM LIVESTOCK BUILDINGS**

Araceli D. Larios^{abc}, Stéphane Godbout^b, Satinder Kaur Brar^{a*}, Joahnn H. Palacios^b, Dan Zegan^b, Antonio Avalos-Ramírez^{ad}, Fabiola Sandoval-Salas^{ad}

^a*Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), Centre Eau, Terre & Environnement. 490, rue de la Couronne, Quebec (QC), G1K 9A9, Canada.*

^b*Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA). 2700 rue Einstein, Quebec (QC), G1P 3W8, Canada.*

^c*Instituto Tecnológico Superior de Perote. Km 2.5. Carretera Perote- México. Perote, 91270, México.*

^d*Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales (CNETE). 2263, av. du Collège, Shawinigan (QC), G9N 6V8, Canada.*

* Correspondence:

Dr. Satinder Kaur Brar, Professor,

Telephone: + 418 654 3116; Fax: + 418 654 2600,

E-mail: satinder.brar@ete.inrs.ca

Article en cours de soumission

Article soumis : Revue Environ Science Technology

10.1 Résumé

La performance de l'échantillonnage à flux passif (éFP) a été évaluée pour estimer les émissions de N₂O provenant de bâtiments d'élevage. Échantillonneurs à flux passif (ÉsFP) ont été fabriqués pour être utilisés sur une série d'expérimentation réalisée sur deux fermes d'élevage de la région de Québec. Les ÉsFP ont été remplis d'une part d'un gel de silice servant à adsorber l'eau, et d'autre part de zéolithe 5A destiné lui à adsorber le N₂O au passage de l'air dans l'échantillonneur. Deux ÉsFP ont été placés devant chacun des deux ventilateurs qui poussent l'air à l'extérieur des bâtiments, pour être placés face aux émissions. L'échantillonnage a été réalisé sur les deux sites sur une durée de trois jours, et pour des périodes variant de 8 à 60 minutes. La masse de N₂O de chaque échantillon prélevé a par la suite été désorbée par désorption thermique et quantifiée par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats liés au bâtiment 1, montrent une linéarité entre la masse de N₂O adsorbée dans les ÉsFP et la durée d'échantillonnage. Pour ce qui est du bâtiment 2, en plus de la durée d'échantillonnage, la masse de N₂O a aussi été également influencée par la concentration de N₂O et du débit de l'air provenant du bâtiment. Dans le cas des 2 bâtiments, le taux d'adsorption du N₂O diminuait en fonction du temps d'échantillonnage en raison de l'effet des conditions d'échantillonnage sur l'adsorption de N₂O dans la zéolite 5A. En conclusion, l'éFP est une technique à la fois économique et facile d'utilisation pour estimer les émissions de N₂O. Toutefois, il serait nécessaire d'étudier l'utilisation d'adsorbants à plus haute capacité d'adsorption que la zéolite 5A, dans le but de permettre des temps d'échantillonnage de plus longue durée pour l'estimation précise des GES émis dans les bâtiments d'élevage.

Mots-clés: gaz à effet de serre; émissions d'oxyde nitreux; échantillonnage à flux passif; adsorption; sources d'émission par le bétail

10.2 Abstract

Performance of novel passive flux sampling (PFs) developed in our laboratory to estimate N₂O emitted from two farms of the Quebec City was evaluated. Samplers (PFSs) packed with silica gel and zeolite 5A were used. Air samples were collected from emission flow for periods from 8 to 60 min during three days in each farm. The samples of N₂O adsorbed on zeolite 5A during sampling were recovered by thermal desorption to quantify the mass of N₂O trapping in the PFSs by gas chromatography. Results from farm 1 showed that the mass of N₂O trapping in the PFSs presented a linear behavior as a function of sampling time. In farm 2, the mass of N₂O trapping was also affected by the sampling time, the N₂O concentration and the air flow rate. In both farms, the mass of N₂O trapping in the PFSs decreased as a function of sampling time indicating an effect of sampling conditions on the adsorption of N₂O on zeolite 5A. Comparison of PFs versus other techniques indicated that PFs can be an easy-to-use economic technology to estimate N₂O emissions, however, exploration of other adsorbents with higher adsorption capacity and selectivity than zeolite 5A is possible.

Keywords: greenhouse gas emissions; nitrous oxide; passive flux sampling; adsorption; agriculture; livestock.

10.3 Introduction

Nitrous oxide (N_2O) is a greenhouse gas mainly emitted from agricultural sector (Agency, 2013). In the agriculture sector, N_2O is emitted mostly from the manure spreading, the use of synthetic fertilizer, harvest residues and manure management (Davidson & Kanter, 2014). Emissions of greenhouse gases (GHG) such as N_2O are influenced by spatial and temporal variations among sources. For example, in livestock buildings N_2O is mainly emitted from manure management. The emission level of this gas depends on environmental conditions; characteristics of the production system; available nitrogen and carbon content; storage and treatment conditions (IPCC, 2006).

In order to enable the appropriate estimation of N_2O and other GHG emitted from the agricultural sector, it is important to carry out the direct and continuous measurement of GHG in the field (IPCC, 2006, Francesco *et al.*, 2015). However, the implementation of a measurement strategy to represent the great diversity of condition where GHG emissions take place is currently a big challenged for agriculture sector as discussed by Tubiello *et al.* (2014) (2015) and exposed by different governmental institutions (IPCC, 2006, AAFC, 2017, FAO, 2017). Most of the available techniques to carry out the measurement of GHG emissions in the field are complex and expensive. According to the comparison of different techniques for the estimation of gaseous emissions from agriculture sources (Mosquera *et al.*, 2002, Mosquera, 2003, Scholtens *et al.*, 2003, Dore *et al.*, 2004, Godbout *et al.*, 2006, Larios *et al.*, 2016), passive flux sampling (PFs) has been recommended as a robust technique. In fact, PFs needs few operational requirements and low capital investment. PFs is successfully used to estimate ammonia (NH_3) emissions from agricultural sources. However, in the cases of the estimation of GHG emissions, PFs is being adapted (Godbout *et al.*, 2006, Larios *et al.*, 2017, Larios *et al.*, 2018). In previous works, the parameters determining the development of passive flux samplers (PFSs) prototypes to enable the sampling of N_2O were defined (Larios *et al.*, 2017, Larios *et al.*, 2018). Likewise, a new passive flux sampler (PFS) prototype was fabricated and a methodology to use PFs for the estimation of N_2O emitted from an experimental farm was evaluated (Larios *et al.*, 2017). Results from previous works showed that at experimental scale and at a sampling time of 1.5 h, the accuracy (88%) and precision (95%) of PFs were appropriated compared to direct detection. However, in PFSs, N_2O is trapped by adsorption, and changes in the temperature, humidity, air flow rate, concentration and composition of emissions, could influence the performance of PFs (Cano, 2017). In order to evaluate PFs to estimate N_2O emissions under real conditions where livestock activities take place, a serial of samplings was carried out in two farms of the Quebec City region. The mass of N_2O adsorbed on zeolite 5A used as adsorbent in PFSs was quantified

as a function of sampling time. The effect of variables, such as N₂O concentration, temperature, humidity and air flow rate, on the mass of N₂O adsorbed in the PFSs, was studied through a multiple linear regression analysis. Also, the comparison of PFs versus active sampling and other techniques used for the estimation of N₂O emission from livestock buildings was included. These results contribute to the research progress related to the development of alternative techniques required to address the challenges in estimation of GHG emissions from agricultural sources (Tubiello *et al.*, 2014, Larios *et al.*, 2016).

10.4 Materials and methods

10.4.1 Passive flux sampler and adsorbent materials

Four PFSs were fabricated using consecutive cartridges as the prototype described by Larios *et al.* (2018). The PFSs were packed with 6 g of silica gel (Beaded 4X8 Mesh blue silica gel, Delta adsorbents Inc. Roselle, IL, USA) and 13.6 g of zeolite 5A (DelsORB, Delta adsorbents Inc. Roselle, IL, USA). Silica gel was placed in the first cartridge in order to absorb water contained in air to avoid interferences with N₂O adsorption on zeolite 5A placed in the central cartridge. The particle size of the adsorbent was taken from the specifications given by the product manufacturer as follows: from 2 to 5 mm for silica gel and from 1.6 to 2.5 mm for zeolite 5A. Properties of zeolite 5A, such as surface area, pore volume, and pore diameter were previously analyzed and reported by Larios *et al.* (2017). Silica gel and zeolite 5A were previously conditioned by heating at 110 °C and 320 °C for 4 h, respectively. Thereafter, the adsorbents were placed in a desiccator for 30 min. Later, hermetic glass vials of 20 ml (Chromatographic specialties Inc., USA) were used to place a specific mass of the adsorbents for transportation. Before each sampling test, the vials containing the conditioned adsorbent were opened to pack the PFSs. At the end of each sampling, the adsorbents were placed back in the vials in order to conserve samples before recovery by using thermal desorption in the laboratory. The efficiency of N₂O recovery was from 94 to 97%.

10.4.2 Evaluation of passive flux sampling in two commercial farms

A series of sampling was performed in two farms located in Quebec City region. In each farm, two PFS were placed facing the emission source direction close to the ventilation shafts of two fans. A duct made of a galvanized iron sheet of 1m length was used to place the PFS. The diameter of the duct was 50.8 cm and at one extreme, it included a square shaped surface of 0.36 m² so that it can fit easily on the wall of the building to cover the air outlet of the fan. A metal support of 5 x 50 cm was used to place two PFS in each one of the ducts. Emissions of each farm were monitored during a three day period at the end of February and early March

2017. Each sampling period was integrated by a sequence of four samples collected at short intervals from the two fans of each farm. In farm 1, samples were taken during 15, 30, 45 and 60 min in the first two sampling days. On the third day, samples were taken 8, 16, 24 and 32 min because significant variations in the velocity of the exhaust air were identified. In farm 2, the samples were also taken each 8, 16, 24 and 32 min. The adsorbent in the PFSs was replaced to take samples during each sampling time. At the end of each sampling time, zeolite 5A was placed in the hermetically closed glass vials and the samples were transported to the laboratory and conserved at 4 ± 1 °C, until they were analyzed. Afterward, the gas adsorbed on zeolite 5A in each sample was desorbed and quantified by gas chromatography. For each sampling period, gas concentration, air flow rate, relative humidity and temperature of the exhaust air was recorded. **Figure 10.1** demonstrates the complete methodology used to evaluate the performance of PFs. The second serial of samplings was performed in three experimental farms following the same methodology described in **Figure 10.1** in order to compare the mass flow emitted and estimated by using PFs and active sampling. The active sampling was carried out by pumping sample to a container to analyze directly in the field through the installation of a gas concentration measurement mobile unite (experimental farm 1) or in the laboratory (experimental farm 2 and 3). The air flow rate was directly measured during sampling by using anemometers. The experimental farms contained a different number of animals: experimental farm 1 (4 pigs), experimental farm 2 (25 cows) and experimental farm 3 (120 pigs). In this series of experiments, the sampling time was of 5 h for each sampling carried out in the three experimental farms. The mass flow of N₂O emitted was then estimated by using **Equation 18** from (Mosquera *et al.*, 2003) for PFs and using **Equation 19** from for active sampling.

$$F(g_{N_2O} / h) = \frac{m}{K A_o \Delta t} A_s \quad (18)$$

where F is the mass flow (g N₂O h⁻¹); m is the mass of the gas adsorbed in the PFSs (g); A_o is the area of the orifice plate of the PFSs (m); K is the internal-external velocity ratio determined for a specific PFS prototype; Δt is the sampling time (h); and A_s is the area of the ventilation shafts

$$F_{N_2O} = (C_{N_2O}) Q \frac{P_{atm} - P_v}{287 \times T} \frac{M_{GHG}}{M_{air}} 0.006 \quad (19)$$

where F_{N_2O} is the mass flow (g h⁻¹), C_{N₂O} is the N₂O concentration of the air emitted from the building (ppm_v), Q is the average air exchange rate during the sampling (m³ min⁻¹), P_{atm} and P_v are respectively the atmospheric pressure at sea level and the vapour pressure (Pa), T is the

temperature (K), M_{GHG} is the molar masses of N_2O (44 g mol^{-1}), M_{air} is the molar mass of air (29 g mol^{-1}), 287 is the thermodynamic constant of air ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$), 0.006 is a conversion factor.

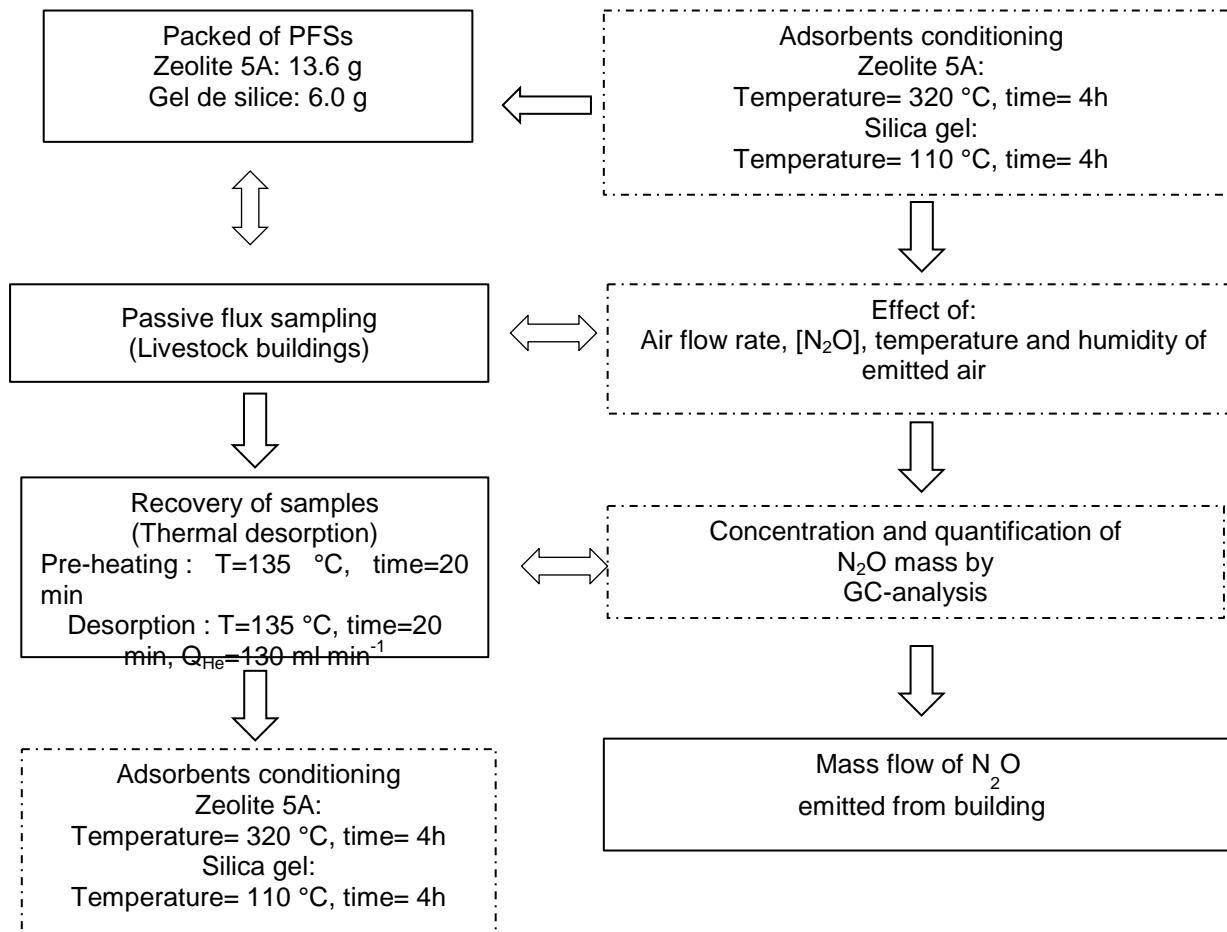


Figure 10.1 Passive flux sampling technique adapted for the estimation of N_2O emissions.

10.4.3 Thermal desorption of gas collected on zeolite 5A

The adsorbent was placed in 304L stainless steel tubes of 300 mm length and 9.5 mm diameter to be thermally desorbed in an oven (LHT6/120, Carbolite, UK). The temperature was gradually increased from $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ to $135 \text{ }^{\circ}\text{C}$ at a rate of $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. When the targeted temperature was reached, the sample remained at $135 \text{ }^{\circ}\text{C}$ during 20 min in the oven. Afterward, He (BOC GAZ, Canada) was passed through desorption tubes at a flow rate of 130 ml min^{-1} during 20 min. The outlet gas was collected in ethyl vinyl acetate (EVA) bags of 2 l (Metrix Co., USA) for subsequent analysis of the gas concentration using gas chromatography. Desorption parameters were optimized by defining a Box-Behnken design and by applying a surface response analysis in

order to sure desorption of the N₂O adsorbed on zeolite 5A at an efficiency from 94 to 97%. Optimized desorption parameters are indicated in **Figure 10.1**.

10.4.4 Gas chromatography analysis

The N₂O concentration of gas desorbed was analyzed by gas chromatography (GC Clarus 680) coupled to a mass spectrometer (Clarus SQ 8T; Perkin Elmer, USA). The GC was calibrated each day with certified calibration gas mixture of N₂O at 2 ppm_v diluted in N₂ (BOC GAZ, Canada). The gas desorbed contained in the EVA bags was pumped to a tube connected to the GC-injector and a sample volume of 100 µl was injected into an analytical column Rt-Q-bond (30 m × 0.25 mm i.d., 8-µm film, Restek, Canada) using 0.9 ml·min⁻¹ of He as a carrier gas. The chromatography method to carried out the analysis of gas samples was the same as reported by Larios *et al.* (2017).

10.4.5 Statistical analysis

ANOVA test was used to define if there were differences among the gas concentration, air flow rate, relative humidity and temperature of the exhaust air during the sampling period. Also, multiple linear regression analysis was used to determine if N₂O adsorbed in PFS is correlated to gas concentration of the exhaust air, air velocity, humidity, temperature, air flow rate through PFS and sampling time. Surface response analysis was also performed to optimize desorption parameters. R statistical software version 3.1.3 for Windows was used to perform statistical analyses.

10.5 Results and discussion

10.5.1 Evaluation of passive flux sampling in two farms of Quebec City region

Figure 10.2 and **Figure 10.3** present the mass of N₂O adsorbed on zeolite 5A in PFSs from the serial of samplings carried out in the outside of two air vents (V) of each one of two farms (F1 and F2) of the Quebec City region. As shown in these figures, the mass of N₂O adsorbed in PFSs during sampling was correlated with the sampling time. Each sampling was integrated by a series of samples taken at different periods of time. It showed that the mass adsorbed increased as a function of sampling time and presented a pattern for each sampling. This was expected because gas emissions from livestock buildings presented significant variations in time and space as reported by Hassouna and Eglin (2015). For example, the air flow rates, gas concentration, and the temperature of gas emitted determine the emission intensity and emission pattern at a specific time. According to results presented in **Figure 10.2** and **Figure 10.3**, the mass of N₂O adsorbed in PFSs was from 1.5 to 5.5 µg. The linear relationship between the mass of N₂O adsorbed and sampling time obtained from regression analysis for each

sampling period is presented in **Table 10.1**. It shows that the most determination coefficient values were higher than 0.80 indicating that the mass adsorbed in PFS presented a linear behavior as explained by the sampling time. **Table 10.1** also shows that the intercept values from linear regression equations indicated that the initial adsorption of N₂O on zeolite 5A in the PFSs was 1.0 to 3.5 µg. Initial adsorption is characteristic in adsorption process and indicates the quantity of any given adsorption system which reflects the strength of its interaction (Derouane *et al.*, 1988). Variations in the initial adsorption indicated that sampling conditions could influence the adsorption of N₂O on zeolite 5A.

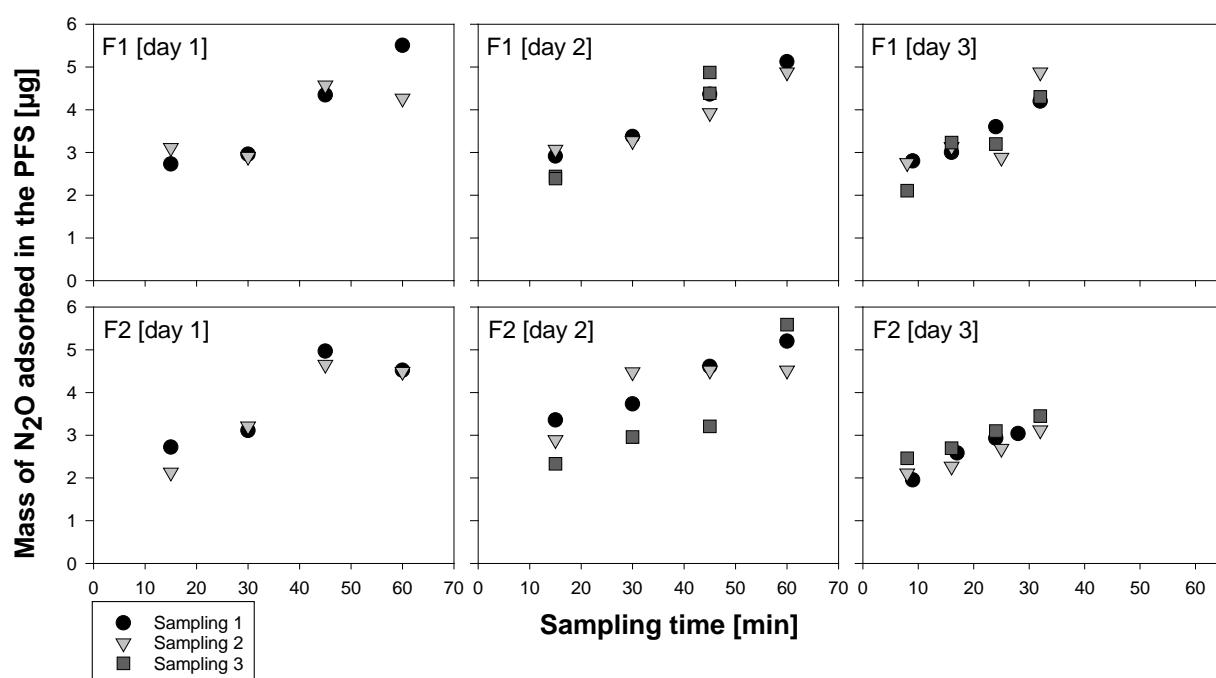


Figure 10.2 Mass of N₂O adsorbed in PFSs during samplings carried out in farm 1(F1=fan 1 F2=fan 2).

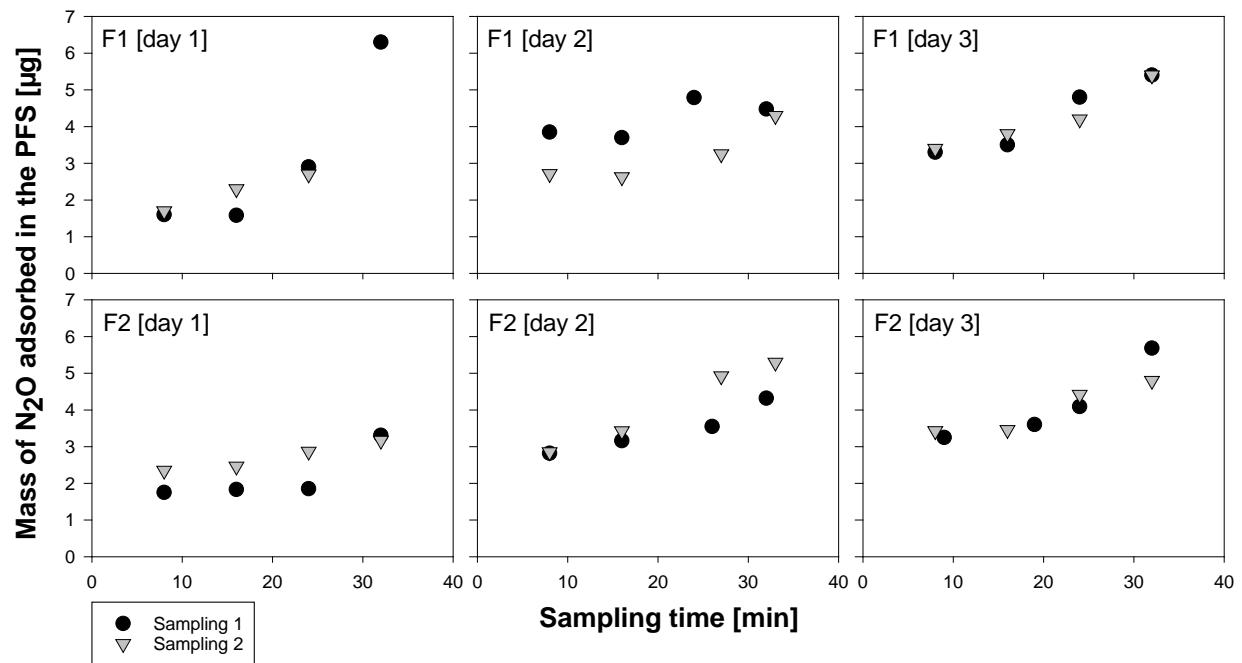


Figure 10.3 Mass of N₂O adsorbed in PFSS during samplings carried out in farm 2(F1=fan 1 F2=fan 2).

Table 10.1 Linear regression analysis of the mass of N₂O adsorbed as a function of sampling time.

Farm	Fan	Day	Sampling	Slope	Intercept	*R ²
1	1	1	1	0.06	1.4	0.94
1	1	1	2	0.03	2.4	0.64
1	2	1	1	0.05	2.0	0.75
1	2	1	2	0.06	1.5	0.86
1	1	2	1	0.05	2.0	0.98
1	1	2	2	0.04	2.3	0.93
1	1	2	3	0.07	1.3	0.98
1	2	2	1	0.04	2.6	0.98
1	2	2	2	0.03	2.9	0.62
1	2	2	3	0.07	1.0	0.82
1	1	3	1	0.06	2.1	0.97
1	1	3	2	0.07	1.9	0.59
1	1	3	3	0.08	1.6	0.89
1	2	3	1	0.06	1.5	0.97
1	2	3	2	0.04	1.7	0.96
1	2	3	3	0.04	2.9	0.99
2	1	1	1	0.19	-0.8	0.80
2	1	1	2	0.06	1.2	0.99
2	2	1	1	0.006	1.7	0.89
2	2	1	2	0.03	2.0	0.90
2	1	2	1	0.04	3.5	0.55
2	1	2	2	0.06	1.9	0.78
2	2	2	1	0.06	2.3	0.92
2	2	2	2	0.10	1.9	0.98
2	1	3	1	0.09	2.3	0.93
2	1	3	2	0.08	2.6	0.91
2	2	3	1	0.10	2.0	0.85
2	2	3	2	0.06	2.8	0.90

*Determination coefficient from linear correlation analysis

Figure 10.4 describes the relationship between the adsorption rate (change of mass of N₂O adsorbed on zeolite 5A per time) of N₂O in PFSs as a function of sampling time. It shows that adsorption rate was specific for each farm and the variations were higher in farm 2 compared to farm 1. In both farms, the adsorption rate decreased rapidly from 0.4 to 0.1 µg min⁻¹ as a function of sampling time. Afterward, the adsorption rate was almost constant. This variation in adsorption rate indicated that N₂O contained in the air sample could pass through PFSs without being completely trapped by the zeolite 5A. According to literature, PFSs used for the estimation of NH₃ emissions enable the absorption of NH₃ on organic acid for longer sampling times (Schjoerring *et al.*, 1992, Mosquera *et al.*, 2003, Scholtens *et al.*, 2003, Dore *et al.*, 2004). It indicates that the adsorption capacity of the bed of zeolite 5A placed in PFS needs to be

improved in order to increase the mass of N_2O adsorbed and the sampling time, under conditions where emissions from livestock buildings take place.

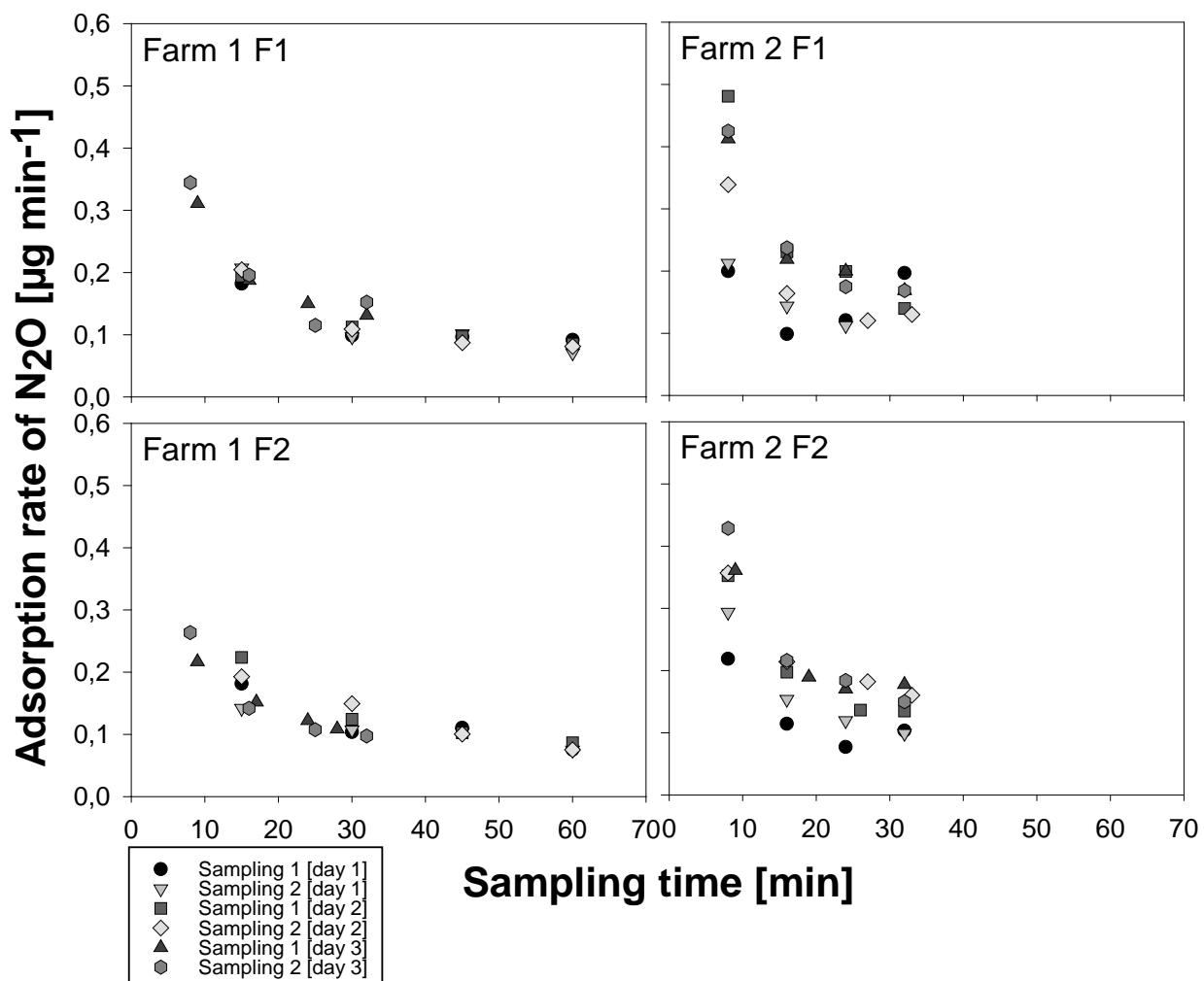


Figure 10.4 Adsorption rate of the mass of N_2O adsorbed in PFS (on zeolite 5A).

10.5.2 Variables affecting the mass of N_2O adsorbed on zeolite 5A in PFSs

In order to evaluate the effect of the temperature, the humidity, the N_2O concentration and the flow rate of emitted air on the mass adsorbed in the PFSs, a multiple linear regression analysis was carried out. **Table 10.2** presents results from the multiple linear regression analysis. According to obtained $\text{Pr}(>t)$ values from the analysis of data, in the case of sampling performed in farm 1, the effect of sampling time on the mass of N_2O adsorbed in PFSs was significant at $\alpha \leq 0.05$. The effect of relative humidity and temperature showed an effect but at $\alpha \leq 0.1$. Taking into account significant $\text{Pr}(>t)$ at $\alpha \leq 0.05$, the multiple R-squared (0.85) and p-value (<0.001) as seen in **Table 10.2**, it was determined that in the case of farm 1, 83% of the variance observed

for the mass of N₂O adsorbed on zeolite 5A in PFSs can be attributed to sampling time. In the case of farm 2, in addition to the sampling time, the effect of N₂O concentration and air flow rate of the air entering through PFSs was also significant at $\alpha \leq 0.05$. In this case, the determination coefficient (0.65) and p-value (<0.001) indicated that significant variables only explained the 65% of the variance observed for the mass of N₂O adsorbed in PFSs. Thus, other variables also influenced the amount of N₂O adsorbed. **Figure 10.5** presents the variation of N₂O concentration, air flow rate, temperature and humidity of air entering to PFS during sampling period in farm 1 and 2. This figure shows that temporal and space variations occurred during sampling. For example, the N₂O concentration was around 0.4 ppm_v in both farms, with higher variation in farm 1 than farm 2. In the case of the air velocity, important variations within an interval from 0.7 to 4.0 m s⁻¹ were identified in both farms. Relative humidity was between 50 and 70% with higher variations in farm 1. The temperature in the exhaust air was from 15 to 25 C° with higher variation in farm 2. This interval of temperature corresponded to the standard temperature in which air is emitted from the animal production systems. **Table 10.3** presents results from an ANOVA test carried out to analyze the significance of variation of variables presented in **Figure 10.5**. This shows that variations of conditions in which air is emitted depended on the emission source. The difference of the most of mentioned variation was significant at a significant level at $\alpha=0.05$. Results indicated that accumulative sampling techniques, such as PFs could be a good option in order to collect representative samples of gases which are emitted under variable conditions, such as N₂O from livestock sources. The effect of these variables on the adsorption proprieties and capacity of the adsorbent bed selected to place in PFSs need to be considered. The changes in the temperature, humidity, concentration and physicochemical proprieties of gases emitted could influence the trapping of N₂O in PFSs such as reported for other adsorption systems (Mayinger & Steger, 1993, Delgado *et al.*, 2017).

Table 10.2 Multiple linear regression analysis of the mass of N₂O adsorbed on zeolite 5A in PFS.

Variable	Farm	Estimate	Std. Error	t value	Pr(>t)	Multiple R-squared/p-value
Intercept	1	-5.13	4.25	-1.20	0.24	0.83/ <0.001
N ₂ O concentration		0.91	2.93	0.31	0.75	
Velocity		527.78	645.21	0.82	0.41	
Humidity		-0.06	0.03	-1.79	0.08	
Temperature		0.62	0.33	1.88	0.07	
Sampling time		0.05	0.004	11.14	<0.001*	
Airflow rate through PFS		-27.00	33.00	-0.82	0.42	
Intercept	2	-11.55	2.85	-4.06	<0.001*	0.65/ <0.001
N ₂ O concentration		24.18	7.26	3.33	<0.001*	
Velocity		-0.09	0.26	-0.37	0.72	
Humidity		0.07	0.07	1.05	0.30	
Temperature		-0.02	0.20	-0.13	0.90	
Sampling time		0.08	0.01	6.59	<0.001*	
Airflow rate through PFS		0.01	0.005	2.11	<0.001*	

*significant at a level lesser than $\alpha=0.05$

Table 10.3 ANOVA of the variations of sampling conditions.

Variable	Farm	F value	Pr(>F)	*Significant
Concentration	1	1.56	0.220	No
Velocity		9.40	<0.001	Yes
Humidity		99.86	<0.001	Yes
Temperature		108.10	<0.001	Yes
Concentration	2	98.40	<0.001	Yes
Velocity		0.41	0.527	No
Humidity		33.64	<0.001	Yes
Temperature		15.17	<0.001	Yes

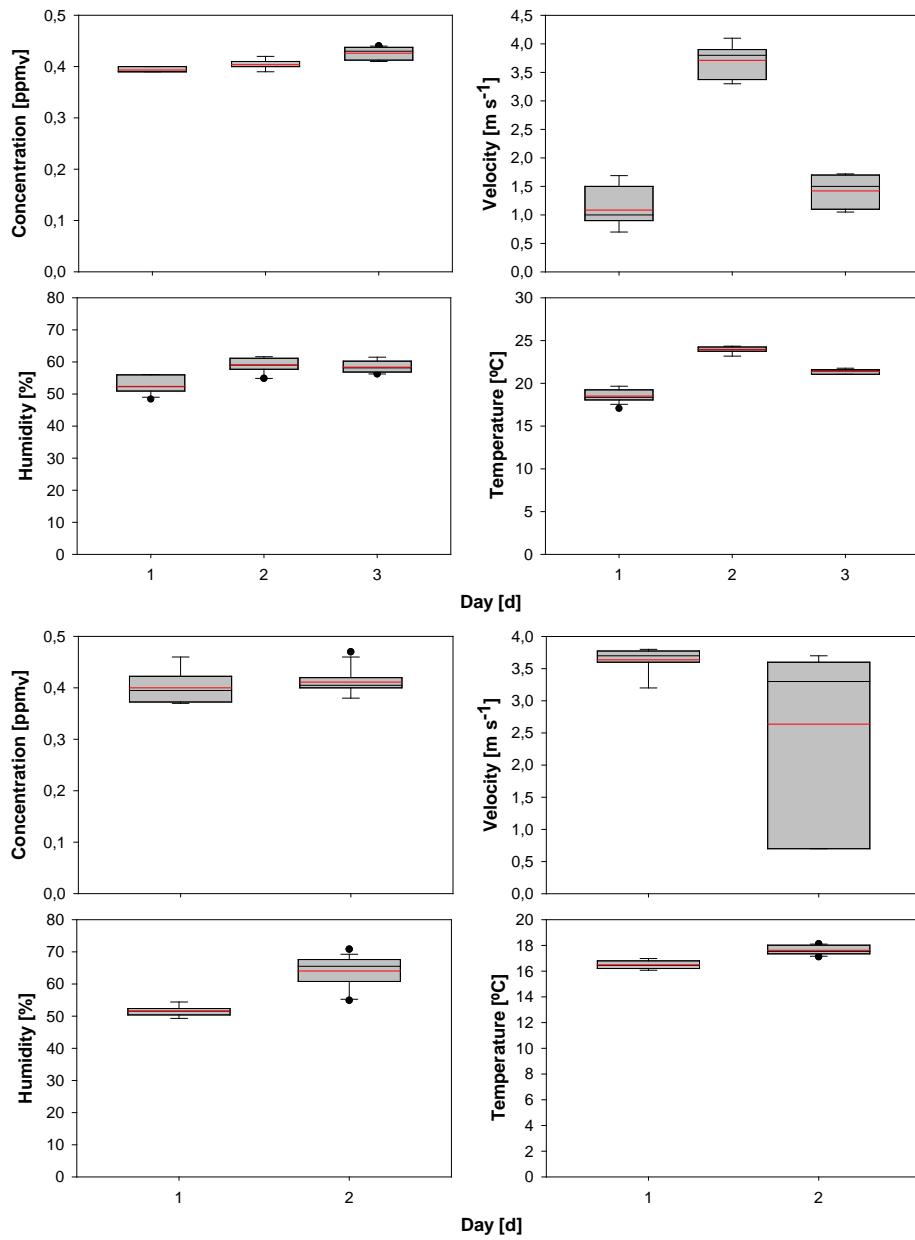


Figure 10.5 Variations of conditions of air emitted from farm 1 and farm 2.

10.5.3 Comparison of PFs versus active sampling and other techniques used for the estimation of N₂O emissions

In order to compare the performance of PFs versus active sampling, a series of sampling was performed to estimate the mass flow of N₂O emitted from three experimental farms with different emission intensity. The sampling time was 5 h in all the samples. **Figure 10.6** presents the mass flow of N₂O from each one of the farms and the comparison of PFs versus active sampling. Results showed that the mass flow of N₂O estimated for PFs and active sampling was increased according to N₂O emission intensity, because the number of animals contained in the room evaluated for each one of the experimental farms was: farm 1 (4 pigs), farm 2 (25 cows) and farm 3 (120) pigs. Underestimation of results from PFs in farm 3 in comparison to farm 1 was attributed to the explained limitations of the adsorbent bed placed in PFSSs. In experimental farm 3, the emission intensity of N₂O and other gases was higher compared to experimental farm 1. Thus, N₂O in the air passed through the sampler without being completely trapped by the adsorbent bed and underestimation of the mass flow of N₂O was obtained. The overestimation of results obtained from experimental farm 2 compared to experimental farm1 was attributed to the defects of the ventilation system and difficulties for the measurement of the air flow rate during the sampling. In the case of farm 1, the dispersion was lower than the other two experimental farms, because only 4 pigs were contained in the room. Thus, the emission intensity was lower and the adsorbent bed was not quickly saturated. The value of the coefficient of determination (0.82) indicated a good correlation of PFs compared to active sampling. **Table 10.4** presents statistical analysis from the comparison of PFs versus active sampling. It showed that standard deviation was from 0.01 to 0.30 with a variation coefficient from 14.2% to 34%.

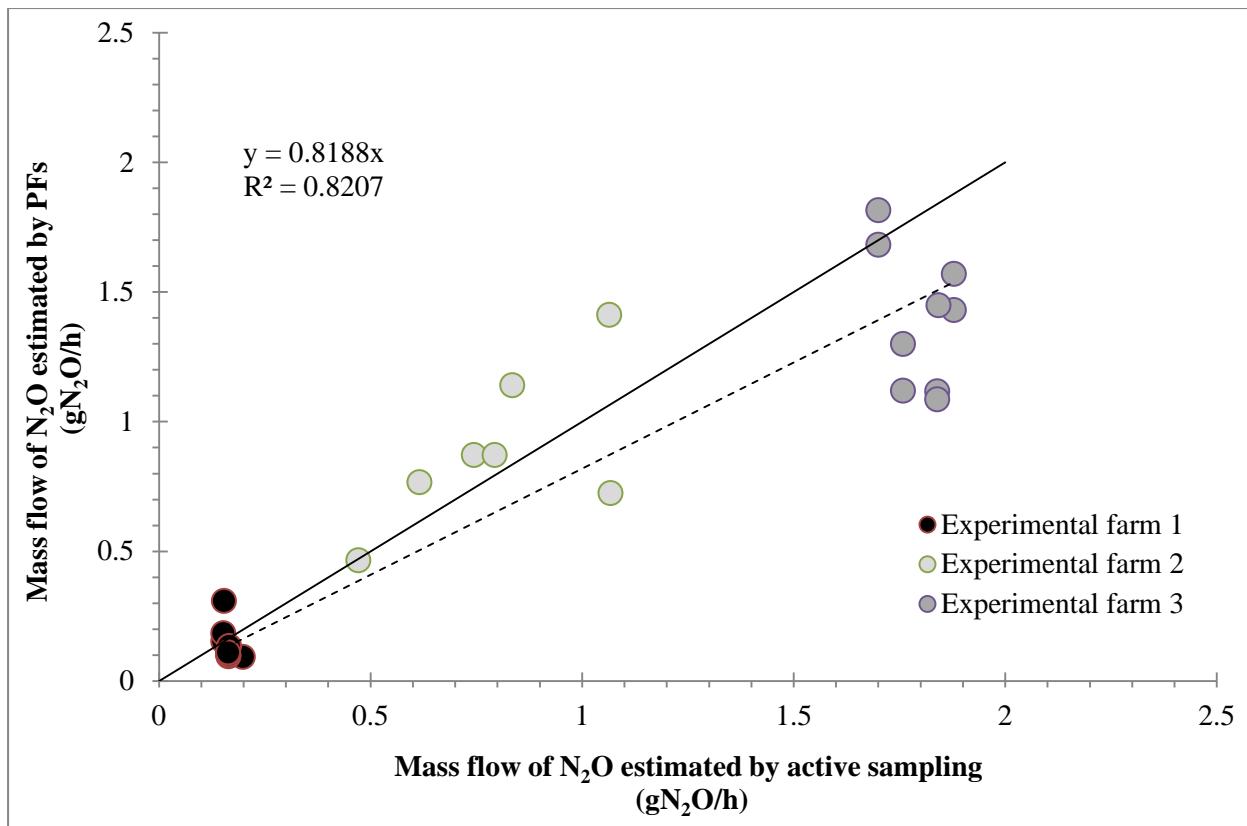


Figure 10.6 Comparison of PFS versus active sampling for the estimation of mass flow of N_2O emitted from three experimental farms.

Table 10.4 Statistical analysis from the comparison of PFS versus active sampling.

Experimental farm	Number of observations	Technique	Air flow rate (g N_2O h)	SD**	CV* (%)
1	5	Active S	0,16	<0,01	0,5
		PFs	0,11	0,01	14,2
2	7	Active S	0,80	0,22	27,4
		PFs	0,89	0,30	34,2
3	9	Active S	1,80	0,07	3,9
		PFs	1,39	0,26	18,8

* Variation coefficient, ** Standard deviation

According to literature and results described previously, **Table 10.5** presents the comparison of PFS versus other techniques used for the estimation of N_2O emissions from livestock buildings. It shows that the main advantages of PFS compared to other techniques are: 1) low level of operational requirements; 2) the stability of samples, for example, the samples can be conserved on the adsorbent for a long time after sampling. In the present study, it was verified

that samples were stable for more than 4 weeks before analysis; 3) It is possible to adsorb and estimate the emissions of different gases at the same time, for example during desorption and analysis of samples, CO₂ and lower concentration of CH₄ were detected in addition to N₂O (data not presented in the present study).

Table 10.5 Comparison of PFs versus other techniques used for the estimation of N₂O emissions from livestock buildings.

Technique	Advantages	Disadvantages
Active sampling	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Reliable quantification when sampling conditions are stables <ul style="list-style-type: none"> ▪ Easy to carry out ▪ Air can be pumped through different sample containers such as a filter, tubes, bags, canisters) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Need sampling pumps and instruments to measure air flow rate ▪ Water condensation can occur ▪ Short sampling time which does not allow identify temporal variations
Direct detection	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fast and continuous results ▪ Very reliable quantification <ul style="list-style-type: none"> ▪ Easy recorded of data ▪ Possibility to get samples from different emission points 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Requires the installation of a measurement mobile unite (for gas concentration and velocity) ▪ Difficult to measure the low gas concentration ▪ High costs from installation and operation
Passive flux sampling	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Low level of operational requirements ▪ Samples are stable for a long time before analysis <ul style="list-style-type: none"> ▪ It is possible to get an accumulative and representative sample at long sampling times ▪ Possible to adsorb different gases in a selective way 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Samplers need to be made and calibrated in order to reach a constant internal-external velocity ratio ▪ Requires selective adsorbents with adsorbent capacity ▪ Saturation of adsorbents need to be avoided ▪ Environmental conditions and gas can affect adsorbent performance
Tracer gas method	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Reliable quantification ▪ Gas tracer to mimic the dispersion of gas target ▪ Facilitates the measurement of the emission flow ▪ Very reliable quantification when sampling conditions are stables 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Requires the installation of a measurement mobile unite (for gas concentration) ▪ Difficult to measure the low gas concentration ▪ High costs from installation and operation ▪ It is difficult to reach homogeneous air flow rate
Micrometeorological	<ul style="list-style-type: none"> ▪ It enables the measurement of emissions from complete building and for large areas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ High costs from installation and operation

PFs usually enable the selective adsorption and accumulation of the gas target during long sampling times. To reach this target of PFs for the estimation of N₂O emissions, it is necessary to improve the selectivity and capacity of the adsorbent bed to extend the sampling time and the selective accumulation of N₂O under conditions for the livestock activities. The adsorbent bed selectivity could be improved by using alternative adsorbents; by modification of the cationic exchange the zeolite 5A (Guillemot & Castel, 2015); and by placing a third adsorbent bed in the PFSs before the bed of zeolite 5A to adsorb CO₂ before N₂O because CO₂ is emitted at the same time and is in higher concentration than N₂O (>2000 times than N₂O). According to literature (Mayinger & Steger, 1993), co-adsorption of N₂O and CO₂ on zeolite 5A could also take place. As N₂O and CO₂ have similar molecule size, molecule shape, and evaporation enthalpy, the sum of the electrostatic potential is greater for CO₂ than for N₂O. Thus, the adsorption of CO₂ can displace the molecules of N₂O adsorbed on zeolite 5A.

A preliminary techno-economic analysis of PFs versus the current PFS methods employed for the estimation of GHG emissions at experimental scale (direct detection though the installation of a measurement mobile unite) showed that the cost for the measurement of N₂O for a week was around CDN \$ 1430 for PFs and the reference method. However, it was identified that PFs could offer significant advantages in comparison with reference method. For example: 1) the current cost of the fabrication for each one of the four PFSs used in this work was CDN \$ 350 /sampler. This cost can be decreased by the fabrication of samplers under a commercial context. The PFSs described in this work were used many times (>200 times) without replacement parts; 2) the stage of thermal desorption used to recover the N₂O samples represented 90% of total cost (\$1289.70 to \$1432.47 (due to labour cost). Thermal desorption could be optimized by a system enabling simultaneous desorption and analysis of several samples. 3) PFs is a technique easy to implement in field, thus farmers could be directly involved in the control of GHG emissions if they can be enabled with a technology of low investment and low operational costs.

Thus, passive flux sampling represents a promising easy-to-use and economical technique for the estimation of N₂O emissions from livestock buildings. However, the performance of this technique needs to be improved. Future works on the study of adsorbents with higher adsorption capacity and more selective toward N₂O are suggested in order to improve the performance of passive flux samplers used for the sampling of N₂O emitted from livestock buildings. Also, the development of a mathematical model to predict the effect of multiple variables on the performance of PFs is suggested.

10.6 Acknowledgments

Our sincere thanks go to Agriculture and Agri-Food Canada for the economic support by means of the Agricultural Greenhouse Gases Program (AGGP). The main author would like to thank the Program for the Professional development of Professors (Prodep-Mexico) for the grant to perform the research stage. One coauthor would like to thanks the FRQNT (research-college grant) for the financial support to participate in this study.

10.7 References

- AAFC (2017) Agriculture and Agri-Food Canada. Récupéré de <http://www.agr.gc.ca/eng/programs-and-services/list-of-programs-and-services/agricultural-greenhouse-gases-program/?id=1461247059955> [Consulté le 25 November].
- Agency, USEP (2013) Global mitigation of non-CO₂ Greenhouse Gases: 2010-2030. . Office of Atmospheric Programs:Washington, D., Ed. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/mac_report_2013.pdf).
- Cano, B (2017) *Caractérisation des matériaux commerciaux et synthétisés destinés à adsorber le méthane et l'oxyde nitreux présents dans des émissions gazeuses et modélisation de l'adsorption*. PhD (Université Laval et Université Claude Bernard Lyon 1).
- Davidson, EA & Kanter, D (2014) Inventories and scenarios of nitrous oxide emissions. *Environmental Research Letters* 9(10):105012.
- Delgado, B, González, DL, Godbout, S, Lagacé, R, Giroir-Fendler, A & Ramirez, AA (2017) A study of torrefied cardboard characterization and applications: Composition, oxidation kinetics and methane adsorption. *Science of the Total Environment* 593:406-417.
- Derouane, EG, Andre, J-M & Lucas, AA (1988) Surface curvature effects in physisorption and catalysis by microporous solids and molecular sieves. *Journal of Catalysis* 110(1):58-73.
- Dore, C, Jones, B, Scholtens, R, Huis, J, Burgess, L & Phillips, V (2004) Measuring ammonia emission rates from livestock buildings and manure stores—Part 2: Comparative demonstrations of three methods on the farm. *Atmospheric Environment* 38(19):3017-3024.
- FAO (2017) Greenhouse Gas Emissions from Agriculture, Forestry and Other Land Use. Récupéré de <http://www.fao.org/resources/infographics/infographics-details/en/c/218650/>.
- Francesco, NT, Cónedor-Golec, RD, Salvatore, M, Piersante, A, Federici, S, Ferrara, A, Rossi, S, Flammini, A, Cardenas, P, Biancalani, R, Jacobs, H, Prasula, P & Prospieri, P (2015) Estimating Greenhouse Gas Emissions In Agriculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome. sous la dir. de Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Godbout, S, Phillips, V & Sneath, R (2006) Passive flux samplers to measure nitrous oxide and methane emissions from agricultural sources, Part 1: Adsorbent selection. *Biosystems engineering* 94(4):587-596.

- Guillemot, M & Castel, B (2015) Workplace nitrous oxide sampling: alternative adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54(32):7760-7765.
- Hassouna, M & Eglin, T (2015) Mesurer les émissions gazeuses en élevage–Gaz à effet de serre, ammoniac et oxydes d'azote. *Diffusion INRA-ADEME*.
- IPCC (2006) *Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Prepared by the National Greenhouses Gas Inventories Programme*. [Eggleston, H, Buendia, L, Miwa, K, Ngara, T, Tanabe, K & (Eds.)] IGES, Japan
- Larios, AD, Brar, SK, Ramírez, AA, Godbout, S, Sandoval-Salas, F & Palacios, JH (2016) Challenges in the measurement of emissions of nitrous oxide and methane from livestock sector. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 15(2):285-297.
- Larios, AD, Brar, SK, Ramírez, AA, Godbout, S, Sandoval-Salas, F, Palacios, JH, Dubé, P, Delgado, B & Giroir-Fendler, A (2017) Parameters determining the use of zeolite 5A as collector medium in passive flux samplers to estimate N₂O emissions from livestock sources. *Environmental Science and Pollution Research* 24(13):12136-12143.
- Larios, AD, Godbout, S, Brar, SK, Palacios, J, Zegan, D, Avalos-Ramírez, A & Sandoval-Salas, F (2018) Development of passive flux samplers based on adsorption to estimate greenhouse gas emissions from agricultural sources. *Biosystems engineering* 169:165-174.
- Mayinger, F & Steger, RE (1993) Experimental and Theoretical Investigations Concerning Coadsorption of. *Journal of Energy* 15:165-177.
- Mosquera, J, Hofschreuder, P & Hensen, A (2002) *Application of new measurement techniques and strategies to measure ammonia emissions from agricultural activities*. IMAG,
- Mosquera, J, Scholtens, R & Ogink, N (2003) Using passive flux samplers to determine the ammonia emission from mechanically ventilated animal houses. *2003 ASABE Annual Meeting*. American Society of Agricultural and Biological Engineers, p 1.
- Mosquera, JL (2003) *Guidelines for the use of passive flux samplers (PFS) to measure ammonia emissions from mechanically ventilated animal houses*. IMAG (Raport 2003-13), Wageningen-UR, Instituut voor Milieu- en Agritechniek; 2003. 39 p
- Schjoerring, J, Sommer, SG & Ferm, M (1992) A simple passive sampler for measuring ammonia emission in the field. *Water, Air, & Soil Pollution* 62(1):13-24.
- Scholtens, R, Hol, J, Wagemans, M & Phillips, V (2003) Improved passive flux samplers for measuring ammonia emissions from animal houses, Part 1: Basic principles. *Biosystems engineering* 85(1):95-100.
- Tubiello, F, Salvatore, M, Cón dor Golec, R, Ferrara, A, Rossi, S, Biancalani, R, Federici, S, Jacobs, H & Flammini, A (2014) Agriculture, forestry and other land use emissions by sources and removals by sinks. Statistics Division, Food and Agriculture Organization, Rome. ESS Working Paper No. 2).

TROISIÈME PARTIE :

CHAPITRE 11 ANNEXES

Tableau 11.1 Masse de N₂O adsorbée sur la zéolithe 5A.

Débit Q _{in} (ml min ⁻¹)	[N ₂ O] (ppm _v)	Masse d'adsorbant (g)	Temps d'adsorption (min)	[N ₂ O] à la sortie de l'ÉFP (ppm _v)	N ₂ O adsorbé (µg)
130	2	4	15	0,09	6,70
			30	0,20	13,02
			45	0,42	18,57
			60	0,69	23,17
			75	0,88	27,10
			90	1,10	30,26
			105	1,30	32,71
			120	1,40	34,82
			135	1,50	36,57
			150	1,60	37,98
			165	1,80	38,68
40	2	4	45	0,09	6,19
			98	0,10	13,50
			147	0,29	19,61
			196	0,53	24,95
			245	0,96	28,90
			294	1,10	32,39
			343	1,20	35,56
			416,5	1,40	41,61
			465,5	1,50	43,80
			514,5	1,50	46,00
130	2	13,6	30	-	14,04
			45	-	21,06
			90	-	42,12
			135	-	63,18
			150	0,01	70,18
			165	0,03	77,15
			180	0,13	83,94
			195	0,19	90,62
			210	0,23	97,24
			225	0,35	103,64

Débit Q_{in} (ml min ⁻¹)	[N ₂ O] (ppm _v)	Masse d'adsorbant (g)	Temps d'adsorption (min)	[N ₂ O] à la sortie de l'ÉFP (ppm _v)	N ₂ O adsorbé (µg)
40	2	13.6	240	0,38	109,99
			255	0,46	116,20
			270	0,56	122,23
			285	0,64	128,12
			300	0,74	133,84
			315	0,89	139,29
			330	0,98	144,58
			345	1,20	149,48
			40	0,00	5,76
			80	0,00	11,52
130	0,6	13.6	120	0,09	17,15
			180	0,09	25,60
			210	0,09	29,71
			240	0,13	33,75
			300	0,13	42,10
			360	0,16	50,39
			420	0,15	58,70
			450	0,16	62,67
			480	0,16	66,64
			570	0,37	78,80
			630	0,41	86,55
			660	0,41	89,99
			690	0,45	93,34
			720	0,46	96,67
			750	0,48	99,95
			810	0,50	107,69
			840	0,51	110,91
			45	0,01	6,30
			75	0,01	10,48
			105	0,03	14,63
			135	0,07	18,68
			165	0,09	22,69
			195	0,14	26,57
			210	0,11	28,40
			225	0,12	30,24
			240	0,13	32,03

Débit Q_{in} (ml min ⁻¹)	[N ₂ O] (ppm _v)	masse d'adsorbant (g)	Temps d'adsorption (min)	[N ₂ O] à la sortie de l'ÉFP (ppm _v)	N ₂ O adsorbé (μg)
			270	0,17	35,84
			300	0,19	39,60
			330	0,24	43,24
			360	0,27	46,81
			405	0,32	52,38
			450	0,38	57,82
			480	0,41	61,08
			510	0,45	64,24

Tableau 11.2 Essais réalisés selon un plan de Box-Behnken (désorption du N₂O adsorbé sur la zéolite 5A).

Obs.	Temps (min)	Température (°C)	Débit d'hélium (ml min ⁻¹)	Désorption (%)
1	15,0	160	30	56,03
2	22,5	100	30	64,02
3	15,0	160	90	70,16
4	22,5	160	60	71,33
5	40,0	160	30	72,74
6	22,5	160	60	73,02
7	15,0	100	60	74,78
8	22,5	220	90	75,01
9	15,0	220	60	75,40
10	22,5	220	30	77,42
11	22,5	100	90	78,36
12	22,5	160	60	78,73
13	40,0	220	60	79,70
14	40,0	100	60	83,96
15	40,0	160	90	94,12

Tableau 11.3 Effet du diamètre de la plaque à orifice.

Diamètre (mm)	V_{ex} (m s $^{-1}$)	P_D (Pa)	V_o (m s $^{-1}$)	Q_{in} (ml min $^{-1}$)
0.5	1,05	0,35	0,04	0,46
	1,05	0,34	0,04	0,45
	1,95	1,29	0,13	1,51
	1,94	1,29	0,13	1,51
	2,98	3,20	0,29	3,44
	2,98	3,17	0,29	3,41
	4,02	5,87	0,51	5,97
	4,01	5,94	0,51	6,03
	5,05	9,47	0,78	9,21
	5,04	9,63	0,79	9,35
	6,04	13,76	1,10	12,92
	6,02	13,68	1,09	12,85
	6,97	19,30	1,49	17,55
	6,98	19,49	1,50	17,71
0.7	0,96	0,31	0,52	12,02
	0,96	0,31	0,52	12,02
	2,04	1,62	1,42	32,81
	2,04	1,62	1,42	32,81
	3,05	3,82	2,39	55,25
	3,05	3,90	2,42	55,95
	4,09	7,12	3,49	80,65
	4,10	7,24	3,53	81,47
	4,99	10,89	4,52	104,40
	5,00	10,83	4,51	104,05
	6,00	16,73	5,87	135,51
	5,99	16,32	5,78	133,48
	6,99	23,40	7,20	166,14
	7,03	23,13	7,14	164,97
1	1,07	0,37	0,62	29,41
	1,07	0,37	0,62	29,41
	2,07	1,56	1,46	68,60
	2,07	1,55	1,45	68,34
	3,01	3,47	2,33	109,83
	3,01	3,44	2,32	109,27
	4,11	6,59	3,40	160,22
	4,09	6,62	3,41	160,65
	5,03	10,06	4,36	205,52
	5,03	9,98	4,34	204,56
	6,01	14,80	5,47	257,97
	6,00	14,78	5,47	257,76
	7,00	20,94	6,72	316,44
	7,00	20,95	6,72	316,53

Tableau 11.4 Effet de l'épaisseur du lit adsorbant (ÉFP avec un diamètre de 0,7mm).

Épaisseur (cm)	V_{ex} (m s ⁻¹)	P_D (Pa)	V_o (m s ⁻¹)	Q_{in} (ml min ⁻¹)
Reference sans adsorbant	0,97	0,31	0,46	10,61
	1,85	1,25	1,10	25,31
	2,82	2,89	1,85	42,69
	3,82	5,69	2,82	65,14
	4,71	8,68	3,67	84,77
	5,49	11,83	4,45	102,84
	6,68	18,11	5,81	134,12
	7,22	21,30	6,43	148,41
5	0,92	0,20	3,30	7,90
	1,94	1,09	3,80	23,80
	2,80	2,28	4,20	38,90
	3,89	4,65	4,70	62,20
	4,94	7,37	5,20	84,40
	5,83	10,60	5,80	107,30
	6,92	15,52	6,30	138,00
	7,47	18,25	6,70	153,60
10	1,00	0,20	0,29	6,65
	1,91	0,87	0,78	18,03
	2,86	2,00	1,39	32,19
	3,93	3,93	2,23	51,57
	4,92	6,04	3,01	69,57
	5,76	8,70	3,89	89,82
	6,87	12,59	5,04	116,27
	7,44	14,86	5,65	130,55
20	0,96	0,16	0,20	4,71
	1,79	0,83	0,68	15,61
	2,76	2,07	1,31	30,36
	3,83	4,18	2,19	50,62
	4,78	6,47	3,01	69,56
	5,48	8,82	3,77	87,15
	6,67	13,30	5,09	117,51
	7,11	15,33	5,64	130,31

Tableau 11.5 Comparaison de trois prototypes d'ÉFP (avec un diamètre de 0,7mm).

Prototype	V_{ex} (m s $^{-1}$)	P_D (Pa)	V_o (m s $^{-1}$)	Q_{in} (ml min $^{-1}$)
1	0,56	0,08	0,31	7,30
	1,43	0,58	0,91	21,10
	2,33	1,58	1,61	37,10
	3,30	3,11	2,35	54,30
	4,50	5,88	3,36	77,70
	5,69	9,67	4,45	102,80
	6,63	13,28	5,32	122,80
	7,20	16,19	5,95	137,30
2	0,96	0,16	0,20	4,71
	1,79	0,83	0,68	15,61
	2,76	2,07	1,31	30,36
	3,83	4,18	2,19	50,62
	4,78	6,47	3,01	69,56
	5,48	8,82	3,77	87,15
	6,67	13,30	5,09	117,51
	7,11	15,33	5,64	130,31
3	0,94	0,31	0,31	7,17
	1,81	1,30	0,86	19,83
	2,78	2,93	1,53	35,40
	3,73	5,46	2,39	55,18
	4,71	9,11	3,44	79,38
	5,50	13,07	4,45	102,63
	6,51	19,53	5,92	136,59
	6,94	22,82	6,61	152,59

Tableau 11.6 Validation de l'éFP dans le BABE-IRDA, Québec (QC).

Temps d'échantillonnage (h)	Masse désorbée du N ₂ O (µg)	Flux de masse émis (gN ₂ O/h)	Chambre	Jour
3,75	4,20	0,11	8	1
3,75	4,40	0,12	8	1
375	3,90	0,10	8	1
3,75	4,60	0,12	8	1
3,00	3,70	0,12	8	2
3,00	3,80	0,13	8	2
3,00	3,50	0,12	8	2
3,00	3,60	0,12	8	2
2,25	3,20	0,14	8	3
2,25	3,10	0,14	8	3
2,25	3,10	0,14	8	3
2,25	3,30	0,14	8	3
1,50	2,70	0,18	8	4
1,50	2,80	0,19	8	4
1,50	2,70	0,18	8	4
1,50	2,60	0,17	8	4
3,75	4,30	0,11	12	1
3,75	4,00	0,11	12	1
3,75	4,00	0,11	12	1
3,75	4,40	0,12	12	1
3,00	3,80	0,13	12	2
3,00	3,50	0,11	12	2
3,00	3,60	0,12	12	2
3,00	3,80	0,13	12	2
2,25	3,20	0,14	12	3
2,25	3,30	0,14	12	3
2,25	3,20	0,14	12	3
2,25	3,00	0,13	12	3
1,50	3,00	0,20	12	4
1,50	3,00	0,20	12	4
1,50	2,50	0,17	12	4
1,50	2,80	0,18	12	4

Tableau 11.7 Comparaison de l'éFP par rapport à l'échantillonnage actif.

Obs.	Ferme	Jour	Flux de masse (gN ₂ O/h)		Différence (gN ₂ O/h)	Moyenne (gN ₂ O/h)
			Échantillonnage actif (Référence)	Échantillonnage à flux passif		
1	BABE1	1	0,19	0,09	0,10	0,14
2	BABE1	2	0,15	0,15	0,00	0,15
3	BABE1	3	0,15	0,18	-0,03	0,16
4	BABE1	4	0,15	0,30	-0,15	0,23
5	BABE2	1	0,16	0,09	0,07	0,12
6	BABE2	2	0,16	0,10	0,06	0,13
7	BABE2	3	0,16	0,10	0,06	0,13
8	BABE2	4	0,16	0,13	0,03	0,15
9	BABE2	5	0,16	0,10	0,05	0,13
10	CRSAD	1	0,74	0,87	-0,12	0,80
11	CRSAD	2	1,06	0,72	0,34	0,89
12	CRSAD	3	0,61	0,76	-0,15	0,69
13	CRSAD	4	1,06	1,41	-0,34	1,23
14	CRSAD	5	0,47	0,46	0,00	0,46
15	CRSAD	6	0,79	0,87	-0,07	0,83
16	CRSAD	7	0,83	1,13	-0,30	0,98
17	SASKATOON	1	1,70	1,81	-0,11	1,75
18	SASKATOON	2	1,84	1,11	0,72	1,47
19	SASKATOON	3	1,75	1,29	0,46	1,52
20	SASKATOON	4	1,87	1,42	0,45	1,65
21	SASKATOON	5	1,84	1,44	0,39	1,64
22	SASKATOON	1	1,70	1,68	0,02	1,69
23	SASKATOON	2	1,84	1,08	0,75	1,46
24	SASKATOON	3	1,75	1,11	0,64	1,43
25	SASKATOON	4	1,87	1,56	0,31	1,72

Tableau 11.8 Évaluation de l'éFP dans deux fermes québécoises.

Ferme	Jour	Ventilateur	Temps d'échantillonnage (min)	Masse du N ₂ O (µg)
1	1	1	2,73	15
1	1	1	2,96	30
1	1	1	4,35	45
1	1	1	5,50	60
1	1	1	3,11	15
1	1	1	2,90	30
1	1	1	4,57	45
1	1	1	4,27	60
1	1	2	2,72	15
1	1	2	3,11	30
1	1	2	4,97	45
1	1	2	4,52	60
1	1	2	2,13	15
1	1	2	3,21	30
1	1	2	4,65	45
1	1	2	4,49	60
1	2	1	2,91	15
1	2	1	3,37	30
1	2	1	4,36	45
1	2	1	5,12	60
1	2	1	3,07	15
1	2	1	3,27	30
1	2	1	3,92	45
1	2	1	4,88	60
1	2	1	2,44	15
1	2	1	4,39	45
1	2	1	4,87	45
1	2	1	2,39	15
1	2	2	3,36	15
1	2	2	3,73	30
1	2	2	4,61	45
1	2	2	5,20	60
1	2	2	2,89	15
1	2	2	4,48	30
1	2	2	4,52	45
1	2	2	4,52	60
1	2	2	2,33	15
1	2	2	2,96	30
1	2	2	3,21	45

Ferme	Jour	Ventilateur	Temps d'échantillonnage (min)	Masse du N ₂ O (µg)
1	2	2	5,59	60
1	3	1	2,80	9
1	3	1	3,00	16
1	3	1	3,60	24
1	3	1	4,20	32
1	3	1	2,76	8
1	3	1	3,13	16
1	3	1	2,88	25
1	3	1	4,88	32
1	3	1	2,11	8
1	3	1	3,23	16
1	3	1	3,20	24
1	3	1	4,30	32
1	3	3	1,95	9
1	3	3	2,58	17
1	3	3	2,93	24
1	3	3	3,04	28
1	3	3	2,11	8
1	3	3	2,27	16
1	3	3	2,69	25
1	3	3	3,12	32
1	3	3	2,46	8
1	3	3	2,70	16
1	3	3	3,10	24
1	3	3	3,45	32
2	1	1	1,60	8
2	1	1	1,58	16
2	1	1	2,90	24
2	1	1	6,30	32
2	1	1	1,70	8
2	1	1	2,30	16
2	1	1	2,70	24
2	1	2	1,75	8
2	1	2	1,83	16
2	1	2	1,85	24
2	1	2	3,31	32
2	1	2	2,35	8
2	1	2	2,46	16
2	1	2	2,87	24
2	1	2	3,17	32
2	2	1	3,85	8

Ferme	Jour	Ventilateur	Temps d'échantillonnage (min)	Masse du N ₂ O (µg)
2	2	1	3,70	16
2	2	1	4,79	24
2	2	1	4,48	32
2	2	1	2,71	8
2	2	1	2,63	16
2	2	1	3,25	27
2	2	1	4,30	33
2	2	2	2,82	8
2	2	2	3,16	16
2	2	2	3,55	26
2	2	2	4,32	32
2	2	2	2,86	8
2	2	2	3,43	16
2	2	2	4,92	27
2	2	2	5,29	33
2	3	1	3,30	8
2	3	1	3,50	16
2	3	1	4,80	24
2	3	1	5,40	32
2	3	1	3,40	8
2	3	1	3,80	16
2	3	1	4,20	24
2	3	1	5,40	32
2	3	2	3,25	9
2	3	2	3,60	19
2	3	2	4,09	24
2	3	2	5,68	32
2	3	2	3,43	8
2	3	2	3,46	16
2	3	2	4,42	24
2	3	2	4,80	32

Tableau 11.9 Conditionnes de l'émission pendant l'échantillonnage (fermes québécoises).

Jour	Ferme	[N ₂ O] ppm _v	Vitesse de l'air émis (m s ⁻¹)	Humidité (%)	Température (°C)
1	1	0,40	3,70	50,20	16,52
1	1	0,40	3,70	50,20	16,52
1	1	0,39	3,80	54,40	16,98
1	1	0,39	3,80	54,40	16,98
1	1	0,37	3,60	50,90	16,37
1	1	0,37	3,60	50,90	16,37
1	1	0,38	3,60	49,30	16,17
1	1	0,38	3,60	49,30	16,17
1	1	0,43	3,80	52,40	16,57
1	1	0,43	3,80	52,40	16,57
1	1	0,40	3,70	52,30	16,87
1	1	0,40	3,70	52,30	16,87
1	1	0,37	3,70	52,20	16,07
1	1	0,37	3,70	52,20	16,07
1	1	0,46	3,20	50,90	16,31
1	1	0,46	3,20	50,90	16,31
2	1	0,38	3,00	59,80	17,26
2	1	0,41	0,70	66,70	17,62
2	1	0,38	3,10	55,60	17,11
2	1	0,38	3,10	55,60	17,11
2	1	0,41	0,70	66,70	17,62
2	1	0,41	0,70	66,70	17,62
2	1	0,45	3,50	70,80	18,08
2	1	0,45	3,50	70,80	18,08
2	1	0,42	3,50	67,70	18,12
2	1	0,42	3,50	67,70	18,12
2	1	0,47	3,60	65,10	17,45
2	1	0,47	3,60	65,10	17,45
2	1	0,42	0,70	59,70	17,33
2	1	0,40	0,70	67,60	17,94
2	1	0,38	3,00	54,90	17,21
2	1	0,38	3,00	54,90	17,21
2	1	0,40	0,70	67,60	17,94
2	1	0,40	0,70	67,60	17,94
2	1	0,42	3,60	65,90	18,04
2	1	0,42	3,60	65,90	18,04
2	1	0,40	3,70	63,70	17,39
2	1	0,40	3,70	63,70	17,39
2	1	0,40	3,70	63,70	17,39

Jour	Ferme	[N ₂ O] ppm _v	Vitesse de l'air émis (m s ⁻¹)	Humidité (%)	Température (°C)
1	2	0,40	0,90	52,30	17,87
1	2	0,39	1,50	56,07	19,66
1	2	0,40	0,90	52,30	17,87
1	2	0,39	1,50	56,07	19,66
1	2	0,40	1,69	51,11	18,36
1	2	0,40	1,69	51,11	18,36
1	2	0,40	0,70	48,41	17,06
1	2	0,39	0,90	50,92	18,12
1	2	0,39	0,70	55,95	19,24
1	2	0,39	0,90	50,92	18,12
1	2	0,39	0,70	55,95	19,24
1	2	0,39	1,10	52,90	18,94
1	2	0,39	1,10	52,90	18,94
1	2	0,39	1,00	49,39	18,05
1	2	0,39	1,00	49,39	18,05
2	2	0,40	3,30	61,13	23,75
2	2	0,40	3,30	61,13	23,75
2	2	0,40	3,60	54,87	23,18
2	2	0,40	3,60	54,87	23,18
2	2	0,40	3,30	61,13	23,75
2	2	0,40	3,30	61,13	23,75
2	2	0,42	4,10	57,51	24,11
2	2	0,42	4,10	57,51	24,11
2	2	0,41	3,80	58,28	23,97
2	2	0,41	3,80	58,28	23,97
2	2	0,40	3,90	61,62	24,34
2	2	0,40	3,90	61,62	24,34
2	2	0,41	3,80	58,28	23,97
2	2	0,41	3,80	58,28	23,97
2	2	0,39	3,90	59,73	24,29
2	2	0,39	3,90	59,73	24,29
3	2	0,42	1,70	57,81	21,76
3	2	0,42	1,70	57,81	21,76
3	2	0,44	1,72	60,83	21,11
3	2	0,44	1,72	60,83	21,11
3	2	0,43	1,70	56,83	21,47
3	2	0,43	1,70	56,83	21,47
3	2	0,43	1,70	56,83	21,47
3	2	0,43	1.30	56.24	21.65
3	2	0,43	1.30	56.24	21.65

Jour	Ferme	[N ₂ O] ppm _v	Vitesse de l'air émis (m s ⁻¹)	Humidité (%)	Température (°C)
3	2	0,44	1.05	61.47	21.45
3	2	0,44	1.05	61.47	21.45
3	2	0,41	1.10	58.49	21.04
3	2	0,41	1.10	58.49	21.04
3	2	0,41	1.10	58.49	21.04
3	2	0,41	1.10	58.49	21.04

Tableau 11.10 Concentration de gaz dans la ferme expérimentale 1 (BABE).

[NH ₃] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)
11,67	3,30	953	0,38
10,43	4,00	942	0,37
10,90	8,80	1074	0,38
10,26	5,80	1067	0,37
11,57	4,70	1017	0,37
11,64	5,80	952	0,38
10,89	5,30	1093	0,37
5,64	6,10	664	0,38
4,89	6,00	668	0,38
6,51	6,40	764	0,38
6,66	8,50	823	0,37
5,47	6,50	723	0,38
5,22	4,60	697	0,37
5,69	4,50	616	0,38
6,53	5,70	719	0,39
5,64	5,30	787	0,38
6,07	5,90	785	0,38

Tableau 11.11 Concentration de gaz dans la ferme expérimentale 2 (CRSAD).

[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)
149	1710	0,37
144	1620	0,37
118	1430	0,35
168	1750	0,36
169	1880	0,39
196	2200	0,37
18,0	581	0,31
42,2	798	0,37
129	1500	0,34
242	1990	0,36
209	1840	0,36
171	1650	0,38

Tableau 11.12 Concentration de gaz dans la ferme expérimentale 3 (Saskatoon).

[N ₂ O] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)
0,35	48,99	3341,08
0,35	55,35	3617,63
0,35	47,39	3302,81
0,35	46,39	3215,14
0,34	38,08	2971,08
0,34	37,03	3152,06
0,41	39,38	2465,17
0,35	38,30	2546,46
0,35	41,83	2972,09
0,34	37,90	2789,11
0,35	31,63	3036,84
0,35	34,57	3250,84
0,37	47,85	3102,28
0,35	37,94	2735,06
0,34	40,53	3127,08
0,35	35,04	2825,67
0,35	35,72	2958,61
0,35	39,33	3474,65
0,34	45,43	2987,22
0,35	39,22	2954,57
0,35	37,42	2672,43
0,35	34,52	2913,85
0,35	45,44	3234,58
0,35	37,66	3282,59
0,36	50,12	2937,26
0,36	46,24	3255,50
0,35	38,85	2699,63
0,35	44,56	2982,08
0,35	46,40	3273,06
0,35	46,18	3545,08

Tableau 11.13 Concentration de gaz dans la ferme québécoise 1.

FAN1				FAN2			
[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)
14,74	3820,21	0,37	42,05	12,59	3349,88	0,37	31,95
14,94	3939,73	0,38	34,77	19,35	3486,94	0,39	30,56
18,28	4114,97	0,38	57,39	16,62	4193,00	0,38	32,50
16,34	3961,33	0,39	37,33	17,17	4075,15	0,40	31,00
18,67	4102,02	0,41	49,90	19,41	4133,78	0,40	29,91
17,68	4175,64	0,41	44,94	18,69	4295,03	0,41	31,67
18,96	4125,05	0,42	37,23	15,83	3846,93	0,41	32,22
15,68	3909,00	0,41	40,45	17,06	4099,40	0,41	30,76
16,03	4211,94	0,42	31,92	17,06	4162,78	0,41	35,58
20,04	4560,71	0,42	31,69	18,81	3940,93	0,40	29,82
18,73	4018,42	0,42	37,39	20,55	3941,98	0,41	30,75
21,69	3926,35	0,41	30,90	22,84	3764,65	0,41	32,30
20,85	4061,56	0,41	33,44	24,70	3683,31	0,41	28,89
21,69	3762,67	0,42	30,11	17,63	3556,92	0,41	29,59
16,69	3730,17	0,41	39,73	18,30	3549,85	0,42	32,01
17,06	3431,30	0,40	40,54	19,07	3710,07	0,41	30,49
16,93	3536,36	0,39	33,29	16,30	3476,94	0,40	32,31
16,59	3510,24	0,39	32,42	15,76	3457,62	0,41	37,06
14,73	3626,41	0,36	38,46	16,94	3414,94	0,39	36,54
40,26	3661,32	0,37	33,34	15,61	3597,53	0,39	41,28
11,82	2809,52	0,37	32,78	14,94	3222,79	0,39	36,37
15,23	3414,71	0,35	32,72	12,74	2918,66	0,39	33,82
11,43	2724,57	0,37	30,64	11,10	2634,67	0,37	40,93
12,84	2914,98	0,37	33,62	9,88	2537,72	0,36	35,57
13,04	2938,73	0,36	31,48	11,82	2754,95	0,38	46,75
12,24	2899,76	0,39	38,10	13,03	2757,63	0,37	38,56
12,95	3283,01	0,38	37,42	12,97	2849,68	0,38	32,36
20,18	3448,93	0,39	38,59	14,46	3429,89	0,39	32,45
14,25	3475,44	0,38	31,72	14,28	3162,44	0,38	34,06
11,10	2618,58	0,39	36,65	13,45	2990,78	0,37	28,33
8,31	2405,99	0,40	38,47	12,71	2487,68	0,37	22,67
15,66	2393,97	0,38	46,27	11,61	2744,54	0,38	25,04
12,47	2345,72	0,37	24,76	11,92	2273,13	0,39	28,50
10,16	2393,23	0,38	43,53	10,13	2128,44	0,37	26,49
10,85	2602,11	0,38	31,88	9,93	2005,95	0,36	25,53
13,51	2564,39	0,38	26,99	12,93	2415,55	0,40	26,21
14,45	2915,96	0,38	35,20	9,85	2175,72	0,37	25,27
10,98	2457,46	0,36	36,06	13,77	2387,86	0,36	26,42
13,60	2564,35	0,38	34,27	11,48	2373,83	0,38	23,92
12,44	2600,72	0,38	32,16	14,34	2430,90	0,38	23,66
11,17	2602,99	0,38	29,20	12,79	2659,01	0,44	30,04
12,89	2761,08	0,38	30,93	13,00	2513,76	0,37	32,71
11,86	2516,12	0,37	34,77	11,34	2893,55	0,40	30,03
12,41	2856,35	0,40	34,45	14,24	3059,19	0,39	28,96
11,30	2936,41	0,36	35,51	11,17	2564,00	0,38	29,60

FAN1				FAN2			
[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)
12,26	2812,17	0,38	29,50	10,74	2601,60	0,38	29,07
13,12	2813,87	0,38	32,80	13,27	2928,27	0,41	29,20
13,90	3001,93	0,38	32,49	11,41	2469,43	0,37	29,81
11,96	2781,96	0,38	36,69	15,07	2954,14	0,38	34,58
12,27	2930,92	0,37	30,68	11,56	3088,12	0,38	36,30
10,34	2532,66	0,38	29,22	11,39	2835,77	0,37	32,51
13,16	2949,93	0,39	34,46	12,12	2501,84	0,38	28,17
13,45	2713,21	0,39	36,13	13,35	2717,76	0,39	28,77
13,52	2727,11	0,40	43,69	16,86	2721,48	0,39	26,09
13,65	2683,07	0,39	42,98	12,65	2627,36	0,38	25,19
14,79	2740,81	0,41	42,45	13,15	2399,41	0,39	25,54
13,31	2593,76	0,38	51,12	14,26	2594,52	0,40	26,60
15,88	2682,70	0,40	84,60	18,59	2751,76	0,39	28,53
14,27	2658,28	0,41	65,18	15,97	2584,16	0,39	26,25
17,82	2786,91	0,40	17,11	17,94	2876,18	0,40	34,25
19,96	3170,90	0,41	30,37	16,17	2780,47	0,40	29,32
17,10	2833,81	0,40	30,21	17,65	2828,19	0,41	28,02
13,67	2706,29	0,40	42,21	21,68	3028,64	0,41	32,28
11,17	2231,17	0,40	45,25	13,22	2492,05	0,41	28,58
14,77	2436,83	0,39	36,97	16,19	2377,14	0,39	30,75
8,49	2846,10	0,37	24,82	9,88	2164,64	0,39	25,76
7,24	1921,33	0,39	25,48	7,27	1984,37	0,40	27,63
9,04	2122,78	0,40	26,92	6,84	1739,47	0,40	23,41
8,44	2173,05	0,38	29,06	8,40	1888,64	0,43	22,90
9,97	2374,10	0,37	30,19	11,17	2186,90	0,46	21,12
10,84	2820,36	0,38	27,54	9,77	2238,05	0,37	20,74
11,23	3196,84	0,36	28,63	10,12	2763,04	0,37	23,91
11,65	3122,85	0,38	26,63	13,29	3198,07	0,37	34,18
13,21	3316,45	0,40	23,19	15,27	3461,33	0,39	36,07
17,09	3346,67	0,41	23,77	16,68	3707,72	0,40	39,45
14,69	3888,96	0,41	25,85	15,13	3291,43	0,41	34,82
16,58	3802,05	0,42	27,23	18,84	3907,20	0,43	36,79
15,32	3973,70	0,40	26,44	15,42	3767,88	0,40	31,41
18,95	4251,46	0,41	33,47	16,42	3990,64	0,42	40,76
16,53	4194,13	0,41	29,14	19,74	4250,57	0,41	37,63
18,45	4188,14	0,42	29,78	17,98	3791,36	0,42	40,76
19,61	4318,54	0,42	36,29	18,18	4087,84	0,43	38,09
18,16	4363,75	0,42	24,21	20,14	4244,61	0,44	38,71
21,03	4586,29	0,43	32,30	18,98	4038,20	0,43	37,69
21,06	4587,29	0,42	37,07	20,64	4362,38	0,44	42,89
18,47	4185,59	0,42	34,41	20,03	4245,63	0,44	40,53
17,59	3850,63	0,42	24,24	21,71	3780,04	0,42	38,34
12,94	3037,18	0,41	28,96	36,51	3477,03	0,43	35,62
12,74	2979,65	0,38	31,55	13,88	3136,96	0,39	30,89
12,59	2923,95	0,38	29,32	11,78	2836,80	0,37	31,36
10,48	2948,30	0,36	23,07	11,58	2886,85	0,47	37,25
10,23	2781,45	0,35	28,25	11,25	2773,92	0,36	36,17

FAN1				FAN2			
[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)
10,37	2900,59	0,35	25,28	12,95	2751,95	0,39	34,81
11,91	3044,61	0,36	28,41	12,12	3015,46	0,36	31,38
11,62	3152,13	0,39	30,27	11,21	3138,78	0,37	31,43
12,26	3128,97	0,38	32,41	12,41	3558,82	0,38	29,58
17,90	3449,93	0,39	32,90	13,43	3181,50	0,40	24,49
13,57	3636,76	0,38	25,92	11,68	3438,72	0,40	26,89
12,50	3185,11	0,38	29,54	13,60	3281,72	0,37	27,20
10,55	2993,57	0,36	26,41	12,68	3063,47	0,38	24,14
12,94	2847,40	0,37	36,24	11,69	2902,06	0,39	24,30
11,91	2962,06	0,38	23,43	12,97	2976,16	0,39	21,44
10,24	2894,77	0,38	28,18	11,49	3036,07	0,39	20,80
12,04	2808,04	0,38	25,56	11,27	2603,82	0,37	27,09
12,66	2961,91	0,40	26,69	12,79	2730,83	0,39	22,81
13,59	3026,85	0,39	35,71	12,15	2801,88	0,38	22,90
11,10	2756,49	0,38	49,27	13,84	2865,87	0,39	25,93
13,33	2921,00	0,36	44,28	13,28	2719,93	0,39	26,57
11,86	3011,86	0,38	39,87	12,17	2562,92	0,37	21,23
13,02	2668,30	0,40	39,17	12,52	2806,18	0,42	23,41
10,97	2438,16	0,38	27,54	12,48	2492,33	0,38	26,80
13,11	2679,46	0,38	35,86	11,79	2755,71	0,38	25,24
12,98	2654,39	0,38	37,90	12,53	2620,60	0,38	20,98
12,81	2774,88	0,41	39,51	10,81	2264,65	0,42	19,56
8,33	2710,50	0,45	44,08	11,10	2348,33	0,40	16,66
10,23	2783,34	0,42	47,09	8,80	2371,20	0,42	28,30
9,82	2665,86	0,47	43,58	9,85	2416,09	0,40	20,33
14,70	2860,19	0,40	41,74	15,03	2508,79	0,38	20,87
12,20	2831,32	0,38	60,25	10,80	2668,79	0,40	20,01
10,59	2760,47	0,39	39,26	10,46	2611,71	0,40	20,88
13,32	2964,90	0,41	44,30	12,63	3039,69	0,40	23,40
16,50	3236,03	0,41	45,04	11,99	2847,64	0,42	25,33
13,05	3137,01	0,42	42,92	14,93	2922,79	0,42	24,46
14,09	3182,19	0,42	36,08	13,54	3011,63	0,42	25,59
19,21	3263,77	0,42	36,34	14,36	3328,94	0,46	23,34
14,62	3220,14	0,43	47,55	16,82	3419,92	0,44	24,23
17,56	3412,52	0,43	52,36	13,40	3160,37	0,44	21,32
13,86	2941,51	0,41	39,77	12,07	2698,10	0,42	20,92
14,35	2851,00	0,42	29,49	15,09	2710,29	0,42	20,76
18,01	2551,59	0,41	32,84	9,00	2100,17	0,42	15,76
14,45	2588,26	0,41	37,51	15,05	2584,73	0,43	16,77
14,45	3137,83	0,42	38,46	11,47	2376,03	0,43	17,11
12,35	2462,75	0,41	31,03	14,43	2477,03	0,41	21,84
12,44	2129,73	0,41	28,01	12,09	2200,28	0,41	18,74
11,58	2319,52	0,39	25,43	9,60	1883,17	0,36	23,26
9,93	2269,78	0,38	24,87	8,85	1967,12	0,38	29,08
10,01	2028,98	0,38	21,93	6,67	1214,16	0,37	26,63
10,04	2163,66	0,37	22,11	10,10	1710,71	0,36	19,96
10,22	2305,19	0,38	28,21	9,96	1985,71	0,38	23,70

FAN1				FAN2			
[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)
12,17	2571,26	0,39	23,57	9,35	2402,34	0,39	22,10
9,75	2503,62	0,39	23,22	10,11	2116,77	0,38	18,88
10,94	2580,23	0,36	32,04	8,99	2054,64	0,37	18,07
10,78	2278,20	0,38	17,90	9,80	2144,66	0,38	17,84
20,75	2498,23	0,38	27,40	9,12	2139,86	0,37	17,78
9,16	2257,87	0,38	25,72	8,11	1911,41	0,39	17,50
9,68	2451,76	0,38	21,46	10,99	2786,25	0,42	17,75
11,57	2280,78	0,39	20,33	9,75	2029,85	0,37	18,65
10,62	2498,26	0,38	21,03	12,51	2301,53	0,39	20,70
12,53	2474,62	0,37	19,89	10,84	2130,30	0,39	21,08
11,14	2453,12	0,40	22,70	11,61	2779,74	0,39	18,30
12,46	2696,59	0,39	27,19	15,01	2543,87	0,40	16,98
14,73	2804,06	0,41	31,21	13,03	3092,75	0,43	19,69
12,39	2646,70	0,40	24,40	14,12	2776,48	0,43	22,54
13,54	2982,10	0,42	21,77	13,19	2694,65	0,44	20,83
14,67	2960,55	0,42	21,33	18,33	3171,06	0,41	25,66
12,75	2743,48	0,42	20,51	14,18	3131,61	0,41	25,10
18,31	2997,75	0,42	21,23	10,26	2340,43	0,40	27,24
13,53	2211,72	0,39	27,92	12,43	2317,25	0,35	30,01
12,30	2357,48	0,37	24,08	13,06	2657,03	0,37	26,00
12,65	2398,59	0,36	24,70	14,69	2280,17	0,36	24,69
12,56	2409,45	0,38	24,22	9,96	2293,97	0,36	25,28
10,72	2521,67	0,37	29,03	10,62	2242,25	0,36	26,17
13,23	2720,54	0,37	26,74	11,68	2332,85	0,38	26,78
12,72	2919,86	0,37	22,56	12,15	2612,75	0,37	23,78
11,88	2605,39	0,37	23,59	11,69	2755,97	0,37	28,38
13,80	2742,17	0,37	23,41	13,34	2982,81	0,39	28,69
13,24	3037,00	0,40	22,34	12,82	2969,32	0,41	25,19
15,00	3085,68	0,41	21,96	13,11	2872,68	0,42	25,80
12,95	3050,33	0,41	20,90	15,34	3013,49	0,42	23,67
14,34	3000,13	0,42	19,66	11,64	3006,26	0,42	26,44
17,22	3278,68	0,42	33,16	16,20	3586,49	0,42	25,81
14,97	2969,08	0,43	19,80	12,62	2944,58	0,42	24,44
13,25	2914,72	0,42	20,71	14,39	3010,97	0,43	22,33
14,76	2989,00	0,42	22,51	15,07	2979,43	0,43	22,88
19,58	3118,69	0,44	24,55	14,56	2926,54	0,42	23,25
17,29	3276,14	0,43	29,72	16,17	3038,47	0,43	25,46
17,04	2944,09	0,41	33,82	15,68	3067,95	0,42	26,66
17,35	3115,35	0,43	22,56	17,67	3144,94	0,44	25,52
15,21	3253,20	0,42	20,95	18,26	3098,23	0,46	26,58
18,18	3044,85	0,43	21,66	16,32	3179,52	0,43	26,90
17,22	3208,55	0,41	18,47	14,28	2831,14	0,41	28,62
15,26	3045,96	0,43	22,17	27,10	2780,06	0,42	30,49
17,22	2937,99	0,42	20,14	15,02	2957,92	0,42	25,80
17,57	3193,90	0,42	21,00	12,67	2738,74	0,42	26,19
13,02	3038,75	0,42	21,61	16,18	3091,89	0,41	29,54
17,78	3014,74	0,42	21,06	14,64	3005,80	0,42	33,39

FAN1				FAN2			
[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)
13,84	3064,91	0,42	24,23	9,82	2284,63	0,41	25,92
12,42	2963,76	0,42	21,55	10,02	2589,95	0,41	26,59
11,64	2725,85	0,41	20,86	14,65	2849,81	0,43	24,97
14,17	2984,04	0,42	20,15	14,01	2638,01	0,42	26,24
14,21	2963,87	0,42	23,51	15,62	2270,20	0,43	19,55
13,56	2757,61	0,43	25,82	11,02	2251,04	0,42	24,17
15,08	2363,90	0,41	32,07	10,99	2405,67	0,43	23,48
14,51	2881,25	0,42	34,03	10,80	2496,31	0,41	21,85
13,13	3144,67	0,42	27,16	11,90	2686,46	0,44	23,82
14,82	2831,15	0,42	35,58	11,94	2634,73	0,42	24,60
12,79	2909,36	0,42	46,60	13,48	2773,77	0,43	20,69
13,59	2723,35	0,42	42,03	14,67	2354,19	0,44	19,41
11,83	2402,83	0,42	21,17	13,45	2642,99	0,44	19,99
14,64	2888,65	0,42	32,62	14,04	2612,55	0,43	22,85
14,66	2784,43	0,43	27,34	13,20	2694,84	0,43	20,29
10,51	2513,62	0,42	25,70	17,21	2797,62	0,43	26,23
16,47	2867,74	0,42	25,52	14,06	2759,04	0,44	30,25
11,42	2921,83	0,43	25,50	14,24	2752,29	0,46	30,66
17,82	2846,04	0,43	30,47	13,28	3129,36	0,43	30,15
12,50	2831,31	0,43	28,34	18,01	3062,81	0,44	29,63
12,87	2703,23	0,43	29,63	14,76	3438,38	0,44	33,79
13,08	3231,93	0,43	25,18	14,87	3441,82	0,45	38,96
11,46	3126,48	0,42	27,54	18,14	3386,69	0,43	37,57
12,29	3099,33	0,43	28,07	13,77	3507,61	0,43	42,32
13,06	3718,40	0,42	31,09	13,85	3423,01	0,44	39,09
12,13	3154,46	0,42	32,28	16,19	3537,36	0,42	39,84
14,01	3335,46	0,42	25,48	20,21	3631,84	0,42	37,50
15,26	3410,14	0,42	27,66	17,45	3559,65	0,42	37,32
17,98	3691,88	0,42	33,06	24,54	3931,04	0,43	38,60
18,76	3627,18	0,42	28,79	19,59	3512,04	0,43	36,38
16,23	3412,80	0,42	29,70	16,77	3270,24	0,41	33,67
15,90	3227,47	0,41	27,73	15,60	3043,94	0,41	33,03
16,75	3068,33	0,42	29,37	17,31	2671,73	0,42	29,93
15,81	2914,73	0,41	31,52	14,29	2670,65	0,41	26,24
15,91	2913,62	0,41	33,00	14,96	2591,35	0,41	25,76
14,80	2561,64	0,42	32,76	16,27	2384,77	0,42	26,97
12,14	2415,20	0,42	32,88	16,83	2393,42	0,42	24,77
11,34	2093,49	0,41	29,98	9,46	2473,45	0,42	24,62
11,95	3098,53	0,42	27,12	9,83	1920,31	0,42	29,35
9,66	2103,75	0,41	26,95	13,88	2365,98	0,41	29,45
9,40	1826,56	0,42	24,02	12,26	2225,23	0,45	25,23
8,64	1921,02	0,41	25,66				

Tableau 11.14 Concentration de gaz dans la ferme québécoise 2.

FAN1				FAN2			
[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)
18,87	3094,14	0,40	25,27	19,81	3765,58	0,40	21,03
16,86	2846,66	0,40	30,12	18,81	3274,90	0,39	24,11
19,34	3392,08	0,39	24,72	20,81	3024,45	0,38	25,98
18,74	3050,07	0,41	29,45	21,19	3465,72	0,39	23,46
24,29	2656,33	0,39	31,54	20,17	3200,97	0,39	24,61
22,32	3202,61	0,39	29,51	22,21	3651,24	0,39	23,40
19,97	2898,13	0,39	30,22	20,62	4010,42	0,39	23,55
19,14	3055,71	0,39	29,93	15,63	2650,39	0,39	23,73
23,93	3177,47	0,40	26,07	24,84	3055,58	0,38	44,01
20,81	3110,03	0,39	30,02	31,26	3248,24	0,40	35,16
20,06	3062,81	0,39	20,94	17,17	3040,75	0,39	21,37
18,70	2793,82	0,40	21,71	14,18	2508,88	0,39	19,07
16,18	2685,45	0,40	26,22	20,79	3339,42	0,39	22,27
21,02	3202,93	0,39	19,55	18,45	3320,75	0,39	21,03
16,08	2905,42	0,40	23,27	16,71	2929,53	0,41	21,21
24,12	3566,57	0,40	22,60	17,64	3157,31	0,40	23,28
17,23	2787,89	0,40	21,23	14,96	2747,38	0,41	21,82
16,58	2793,26	0,40	21,91	15,94	2620,49	0,40	20,40
13,99	2725,87	0,41	20,61	13,73	2490,33	0,39	18,42
17,70	2741,45	0,39	22,93	13,50	2318,49	0,40	19,59
15,89	2655,81	0,40	22,01	14,72	2636,21	0,40	19,76
16,03	2813,62	0,40	21,71	17,61	3697,51	0,40	19,28
15,52	2555,45	0,40	22,01	14,58	2511,84	0,39	17,27
19,71	2922,19	0,40	20,53	13,57	2542,88	0,40	22,05
17,50	2555,42	0,40	20,85	17,98	3240,65	0,39	24,75
16,30	2358,05	0,40	21,88	14,98	2670,39	0,41	20,49
18,37	2575,88	0,40	22,93	17,27	2464,46	0,40	24,83
12,48	2183,33	0,40	22,93	15,47	2366,26	0,40	27,88
14,58	2406,12	0,41	22,26	20,05	2515,57	0,40	21,43
15,24	2278,56	0,40	22,27	29,16	2572,86	0,40	27,28
20,39	2752,92	0,40	13,81	19,18	2971,61	0,40	21,93
16,40	2461,29	0,41	23,06	28,22	3240,15	0,39	22,97
18,92	2633,37	0,39	21,15	27,97	3029,20	0,41	20,34
18,17	2439,92	0,41	20,61	18,34	2918,45	0,40	21,79
16,50	2700,47	0,39	21,31	18,47	2976,65	0,39	22,70
15,01	2452,61	0,39	21,75	13,96	2294,70	0,40	16,26
17,45	2289,59	0,38	21,44	15,52	2475,56	0,39	20,95
20,56	2855,25	0,39	20,89	14,99	2590,46	0,39	21,88
9,53	1780,93	0,38	13,54	11,57	3168,10	0,39	16,42
13,27	2313,15	0,39	18,48	20,49	2416,41	0,39	19,17
14,12	2719,64	0,40	20,04	12,61	2818,24	0,38	17,99
17,70	2924,94	0,39	21,78	11,41	2350,21	0,39	19,51
14,93	2572,84	0,39	19,23	16,18	2757,79	0,40	18,26
14,93	2605,53	0,40	22,65	14,01	3246,95	0,40	23,31
14,12	2554,76	0,40	20,73	14,45	2400,41	0,38	21,48

FAN1				FAN2			
[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)
14,34	2487,80	0,39	21,97	16,98	2670,36	0,39	19,41
15,61	2589,64	0,39	20,25	16,46	2835,96	0,39	20,81
21,45	3033,49	0,39	19,74	16,41	3075,92	0,39	22,58
17,30	2760,02	0,38	21,24	17,38	2629,09	0,39	22,49
23,86	3260,07	0,39	21,91	21,70	2963,77	0,39	25,45
18,82	2749,48	0,39	21,59	20,27	2899,32	0,39	21,51
20,28	3362,28	0,40	23,52	19,83	3281,21	0,39	23,95
25,35	3584,71	0,39	24,44	32,05	3900,05	0,40	23,08
21,61	3042,92	0,39	24,37	23,92	3538,03	0,38	23,96
25,65	3752,16	0,38	23,34	23,05	3328,12	0,38	24,07
46,41	4394,34	0,39	29,55	23,13	3417,67	0,39	23,90
35,22	4665,76	0,40	28,60	29,29	3813,99	0,39	26,41
36,18	4090,70	0,40	32,58	44,66	3966,89	0,40	30,14
45,45	4329,70	0,40	36,18	41,71	3567,44	0,41	32,20
41,64	4546,10	0,42	32,14	30,31	3752,99	0,39	30,54
43,22	4944,25	0,40	31,81	44,14	4099,43	0,41	26,01
34,92	4360,27	0,41	30,62	41,71	3765,83	0,41	31,19
50,66	5139,51	0,41	36,04	46,92	3824,96	0,42	28,30
32,23	4282,30	0,40	30,51	43,82	3909,10	0,41	31,05
41,58	5439,06	0,41	38,31	45,47	4713,92	0,42	28,05
45,28	5579,29	0,42	36,58	52,19	4247,82	0,42	35,09
51,96	5781,43	0,42	37,25	55,93	4419,27	0,43	28,06
46,00	5438,98	0,42	37,73	57,24	4384,47	0,43	32,17
47,10	5262,23	0,42	37,24	61,03	4486,68	0,44	30,61
30,55	3590,52	0,42	36,81	42,48	4180,28	0,43	31,33
29,66	3807,19	0,42	33,36	33,10	4090,05	0,42	30,82
35,83	4583,66	0,43	33,38	39,37	4330,61	0,44	33,15
40,51	4763,06	0,44	33,30	40,28	4188,92	0,43	31,19
34,94	3932,75	0,43	36,46	34,31	4038,83	0,43	33,68
32,33	4113,39	0,43	33,48	34,95	4179,15	0,43	32,77
28,71	3573,81	0,44	34,47	36,27	4033,20	0,42	36,92
30,42	3781,14	0,44	32,14	35,34	4155,43	0,44	34,66
29,91	3888,78	0,44	32,85	32,03	3828,81	0,44	31,70
30,88	4228,67	0,43	33,10	45,29	4657,57	0,44	34,50
67,10	4546,61	0,43	32,30	60,99	4755,67	0,43	42,64
33,56	3682,22	0,43	40,82	72,53	4693,25	0,43	41,31
27,84	4224,46	0,41	35,65	32,17	4105,10	0,39	43,29
26,34	3483,09	0,39	37,89	36,25	3839,84	0,40	38,61
26,01	3436,36	0,39	30,57	25,09	3624,64	0,40	33,39
25,07	3350,10	0,40	34,81	20,91	3633,58	0,40	34,86
22,32	3825,03	0,40	30,38	22,95	4008,77	0,39	39,02
25,05	3817,90	0,41	32,20	26,88	4301,20	0,40	31,29
19,92	4266,48	0,39	30,52	31,12	4296,16	0,39	32,82
23,49	4304,78	0,40	16,62	29,17	4959,65	0,40	30,77
24,75	4691,83	0,41	33,23	26,06	5239,24	0,41	31,02
27,75	5328,22	0,42	30,86	46,68	5609,23	0,43	30,24
28,82	5140,51	0,43	31,32	25,85	4821,91	0,42	38,80

FAN1				FAN2			
[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)
31,18	5438,42	0,43	32,54	34,57	5700,32	0,43	38,04
35,15	5683,92	0,44	32,35	47,69	5003,89	0,46	30,87
42,35	5455,05	0,45	37,91	46,97	4561,08	0,46	35,71
59,69	6088,18	0,47	40,44	59,05	4383,36	0,48	35,59
52,51	5606,80	0,47	45,00	72,88	5183,05	0,49	38,92
61,16	5997,81	0,48	42,65	73,69	5211,04	0,49	34,18
60,09	5810,50	0,48	49,67	52,03	4456,54	0,48	40,46
52,85	5254,51	0,47	38,14	57,02	4514,66	0,49	39,78
51,12	5479,13	0,47	41,13	46,04	4918,36	0,48	52,70
43,39	5268,82	0,46	40,37	41,28	4565,67	0,47	49,12
48,28	5409,57	0,46	35,98	55,37	4436,33	0,47	38,35
40,96	5304,90	0,46	40,27	58,45	4850,56	0,48	40,88
51,43	5667,07	0,47	41,56	41,64	4550,05	0,47	37,62
44,75	5801,19	0,46	44,86	6,77	411,35	0,44	12,14
49,39	5403,73	0,47	43,64	6,69	406,28	0,44	12,21
52,37	5787,66	0,47	43,62	6,75	407,30	0,44	4,30
44,85	5833,73	0,47	35,90	6,71	403,45	0,43	3,60
48,62	6107,88	0,46	38,40	8,18	818,24	0,43	3,57
45,57	6172,32	0,47	44,28	40,76	5429,48	0,47	23,77
40,88	6091,74	0,47	35,98	53,56	5494,77	0,48	25,47
60,29	6055,15	0,47	41,88	60,06	5513,24	0,48	11,46
59,04	7057,26	0,48	43,09	62,99	5491,30	0,49	37,39
63,67	6890,33	0,48	43,77	65,97	5416,56	0,48	34,17
55,16	5855,41	0,48	41,14	58,83	5041,17	0,49	28,82
48,98	5561,79	0,47	43,61	56,52	4963,89	0,48	24,81
56,46	5792,51	0,48	42,96	52,42	4528,40	0,48	32,17
49,20	5453,18	0,47	42,73	49,71	4435,65	0,48	31,71
58,55	5733,36	0,48	44,30	81,44	4677,00	0,48	31,32
58,56	5574,23	0,48	47,66	59,69	4505,09	0,49	29,00
58,43	5494,63	0,48	45,36	58,71	4533,73	0,48	30,37
65,28	5593,03	0,47	44,71	64,80	4645,60	0,48	34,18
61,45	5701,22	0,48	46,83	61,64	4551,93	0,48	33,53
57,95	5372,70	0,47	45,08	61,50	4452,14	0,48	29,24
56,48	5455,36	0,47	44,16	50,87	4366,48	0,47	28,43
54,37	5382,37	0,47	42,32	54,01	5377,91	0,47	30,59
50,71	5520,50	0,47	44,11	56,78	4547,60	0,48	38,01
50,74	5437,40	0,47	42,75	49,42	4202,38	0,47	33,01
48,64	5101,41	0,46	42,83	47,99	4124,93	0,46	35,49
52,18	5132,45	0,45	38,47	38,56	3853,84	0,41	31,77
36,57	4559,29	0,41	34,58	50,67	4459,64	0,42	30,26
34,18	4896,54	0,41	37,52	32,89	4590,61	0,42	27,91
31,40	4973,12	0,42	36,49	26,06	4267,10	0,42	22,03
47,02	5987,42	0,44	39,94	53,29	5155,43	0,45	29,04
47,58	5838,54	0,44	41,75	62,51	5587,57	0,46	31,11
54,37	6179,29	0,45	42,98	64,10	5389,51	0,46	33,54
66,85	6419,23	0,45	46,84	66,56	5247,04	0,46	37,04
52,78	5376,75	0,46	40,81	67,14	5000,54	0,46	34,33

FAN1				FAN2			
[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)
52,08	5521,43	0,46	39,54	3,31	531,72	0,42	34,45
40,93	5180,69	0,45	41,13	54,16	4713,94	0,47	34,79
35,03	4837,00	0,45	44,15	29,20	4185,74	0,45	32,94
35,73	4787,88	0,45	42,94	33,49	4256,73	0,45	32,52
34,45	4531,43	0,45	38,22	30,70	4027,54	0,44	32,21
33,70	4736,65	0,45	34,42	34,77	4591,72	0,45	34,44
33,87	4477,78	0,46	34,58	24,48	3579,20	0,46	32,96
31,93	4398,99	0,46	37,83	24,49	3926,05	0,46	31,76
30,62	4420,39	0,45	42,59	27,97	3881,03	0,45	31,89
4,30	851,60	0,42	39,58	25,43	3807,80	0,45	28,66
34,59	4870,15	0,43	37,43	29,45	4735,81	0,45	32,83
32,52	4123,46	0,40	34,87	4,12	858,87	0,43	28,00
34,77	4714,64	0,40	35,98	30,63	3771,26	0,41	31,53
27,56	4079,32	0,40	31,21	26,08	3658,53	0,41	23,63
29,86	4389,50	0,41	28,81	41,29	4326,85	0,44	28,52
28,06	4639,97	0,40	29,06	24,38	4400,69	0,41	34,95
21,57	3864,86	0,41	27,66	22,89	3772,90	0,40	34,71
19,85	3921,07	0,41	26,40	26,70	4426,51	0,40	34,11
17,66	3705,85	0,41	23,76	24,74	4360,45	0,40	36,54
18,39	3370,60	0,41	24,54	25,27	4334,74	0,40	34,57
20,28	3273,38	0,41	22,57	26,06	4041,57	0,41	34,07
18,51	2921,09	0,40	20,45	18,45	3601,33	0,41	31,81
16,70	3061,96	0,41	24,42	21,94	3973,54	0,41	30,06
16,45	2913,07	0,39	22,02	26,19	4156,06	0,41	29,77
20,28	3376,94	0,40	20,23	20,05	3224,80	0,41	32,12
17,10	2859,95	0,40	20,38	23,40	3517,91	0,41	33,37
18,62	3027,22	0,41	17,31	23,26	3607,55	0,41	28,70
16,97	3034,56	0,40	16,98	34,77	3270,63	0,40	28,13
16,61	2988,40	0,39	17,59	20,46	3102,63	0,40	25,08
15,47	2627,35	0,40	17,30	19,55	3286,66	0,40	27,18
14,25	2840,56	0,41	17,94	19,93	3356,84	0,41	27,68
19,56	3381,63	0,40	17,34	21,90	3372,22	0,41	24,89
16,25	3096,00	0,40	17,58	17,20	2987,08	0,41	31,03
17,66	2841,65	0,40	18,89	19,82	3399,00	0,40	31,18
15,24	2832,14	0,41	16,44	20,87	3246,45	0,42	28,71
17,23	3134,67	0,40	16,66	23,49	3615,18	0,41	32,28
16,75	2858,62	0,40	18,17	17,68	3145,44	0,40	29,66
14,26	2889,95	0,40	18,20	22,45	3225,88	0,41	31,39
13,97	2804,65	0,40	15,52	24,40	3383,82	0,41	31,30
14,41	3079,03	0,40	17,14	21,62	3583,33	0,41	27,91
17,78	3730,49	0,40	19,15	19,29	3471,22	0,40	25,93
20,31	4073,54	0,40	23,21	25,79	4915,18	0,42	32,83
20,51	3791,79	0,42	20,22	25,69	4405,51	0,41	35,21
23,08	3643,58	0,40	21,36	25,74	4541,01	0,40	34,87
19,20	3426,70	0,40	26,37	29,48	4341,23	0,41	33,78
20,03	3334,51	0,40	23,04	28,57	4416,54	0,40	33,22
18,59	3349,51	0,40	22,08	28,75	4188,72	0,43	36,83

FAN1				FAN2			
[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)
22,58	3500,90	0,39	25,80	38,87	4140,88	0,41	35,60
18,09	3182,41	0,41	21,45	33,96	4333,53	0,42	38,05
18,45	3240,53	0,40	22,35	30,96	4118,84	0,41	36,36
19,96	3252,39	0,40	21,77	28,18	3913,18	0,42	37,76
19,01	3053,82	0,40	21,86	31,21	3981,32	0,40	38,99
20,52	3428,87	0,40	23,52	26,25	3651,92	0,42	37,56
22,79	3372,92	0,40	21,69	26,65	3647,56	0,40	39,17
21,43	3272,32	0,42	23,64	33,63	3743,17	0,41	37,74
21,38	3294,82	0,40	22,63	36,76	3967,85	0,41	37,42
5,89	404,36	0,39	24,94	35,53	4149,31	0,41	38,41
23,92	3743,76	0,42	24,54	40,47	3787,44	0,42	39,89
23,86	3781,89	0,42	29,77	5,87	402,84	0,39	39,61
30,21	4183,14	0,42	31,73	40,09	3759,59	0,43	33,89
33,69	4748,45	0,42	33,14	40,39	3701,86	0,43	33,31
30,46	4730,58	0,42	35,80	41,96	3946,40	0,43	31,53
37,77	5297,21	0,42	31,98	44,98	4156,45	0,44	34,63
28,61	5043,60	0,42	36,20	41,63	4456,26	0,43	35,06
42,10	6040,19	0,44	36,34	38,41	4346,38	0,44	34,53
34,88	5389,45	0,42	39,87	43,20	4417,27	0,42	34,62
44,99	5775,03	0,43	39,74	41,55	4584,61	0,44	36,67
47,81	5539,46	0,43	41,59	42,24	4576,53	0,44	30,88
46,97	5692,31	0,42	41,43	67,87	4333,81	0,44	30,02
44,06	5168,21	0,42	40,13	42,73	4067,12	0,43	30,71
47,38	5286,28	0,43	40,24	40,65	3928,71	0,43	29,85
50,34	5177,82	0,42	38,54	43,73	4028,76	0,44	29,99
43,64	4715,41	0,42	39,43	49,62	4362,72	0,43	29,25
48,61	4870,60	0,43	40,49	40,96	3910,70	0,43	28,09
53,98	5008,17	0,42	40,69	43,46	3696,20	0,43	27,41
47,22	4551,68	0,43	38,79	43,65	3826,48	0,44	26,65
52,07	4728,93	0,43	40,71	48,41	3718,78	0,43	28,35
44,50	4485,47	0,43	33,47	43,12	3558,00	0,43	28,53
46,49	5701,77	0,41	35,44	49,41	3723,50	0,44	30,28
31,16	4035,27	0,43	40,12	51,76	3628,01	0,43	28,28
44,25	4070,43	0,44	36,96	22,69	3004,86	0,41	33,41
45,34	4347,28	0,42	36,64	37,38	3397,46	0,43	33,58
45,22	4284,64	0,43	34,35	42,56	3109,28	0,43	33,75
49,10	4237,43	0,42	40,01	53,98	3436,74	0,42	31,13
49,44	4980,01	0,42	41,80	39,49	3463,95	0,42	28,61
50,69	5044,87	0,42	39,80	46,12	3473,59	0,43	28,34
45,37	5138,02	0,42	39,54	48,77	3645,71	0,43	31,08
47,84	5563,22	0,43	38,85	48,30	4317,40	0,43	28,80
41,55	5390,99	0,41	37,53	46,19	4467,09	0,44	33,80
35,39	4757,87	0,42	38,29	52,92	4644,35	0,44	34,79
39,70	4992,18	0,43	36,73	39,42	4543,25	0,43	34,59
48,85	5279,30	0,44	43,05	44,85	4538,01	0,42	35,92
55,36	5428,00	0,42	38,76	43,14	4299,30	0,44	32,25
43,85	4973,78	0,43	37,31	44,29	4387,06	0,44	31,68

FAN1					FAN2		
[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)	[CH ₄] (ppm _v)	[CO ₂] (ppm _v)	[N ₂ O] (ppm _v)	[NH ₃] (ppm _v)
29,88	4154,42	0,41	36,35	50,52	4470,22	0,44	33,74
32,49	4365,26	0,41	35,95	44,09	4327,02	0,43	33,26
30,66	4145,53	0,41	36,52	26,20	3641,29	0,41	29,98
41,46	4580,29	0,42	36,24	40,13	3904,78	0,44	28,76
35,66	4308,34	0,40	38,09	38,64	4063,30	0,42	31,99
34,72	4232,41	0,41	38,10	40,01	3766,77	0,42	32,29
31,76	3948,54	0,41	32,84	26,43	3681,48	0,41	30,05
29,69	4141,72	0,42	42,82	28,86	3616,33	0,40	30,76

Tableau 11.15 Coûts estimés pour la méthode de référence (unité mobile).

Coûts annuels	Coût de remplacement (\$)	Durée vie (année)	Total annuel (\$)
<i>Investissement</i>			
Roulotte	25,328.75	20	1,266.44
Système de gestion des échantillons (pompes, valves et automatisation)	10,000.00	10	1,000.00
Système d'acquisition et de contrôle	5,000.00	10	500.00
Système de prélèvement des gaz	2,000.00	10	200.00
GC	60,000.00	20	3,000.00
Analyseur de NH3	25,000.00	20	1,250.00
Mobilier	500.00	20	25.00
<i>Installation</i>			
Électricité	10,000.00	20	500.00
<i>Autre</i>			
TOTAL AMORTISSEMENT ANNUEL			7,741.44

... suite de la Tableau 11.15 Coûts estimés pour la méthode de référence (unité mobile).

Coûts de fonctionnement: main-d'œuvre	Taux horaire (\$)	Nombre heure	Total hebdo. (\$)	Nombre heure	Total hebdo. (\$)
<i>Temps de gestion des équipements</i>		À Deschambault		Ailleurs	
Temps technicien	44.71	2	89.43	4	178.86
Temps chimiste	54.57	2	109.14	4	218.29
Temps de déplacement - technicien	44.71	1	44.71	4	178.86
Temps de déplacement - chimiste	54.57	1	54.57	4	218.29
Frais de déplacement (1 véhicule aller et retour)	0.43	100	43.00	400	172.00
<i>Diners</i>					
Diner technicien	14.30	-	-	1	14.30
Diner chimiste	14.30	-	-	1	14.30
<i>Traitemennt des données</i>					
Temps chimiste	54.57	2	109.14	2.0	109.14
TOTAL MAIN-D'OEUVRE PAR SÉANCE			450.00	1,104.03	

...suite de la Tableau 11.15 Coûts estimés pour la méthode de référence (unité mobile).

Coûts de déplacement	Coût (\$)	Nombre heure	Total (\$)
Frais de déplacement			
Déplacement pour livrer la roulotte = 0,43 \$ par km	0.43	400	172.00
Déplacement pour aller chercher la roulotte = 0,43 \$ par km	0.43	400	172.00
Temps			
Ouvrier pour conduite (2 voyages)	33.14	12	386.67
Temps de déplacement - technicien	44.71	-	-
Temps de déplacement - chimiste	54.57	4	218.29
Technicien pour branchement et débranchement	44.71	-	-
Chimiste pour démarrage	54.57	7	382.00
Diners			
Diner technicien	14.30	-	-
Diner chimiste	14.30	1	14.30
TOTAL PAR DÉPLACEMENT			1,345.25

...suite de la Tableau 11.15 Coûts estimés pour la méthode de référence (unité mobile).

Scenarios	Nombre déplacements	Nombre semaines	Coût total (\$)	Coût par semaine (\$)
0 déplacements (Deschambault) et 13 semaines (1/4 année)	0	13	17,232.13	1,325.55
0 déplacements (Deschambault) et 26 semaines (1/2 année)	0	26	23,052.13	887.77
0 déplacements (Deschambault) et 52 semaines (1 an)	0	52	34,782.13	668.89
1 déplacement (400 km aller-retour) et 13 semaines (1/4 année)	1	13	18,577.38	1,426.03
1 déplacement (400 km aller-retour) et 26 semaines (1/2 année)	1	26	24,427.38	939.51
1 déplacement (400 km aller-retour) et 52 semaines (1 an)	1	52	36,127.38	694.76
2 déplacements (400 km aller-retour) et 26 semaines (1/2 année)	2	26	25,772.63	991.25
2 déplacements (400 km aller-retour) et 52 semaines (1 an)	2	52	37,472.63	720.63
4 déplacements (400 km aller-retour) et 52 semaines (1 an)	4	52	40,163.13	772.37

Tableau 11.16 Comparaison des coûts (étude préliminaire) entre l'échantillonnage à flux passif et la méthode de référence (unité mobile).

Méthode de référence	\$
Coût en capital (annuel)	7 741
Coût d'entretien (annuel)	3 641
Coût de main-d'œuvre (hebdomadaire)	1 104
Coût de déplacement	1 345
Coût total par séance	1 429
Échantillonnage à flux passif	
Coût de fabrication par échantillonneur	1 425 \$
Coût des absorbants	48 \$
Coût de l'analyse de laboratoire	1 290 \$
Coût d'entretien et de remplacement de pièce des échantillonneurs	14 \$
Coût total par séance	1 432 \$