AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat de l'Université de Lorraine

Spécialité

Chimie

Détection spectrophotométrique en temps réel d'hydrocarbures monoaromatiques (benzène, toluène et xylènes) dans l'air aux valeurs limites d'exposition professionnelle

par

Khaoula HAMDI

Thèse soutenue à huis clos le 27 mai 2016 à la Faculté des Sciences et Technologies de Nancy devant le jury composé de composé de :

Président du jury	
Gisèle FINQUENEISEL	Professeur, LCP-A2M, Université de Lorraine
Rapporteurs	
Thu-Hoa TRAN-THI	Directrice de Recherche, NIMBE, CEA-Saclay
Jean-Baptiste SANCHEZ	Maître de Conférences, Laboratoire Chrono-environnement, Université de Franche-Comté
Examinateurs	
Myriam EUVRARD	Maître de Conférences, UTINAM, Université de Franche-Comté
Patrick MARTIN	Chef du laboratoire ATER, INRS
Directeur de thèse	
Marc HEBRANT	Professeur, LCPME, Université de Lorraine
Invités	
Mathieu ETIENNE	Chargé de Recherche, LCPME, CNRS
Jean-Pierre LECLERC	Chef du département IP, INRS

Université de Lorraine

34, cours Léopold
54000 Nancy

Ecole Doctorale Synthèse, Expérience, Simulations, Applications : de la Molécule aux Edifices Supramoléculaires

Université de Lorraine - Faculté des Sciences et Technologies,
bâtiment 2e cycle
Boulevard des aiguillettes
54500 Vandœuvre-lès-Nancy

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (UMR 7564)
405 rue de Vandœuvre
54600 Villers-lès-Nancy

Institut National de Recherche et de Sécurité

1, rue du Morvan
54500 Vandœuvre-lès-Nancy

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration entre le laboratoire chimie-physique et microbiologie pour l'environnement (LCPME) et le laboratoire applications technologiques pour l'évaluation des risques de l'institut national de recherche et de sécurité (ATER-INRS). Je souhaite remercier de nombreuses personnes sans lesquelles je n'aurais pas pu mener cette thèse à son terme.

Mes sincères remerciements s'adressent, tout d'abord, à mon directeur de thèse, professeur **Marc HEBRANT**, pour son encadrement scientifique rigoureux, ses innombrables conseils et son suivi de qualité du travail de thèse. Il a toujours été disponible et à l'écoute de mes nombreuses questions. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail. Je le remercie également pour sa lecture méticuleuse de mon manuscrit.

Je remercie vivement mon co-directeur, monsieur **Mathieu ETIENNE**, chargé de recherches au CNRS. J'ai eu une énorme chance d'avoir pu travailler avec lui, sa capacité d'analyse et son enthousiasme m'ont permis de retirer le meilleur de mes résultats. Ses nombreuses relectures et corrections de ce manuscrit de thèse ont été très importantes et avisées. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral. Merci !

Je tiens, à remercier madame **Gisèle FINQUENEISEL**, professeure au laboratoire de chimie et physique approche multi-échelle des milieux complexes de l'université de Lorraine, de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse. Je souhaite exprimer ma gratitude à madame **Thu-Hoa TRAN-THI**, directrice de recherche, au NIMBE unité mixte du commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives et à monsieur **Jean-Baptiste SANCHEZ**, maître de conférences au laboratoire chrono-environnement de l'université de Franche-Comté d'avoir accepté de rapporter ce travail. Mes remerciements vont également à madame **Myriam Euvrard**, maître de conférences à l'Institut Univers Transport Interfaces Nanostructures Atmosphère et Environnement Molécules de l'université de Franche-Comté pour avoir acceptée de participer à mon jury de thèse en tant qu'examinateur. Je remercie monsieur **Jean-Pierre LECLERC**, chef du

département ingénierie des procédés (IP-INRS), d'avoir accepté de participer au jury de thèse en tant qu'invité.

Je souhaite exprimer ma gratitude à monsieur **Michel POURQUET**, ancien chef de département IP et actuellement directeur du centre INRS de Lorraine de m'avoir accueilli en thèse au sein de son département et de m'avoir permis d'accéder au financement et aux moyens techniques nécessaires au bon déroulement de la thèse. Je remercie également monsieur **Alain WALCARIUS**, directeur du laboratoire LCPME, mon laboratoire de rattachement, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour m'avoir permis de conduire mes travaux de thèse dans les meilleures conditions.

Je voudrais remercier tout particulièrement monsieur **Patrick MARTIN**, chef du laboratoire ATER à l'INRS, de m'avoir aidé le long de la thèse avec les divers problèmes que j'ai pu rencontrer avec le banc d'essai ou lors de la construction de mes protocoles expérimentaux. Je le remercie pour sa disponibilité et pour avoir toujours essayé de répondre à mes questions et à mes attentes. Je le remercie, également, pour ses remarques et suggestions pertinentes qu'il m'a proposées et qui m'ont permis d'enrichir ce manuscrit.

Je tiens à remercier madame **Jennifer KLINGLER** de sa sympathie le long de ma thèse et son aide précieuse pour effectuer mes essais.

Je remercie également monsieur **Gérard PAQUOT** pour ses réalisations techniques qui m'ont aidée à progresser le long de ce travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribuées indirectement à la réussite de ce travail, je pense à monsieur **Jaafar GHANBAJA** (pour les clichés MET), monsieur **Aurélien RENARD** (analyses par adsorption d'azote) et madame **Lise SALSI** (clichés MEB).

Mes sincères remerciements vont à madame **Cristelle CAILTEAU**, pour sa gentillesse et pour m'avoir formée lors de mon stage de master précédant la thèse sur les différents outils présents sur le banc d'essai. Je lui dois beaucoup.

Je remercie mes camarades doctorants **Lin. Z**, **Mahjouba. B**, **Wissam. G**, **Lukasz. P**, **Ivan. V**, **Gaël. C**, **Maciej. M**, **Dima. J**, pour la bonne ambiance de travail ainsi que pour les nombreux bons moments passés ensemble.

Je remercie toutes les personnes formidables que j'ai rencontrées par le biais de la thèse et qui m'ont permise d'oublier momentanément le travail dans des moments de convivialité, repas, bowling ou autres : **Christelle. T, Perla, Armelle, Isabelle. S, François. B**, **Marie-Thérèse. L**, **Francis. H**, **Laurence. R**, **Emmanuel. B**…

Je remercie mon cher et tendre fiancé **Florent** pour son soutien quotidien indéfectible et son optimisme communicatif à l'égard de mes travaux de thèse. Je lui remercie d'avoir lu et relu mon manuscrit de thèse. C'est grâce à sa force tranquille que j'ai pu "tenir " jusqu'au bout de ce travail et à surmonter un certain nombre de difficultés.

Enfin, j'adresse toute mon affection et ma gratitude à ma famille, mes frères **Chadi** et **Rached**, ma sœur **Ons** et en particulier à **mes parents** qui m'ont encouragée à aller jusqu'au bout de mes ambitions. C'est grâce à leur soutien infaillible que j'ai pu réaliser cette thèse. Merci papa, merci maman…

Table des matières

Introduction générale 21

CONTEXTE ET OBJECTIFS DE LA THESE 21

HISTORIQUE ET TOXICITE DES BTX 22

ÉVOLUTION DE LA REGLEMENTATION DES BTX 23

SECTEURS D'EXPOSITION AU BTX 24

PROBLEMATIQUE DE LA DETECTION EN TEMPS REEL DES BTX ET OBJECTIFS DE LA THESE 25

Chapitre I 28

Etat de l'art en matière de quantification et détection des BTX 28

I.1. METHODES DE REFERENCE D'ECHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE DES COV 28

I.1.1. Méthodes d'échantillonnage des COV dans la fraction d'air à analyser par préconcentration sur un support 29

I.1.1.1. Echantillonnage passif 29

I.1.1.2. Echantillonnage actif 31

I.1.2. Méthodes d'échantillonnage des COV par prélèvement d'un volume d'air 32

I.1.3. Analyse chromatographique de la fraction d'air analysée 36

I.2. VERS DES DETECTEURS PORTABLES ET EN TEMPS REEL : ETAT DE L'ART DES SYSTEMES DE DETECTION DES BTX PORTABLES 38

I.2 39

I.2.1. Méthodes séparatives pour la détection in situ et en temps réel 39

I.2.1.1. Détecteurs chromatographiques in situ 39

I.2.1.2. La micro-chromatographie en phase gazeuse (µCPG) 40

I.2.2. Détecteurs optiques : cas des analyseurs des BTX utilisant la spectroscopie UV 43

I.2.3. Détecteurs semi-conducteurs 45

I.2.4. Détecteurs à onde acoustique de surface 47

I.3. INTERET DES MATERIAUX SILICIQUES MESOPOREUX POUR LA DETECTION DES BTX 50

I.4. MECANISMES DE L'ADSORPTION DES BTX SUR LES MATERIAUX SILICIQUES 51

I.5. SYNTHESE DE SILICE PAR CHIMIE SOL-GEL 52

I.6. CONCLUSIONS 54

Chapitre II 56

Développement et mise en œuvre du banc d'essai pour l'évaluation des matériaux adsorbants 56

II.1. DESCRIPTION GENERALE ET FONCTIONNEMENT DU BANC D'ESSAI 57

II.1.1. La cellule de mesure 58

II.1.1.1. Cellule utilisée pour les matériaux monolithiques 59

II.1.1.2. Cellule utilisée pour les films minces 60

II.1.2. Les circuits fluidiques 61

II.1.2.1. Enceinte de génération 61
II.1.2.2. Eléments complémentaires des circuits fluidiques 65
II.1.3. Le circuit optique 67
II.1.3.1. Spectromètre QE65000 67
II.1.3.2. Source de radiation ultraviolette 69
II.1.3.3. Fibre optiques 71
II.1.3.4. Collimateurs 73
II.1.4. Eléments de contrôle 74
II.1.4.1. Détecteur à photo-ionisation (PID) 74
II.1.4.2. Capteurs semi-conducteurs 79
II.1.4.3. Hygromètre 84
II.1.5. Blanc analytique : limites de détection pour le toluène en absence du matériau adsorbant 84
II.2. TRAITEMENT DES DONNEES FOURNIES PAR LE SPECTROMETRE ET INTERPRETATION 85
II.2.1. Logiciel de traitement des données 86
II.2.2. Méthode de traitement des données spectrales 87
II.3. CONCLUSIONS 89
Chapitre III 92
Elaboration d'un matériau pour la détection des BTX 92
III.1. MONOLITHE EN SILICE SYNTHETISE PAR SOL-GEL 93
III.1.1. Synthèse d'un matériau monolithique 94
III.1.1.1. Gélification par ajout d'une base forte : l'hydroxyde de sodium (NaOH) 94
III.1.1.2. Gélification par ajout d'une base faible : l'ammoniac (NH_3) 95
III.1.1.3. Mise en forme et séchage du matériau monolithique 95
III.1.2. Caractérisations des monolithes 96
III.1.3. Evaluation du monolithe dans le banc d'essai : adsorption du toluène 97
III.1.4. Conclusions des matériaux monolithiques 100
III.2. FILM PAR ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES 101
III.2.1. Synthèse des nanoparticules de silice mésoporeuses 101
III.2.1.1. Mode opératoire de la synthèse 101
III.2.1.2. Extraction du tensioactif 101
III.2.2. Caractérisations des nanoparticules 102
III.2.2.1. Isotherme d'adsorption d'azote 102
III.2.2.2. Caractérisation des particules en suspension par DLS 102
III.2.2.3. Caractérisation des particules par MET 104
III.2.3. Dépôt des nanoparticules et caractérisations des films SiO_2-Nano obtenus 105
III.2.3.1. Modes opératoires du dépôt par trempage-retrait 105
III.2.3.2. Caractérisations des films de nanoparticules SiO_2-Nano 106
III.2.3.3. Effet de l'épaisseur sur les caractéristiques optiques des films SiO_2-Nano 111
III.2.3.4. Effet de l'épaisseur sur l'adsorption du toluène 112
III.2.4. Etude paramétrique du film SiO_2-Nano (3 dépôts) 114
III.2.4.1. Evaluation des limites de détection du film SiO_2-Nano (3 dépôts) en air sec 114

III.2.4.2. Reproductibilité des films SiO_2-Nano (3 dépôts) en air sec ... 118
III.2.4.3. Etude de l'effet de présence de quelques interférents organiques sur les propriétés d'adsorption d'un film SiO_2-Nano (3 dépôts) en air sec ... 124
III.2.4.4. Etude de l'effet de l'humidité ... 129
III.2.4.5. Fonctionnalisation des films SiO_2-Nano (3 dépôts) par des groupements hydrophobes ... 134
III.2.5. Conclusions des matériaux par assemblage de nanoparticules ... 141
III.3. FILMS FINS CONTINUS DE SILICE MESOPOREUSE ... 143
III.3.1. Etude des films fins continus SiO_2-F127 ... 143
III.3.1.1. Synthèse et caractérisations des films SiO_2-F127 ... 143
III.3.1.2. Reproductibilité des films SiO_2-F127 ... 145
III.3.1.3. Effet de l'humidité sur l'absorbance mesurée avec un film SiO_2-F127 ... 148
III.3.1.4. Fonctionnalisation des films SiO_2-F127 par des groupements hydrophobes ... 149
III.3.1.5. Etude de la stabilité des films SiO_2-F127 dans le temps ... 150
III.3.1.6. Résumé des résultats obtenus pour le film SiO2-F127 ... 151
III.3.2. Etude des films fins continus SiO_2-CTAB ... 152
III.3.2.1. Synthèse et caractérisations des films SiO_2-CTAB ... 152
III.3.2.2. Reproductibilité des films SiO_2-CTAB ... 154
III.3.2.3. Effet de l'humidité sur l'absorbance mesurée avec un film SiO2-CTAB ... 156
III.3.2.4. Etude de la stabilité dans le temps de la réponse du capteur muni des films SiO_2-CTAB ... 157
III.3.2.5. Résumé des résultats obtenus pour le film SiO_2-CTAB ... 158
III.4. CONCLUSIONS ... 159

Chapitre IV ... 162

Mise en place d'un dispositif d'assèchement de l'air échantillonné pour le l'analyseur final ... 162

IV.1.Validation instrumentale du système d'assèchement Nafion® ... 163

III.1.1. ... 164
IV.1.1. Présentation et principe du système d'assèchement d'air Nafion® ... 164
IV.1.2. Evaluation paramétrique de la colonne d'assèchement ... 166
IV.1.2.1. Présentation du dispositif expérimental d'évaluation de la colonne d'assèchement ... 166
IV.1.2.2. Efficacité d'assèchement du système Nafion® ... 167
IV.1.2.3. Impact du système d'assèchement Nafion® sur les concentrations des BTX ... 172
IV.1.2.4. Impact du sécheur sur les concentrations des interférents polaires et apolaire ... 176
IV.1.2.5. Conclusions de l'évaluation du système d'assèchement Nafion® ... 178
IV.1.3. Evaluation du mini sécheur ... 178
IV.1.4. Résumé de l'étude technique des sécheurs évalués ... 180
IV.2. EVALUATION DE L'ABSORBANCE MESUREE EN PRESENCE DE BTX AVEC FILMS SiO_2-CTAB ET LE SYSTEME SECHEUR 181
IV.2.1. Impact du sécheur sur la détection du toluène ... 181
IV.2.2. Impact du système d'assèchement sur l'absorbance mesurée avec film SiO_2-CTAB en présence d'interférents ... 185
IV.2.1.1. Etude de l'effet des interférents polaires sans système d'assèchement d'air ... 185
IV.2.2.2. Etude de l'effet des interférents polaires en présence du système d'assèchement d'air ... 187

IV.2.1.3. Etude de l'effet des interférents apolaire : essais avec le cyclohexane 189
IV.2.1.4. Etude de l'effet de présence des interférents polaires et apolaire sur la détection du toluène en utilisant le système d'assèchement d'air 189
IV.2.1.5. Résumé de l'impact du système d'assèchement sur la détection des BTX en présence des interférents 191
IV.2.2. Etude de la reproductibilité de la détection du toluène par les films SiO_2-CTAB en présence d'humidité 191
IV.2.3. Limites de détection des films SiO_2-CTAB et lois d'adsorption des BTX 192
IV.2.3.1. Evaluation de la limite de détection et de quantification des BTX pour une cellule de mesure monoplaque contenant une plaque revêtue du matériau SiO_2-CTAB 193
IV.2.3.2. Evaluation de la limite de détection et de quantification des BTX pour une cellule de mesure multi-plaques contenant cinq plaques revêtues du matériau SiO_2-CTAB 197
IV.2.3.3. Alternative à la quantification du benzène : utilisation de la longueur d'onde commune aux BTX 201
IV.2.5. Résumé des résultats obtenus par le film SiO_2-CTAB en présence du système d'assèchement d'air Nafion® 202
IV.3. CONCLUSIONS 203
Conclusion générale et perspectives 206
Annexes210
ANNEXE 1 : VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE A LONG TERME (VLEP-8H) ET A COURT TERME (VLCT-15 MIN) 211
ANNEXE 2 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES BTX 213
ANNEXE 3 : ANNEXE EXPERIMENTALE 214
ANNEXE 4 : MODE OPERATOIRE DE LA CARACTERISATION DES EPAISSEURS DES FILMS PAR PROFILOMETRIE MECANIQUE 221
ANNEXE 5 : CARACTERISATIONS DES FILMS SiO_2-NANO NON INCLUSES DANS LE MANUSCRIT 222
ANNEXE 6 : SPECTRES DES XYLENES ENREGISTRES SUR UN FILM SiO_2-NANO (3DEPOTS) 224
Références Bibliographiques 226

Table des figures

FIGURE I.1 : DIFFUSION DES COV A TRAVERS UN ECHANTILLONNEUR PASSIF [10] 30

FIGURE I.2 : TUBE POUR DES PRELEVEMENTS ACTIFS EN CONFIGURATION MULTI-ADSORBANTS [25] 32

FIGURE I.3 : PROCEDURE DE LA DESORPTION THERMIQUE AVEC L'ETAPE (A) DE DESORPTION DES COV CONTENUS DANS LE TUBE D'ECHANTILLONNAGE VERS LE PIEGE FROID ET (B) L'ETAPE DE DESORPTION THERMIQUE DES CONTENUS DANS LE PIEGE FROID VERS LA COLONNE DU CPG 37

FIGURE I.4 : STRATEGIE DE PRECONCENTRATION DES COV A TRAVERS UN PIEGE ADSORBANT EN AMONT DU CHROMATOGRAPHE [52] 40

FIGURE I.5 : (A) PHOTOGRAPHIE DE LA PLAQUE DE SILICIUM DE 5 CM DE DIAMETRE CONTENANT UNE COLONNE CAPILLAIRE EN SPIRALE DE 1.5 M DE LONG ET UN SYSTEME CHROMATOGRAPHIQUE (B) UN CHROMATOGRAMME OBTENU AVEC CE DIAPOSITIF DEVELOPPE PAR TERRY ET AL. [53] 41

FIGURE I.6 : CARACTERISATION MICROSCOPIQUE DE LA COLONNE MICRO-FABRIQUEE (A) AVANT ET (B) APRES INTRODUCTION DE LA PHASE STATIONNAIRE ET (C) UNE PHOTOGRAPHIE DU DISPOSITIF FINAL ET (D) EXEMPLE D'UN CHROMATOGRAMME OBTENU AVEC LE DISPOSITIF FINAL (B=BENZENE, T=TOLUENE ET X= XYLENES) [58] 42

FIGURE I.7 : (A) PRINCIPE DE LA DETECTION DES BTX PAR SPECTROSCOPIE UV DECRIT PAR UENO ET AL. [69] AINSI QUE (B) L'INSTRUMENTATION ANALYTIQUE DU DETECTEUR DEVELOPPE 44

FIGURE I.8 : MECANISME (A) DE FORMATION DE LA SURFACE CHARGEE DU MATERIAU COMPOSITE DU CAPTEUR SEMI-CONDUCTEUR ET LE CHANGEMENT DE LA CONDUCTANCE DE LA SURFACE DU MATERIAU EN PRESENCE (B) D'UN GAZ REDUCTEUR OU (C) OXYDANT [73] 46

FIGURE I.9 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN DETECTEUR A ONDE ACOUSTIQUE CLASSIQUE [79] 48

FIGURE I.10 : EXEMPLE MONTRANT LE FLUX DES GAZ A TRAVERS DES MATERIAUX TYPE SBA-15 [102] 50

FIGURE I.11 : CONFIGURATIONS-TYPES DE L'ADSORPTION DES MOLECULES DE BENZENE A 293 °K ET A $P/P_0=10^{-3}$ SUR UNE SURFACE ENTIEREMENT HYDROXYLEE (7.9 OH NM^{-2}) (A) ET UNE SURFACE PARTIELLEMENT HYDROXYLEE (2 OH NM^{-2}) (B). LES SPHERES BLANCHES ET GRISES REPRESENTENT LES ATOMES DE CARBONE ET D'HYDROGENE DES MOLECULES DE BENZENE ET LES SPHERES ORANGE ET ROUGES REPRESENTENT CELLES DE SILICIUM ET D'OXYGENE DU SUBSTRAT DE SILICE [107] 52

FIGURE I.12 : MECANISME DE (A) L'HYDROLYSE EN MILIEU ACIDE ET (B) CONDENSATION DES PRECURSEURS SILICIQUE POUR LA FORMATION D'UN GEL [118] 53

FIGURE I.13: LES DIFFERENTS MATERIAUX OBTENUS PAR LA CHIMIE SOL-GEL [134] 53

FIGURE II.14 : SCHEMA DU BANC D'ESSAI ET REPRESENTATION DES DIFFERENTS ELEMENTS LE COMPOSANT 57

FIGURE II.15 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA CELLULE DE MESURE (DISPOSITIF LFP) 59

FIGURE II.16 : (A) PLAN ET PHOTOGRAPHIE DES PLAQUES CONTENANT LE MATERIAU ET (B) LE SUPPORT DE MAINTIEN DES PLAQUES . 60

FIGURE II.17 : (A) PHOTOGRAPHIE DES DEUX BLOCS DISTINCTS COMPOSANT LA CELLULE - (B) PHOTOGRAPHIE DE L'ASSEMBLAGE DES DEUX BLOCS 60

FIGURE II.18 : SCHEMA TECHNIQUE DE L'ENCEINTE DE GENERATION 61

FIGURE II.19 : ANALYSE DE L'ETANCHEITE AVEC LE TOLUENE DU CIRCUIT FLUIDIQUE D'EXPOSITION (I) BANC D'ESSAI APRES OPTIMISATION - (II) BANC D'ESSAI ORIGINEL APRES OPTIMISATION DU BANC D'ESSAI 65

FIGURE II.20 : (A) SYSTEME DE PERMUTATION DE FLUX GAZEUX MANUEL - (B) SYSTEME DE PERMUTATION PAR COMMANDES ELECTRIQUES DEPORTEES (ELECTROVANNES A 3 VOIES)..... 66
FIGURE II.21 : SCHEMA DU CIRCUIT OPTIQUE PRESENT SUR LE BANC D'ESSAI EXPERIMENTAL 67
FIGURE II.22 : SPECTROMETRE QE65000 UTILISE POUR MESURER LES SPECTRES D'ABSORPTION..... 67
FIGURE II.23 : SOURCE UV (A) LAMPE D2000 - (B) LAMPE DT-MINI-2-GS 69
FIGURE II.24 : COMPARAISON ENTRE LES INTENSITES D'EMISSION DES LAMPES UV D2000 ET DT-MINI-2-GS (TEMPS D'INTEGRATION=25 MS ET 100 SPECTRES MOYENNES) A 241.5 NM..... 70
FIGURE II.25 : PRESENTATION DES ELEMENTS CONSTITUTIFS D'UNE FIBRE OPTIQUE 71
FIGURE II.26 : IMPACT DU DIAMETRE DU CŒUR DE FIBRE SUR LA MESURE D'INTENSITE AU NIVEAU DU SPECTROMETRE (LAMPE D2000, TEMPS D'INTEGRATION DE 21 MS ET 50 SPECTRES MOYENNES)..... 72
FIGURE II.27 : IMPACT DE LA LONGUEUR DES FIBRES OPTIQUES SUR LA MESURE D'INTENSITE AU NIVEAU DU SPECTROMETRE (LAMPE DT-MINI-2-GS ET DIAMETRE DU CŒUR DE FIBRE EGALE A 600 µM) 73
FIGURE II.28 : CHAMBRE D'IONISATION DU PID..... 75
FIGURE II.29 : MONTAGE EXPERIMENTAL AYANT SERVI POUR L'ETALONNAGE DU PID..... 76
FIGURE II.30 : REPONSE DU PID EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE TOLUENE GENEREE..... 78
FIGURE II.31 : COURBE D'ETALONNAGE DU PID AVEC LE TOLUENE..... 78
FIGURE II.32 : STRUCTURE DU DETECTEUR SEMI-CONDUCTEUR [137] 80
FIGURE II.33 : LE CIRCUIT DE BRANCHEMENT ELECTRIQUE A L'INTERIEUR DU DETECTEUR..... 80
FIGURE II.34 : COURBE DE LA REPONSE DU CAPTEUR SnO_2 PLACE EN AMONT DE LA CELLULE DE MESURE POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE TOLUENE GENEREE ET A TEMPERATURE AMBIANTE (20°C) 81
FIGURE II.35 : COURBE D'ETALONNAGE DU CAPTEUR SnO_2 POUR LE TOLUENE ET A TEMPERATURE AMBIANTE (20°C) 82
FIGURE II.36 : REPONSE ENREGISTREE DU DETECTEUR SnO_2 LORS DU BLANC ANALYTIQUE EN ABSENCE DE GENERATION DE POLLUANT DANS L'ENCEINTE : (A) AVANT L'AJOUT D'UN SYSTEME DE FILTRATION DE L'AIR DU RESEAU - (B) APRES L'AJOUT D'UN SYSTEME DE FILTRATION DE L'AIR DU RESEAU..... 83
FIGURE II.37 : SPECTRES DU TOLUENE EN PHASE GAZEUSE A DIFFERENTES CONCENTRATIONS ENREGISTRES EN ABSENCE DU MATERIAU ADSORBANT A. ENTRE 180 NM ET 300 NM ET (B) ZOOM SUR LA REGION SPECTRALE 220-300 NM AVEC UN DECALAGE (OFFSET) DE 10^{-2} ENTRE CHAQUE SPECTRE..... 85
FIGURE II.38 : EXEMPLE D'UN FICHIER TEXTE OBTENU LORS DES ESSAIS D'ADSORPTION DU POLLUANT SUR LE MATERIAU TESTE 86
FIGURE II.39 : SPECTRES ENREGISTRES LORS DE LA PHASE D'EXPOSITION POUR (A) 60 PPM_V DE BENZENE, (B) : 20 PPM_V DE TOLUENE ET (C) 20 PPM_V DE P-XYLENE SUR UN MATERIAU ADSORBANT TYPE FILM MINCE DE NANOPARTICULES DE SILICE..... 88
FIGURE II.40 : EXEMPLE D'UN RESULTAT DE L'EXPOSITION D'UN MATERIAU ADSORBANT A 20 PPM_V DE TOLUENE EN AIR SEC LORS D'UN ESSAI..... 89
FIGURE III.41 : CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE LA PRISE EN MASSE DU SOL APRES AJOUT DE LA BASE 94
FIGURE III.42 : (A) MICROPLAQUE 96 PUITS : MOULE POUR OBTENIR LES MONOLITHES CYLINDRIQUES (B+C)..... 95
FIGURE III.43 : ISOTHERMES D'ADSORPTION DE L'AZOTE DES MONOLITHES ISSUS DE LA CATALYSE AVEC (I) NAOH ET (II) NH_3..... 96
FIGURE III.44 : (A) CYCLES D'ADSORPTION-DESORPTION DE 50 PPM_V DE TOLUENE SUR UN MONOLITHE (B) SPECTRES ENREGISTRES A DIFFERENTS MOMENTS DU PREMIER CYCLE (I-DEBUT DU CYCLE, II- APRES 60 SECONDES D'EXPOSITION AU TOLUENE (SOIT A LA FIN DE LA PREMIERE EXPO) ET III-SPECTRE APRES 4 MINUTES DE PURGE 98

FIGURE III.45 : REPARTITION DES DIAMETRES MOYENS DES NANOPARTICULES DANS LA SUSPENSION (I) SANS DILUTION OU (II) DILUEE 2 FOIS OU (III) DILUEE 4 FOIS OU (IV) DILUEE 8 FOIS DANS L'ETHANOL ABSOLU 103
FIGURE III.46 : IMAGE DES NANOPARTICULES DE SILICE MESOPOREUSES ENREGISTREE PAR MET (ECHELLE=20 NM)..... 104
FIGURE III.47 : MONTAGE UTILISE POUR LE DEPOT DES NANOPARTICULES EN FILM SUR LA PLAQUE DE QUARTZ PAR TREMPAGE-RETRAIT 106
FIGURE III.48 : CARACTERISATION DU FILM SiO_2-NANO (3 DEPOTS) PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (A) VUE DU DESSUS - (B) EN SECTION..... 107
FIGURE III.49 : EXEMPLE D'UNE DETERMINATION D'UNE EPAISSEUR D'UN FILM SiO_2-NANO (3 DEPOTS) PAR PROFILOMETRIE 107
FIGURE III.50 : ÉPAISSEURS DES FILMS SiO_2-NANO DEPOSES EN FONCTION DU NOMBRE DE DEPOTS 108
FIGURE III.51 : IMAGES EN MICROSCOPIE OPTIQUE DES FILMS SiO_2-NANO 3 ET 50 DEPOTS. LES CLICHES (I ET III) MONTRENT LE CENTRE DE LA PLAQUE DE QUARTZ ET (II ET IV) MONTRENT LA PARTIE INFERIEURE DE LA PLAQUE. 109
FIGURE III.52 : DIFFRACTOGRAMME A BAS ANGLES D'UN FILM SiO_2-NANO (3 DEPOTS)..... 110
FIGURE III.53 : EXEMPLE D'UNE CARACTERISATION DE LA TRANSMITTANCE D'UN FILM SiO_2-NANO (10 DEPOTS)..... 111
FIGURE III.54 : (A) TRANSMITTANCE ET (B) ABSORBANCE DES FILMS SiO_2-NANO EN FONCTION DU NOMBRE DE DEPOTS A 267 NM 112
FIGURE III.55 : EXEMPLE D'UN RESULTAT DE SUIVI CINETIQUE DE L'EXPOSITION DU FILM SiO_2-NANO (3 DEPOTS) A 20 PPM_V DE TOLUENE SELON LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL STANDARD ($\%H_R$ = 5%, DEBIT EXPO = 0.1 $L.MIN^{-1}$, DEBIT DE PURGE = 5 $L.MIN^{-1}$) Λ = 267 NM ET (B) SPECTRE DU TOLUENE ENREGISTRE SUR CE FILM A T=1000 S 113
FIGURE III.56 : ABSORBANCE MOYENNE A 267 NM DU TOLUENE DETECTE AVEC DES FILMS SiO_2-NANO EN FONCTION DU (A) NOMBRE DE DEPOTS ET DE (B) L'EPAISSEUR DETERMINEE PAR PROFILOMETRIE 113
FIGURE III.57 : SUIVI DE L'ABSORBANCE A 267 NM LORS L'EXPOSITION D'UN FILM SiO_2-NANO (3 DEPOTS) AU TOLUENE A DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN AIR SEC..... 115
FIGURE III.58 : RELATION ENTRE LE SIGNAL DU CAPTEUR SnO_2 PLACE EN AMONT DE LA CELLULE DE MESURE ET L'ABSORBANCE MOYENNE A 267 NM DU TOLUENE DETECTE SUR LE FILM SiO_2-NANO (3 DEPOTS) 115
FIGURE III.59 : COURBES D'ETALONNAGES DU (I) BENZENE (A 252 NM), (II) TOLUENE (A 267 NM) ET (III) P-XYLENE (A 274 NM) SUR UN FILM SiO_2-NANO-3D..... 116
FIGURE III.60 : CLICHES MEB DE NANOPARTICULES ISSUES DES 3 SYNTHESES ET UTILISEES DANS L'ETUDE DE REPRODUCTIBILITE DES FILMS SiO_2-NANO 120
FIGURE III.61 : TRANSMITTANCES A 267NM DES FILMS SiO_2-NANO (3 DEPOTS) UTILISES LORS DES ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE .. 121
FIGURE III.62 : RESULTATS DES ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE DES FILMS OBTENUS PAR 3 DEPOTS POUR UNE EXPOSITION A 20 PPM_V DE TOLUENE SOUS AIR SEC 122
FIGURE III.63 : CYCLES D'ADSORPTION-DESORPTION EN PRESENCE DE (I) 20 PPM_V TOLUENE SEUL ET (II) EN PRESENCE DE 40 PPM_V DE CYCLOHEXANE (III) D'ETHANOL (IV) D'ACETONE ET (V) DE BUTANONE 126
FIGURE III.64 : ABSORBANCES MOYENNES A 267 NM MESUREES EN PRESENCE DE 20 PPM_V DE TOLUENE SEUL ET EN PRESENCE DE 40 PPM_V DE DIFFERENTS INTERFERENTS AVEC UN FILM SIO2-NANO (3 DEPOTS)..... 126
FIGURE III.65 : SPECTRES DU (I) TOLUENE SEUL ET EN PRESENCE DES DIFFERENTS INTERFERENTS APRES 60 SECONDES D'EXPOSITION DU FILM SiO_2-NANO AUX MELANGES DE (20 PPM_V + 40 PPM_V) (II) TOLUENE + CYCLOHEXANE, (III) TOLUENE+ACETONE, (IV) TOLUENE+ETHANOL ET (V) TOLUENE+BUTANONE..... 127

FIGURE III.66 : SPECTRES D'ABSORPTION DU MELANGE TOLUENE-INTERFERENT (20PPM_V + 40 PPM_V) COMPARES AUX SPECTRES DES INTERFERENTS SEULS (40PPM_V). L'INTERFERENT ETUDIE EST (A) LE CYCLOHEXANE (B) L'ETHANOL ET (C) LA BUTANONE. (D) SPECTRES DE L'ABSORPTION SUITE A UNE EXPOSITION A 20 PPM_V DE TOLUENE EN PRESENCE DE 40 PPM_V D'ETHANOL PENDANT 3 MINUTES. 128

FIGURE III.67 : SUIVI DE L'ABSORBANCE A 267 NM DU TOLUENE SEUL (20PPM_V) ET EN PRESENCE DE PETITES CONCENTRATIONS D'EAU (40, 80 ET 120 PPM_V) 130

FIGURE III.68 : (A) SUIVI DE L'ABSORBANCE A 267 NM LORS DES CYCLES D'ADSORPTION-DESORPTION DE L'EAU ET (B) LES SPECTRES ADSORBES DE (I) 40 PPM_V, (II) 80 PPM_V ET (III) 120 PPM_V D'EAU L'EAU LORS DE L'EXPOSITION D'UN MATERIAU SIO_2-NANO (3 DEPOTS) 131

FIGURE III.69: SPECTRE DU TOLUENE ADSORBE SUR LE MATERIAU EN PRESENCE DE FAIBLES CONCENTRATIONS D'EAU 132

FIGURE III.70: (A) SUIVI CINETIQUE DES CYCLES D'ADSORPTION-DESORPTION DU TOLUENE A HUMIDITE AMBIANTE ET (B) SPECTRES DU TOLUENE ADSORBE (EXPOSITION A 20 PPM_V EN ABSENCE ET EN PRESENCE D'HUMIDITE) SUR UN FILM SIO_2-NANO (3 DEPOTS) DURANT UNE PHASE D'EXPOSITION 133

FIGURE III.71 : CARACTERISATION PAR MEB DES NANOPARTICULES DE SILICE FONCTIONNALISEES PAR CO-CONDENSATION DES GROUPEMENTS METHYLE PAR REMPLACEMENT DE TEOS AVEC LE METEOS AVEC DES TAUX DE (A) 5 % ET (B) 20 % 135

FIGURE III.72 : ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE DES NANOPARTICULES FONCTIONNALISEES PAR CO-CONDENSATION DES GROUPEMENTS METHYLE PAR REMPLACEMENT DE TEOS AVEC LE METEOS AVEC DES TAUX DE SUBSTITUTION ALLANT DE 0 % A 20% 136

FIGURE III.73 : CARACTERISATION PAR DRX DES NANOPARTICULES FONCTIONNALISEES PAR CO-CONDENSATION DE METEOS AVEC LE TEOS AVEC DIFFERENTS TAUX DE SUBSTITUTION DES TEOS PAR DES METEOS (0 % A 20 %) 138

FIGURE III.74 : (A) SUIVI DE L'EXPOSITION A 20 PPM_V TOLUENE A 267 NM EN AIR SEC ET (B) SPECTRES DU TOLUENE SUR DES FILMS SIO_2-NANO (3 DEPOTS) MODIFIES PAR CO-CONDENSATION DE METEOS AVEC LE TEOS AVEC DIFFERENTS TAUX DE SUBSTITUTION DU TEOS PAR LE METEOS ALLANT DE 0 % A 20% 138

FIGURE III.75 : (A) LE PRINCIPE DE LA FONCTIONNALISATION DES SURFACES HYDROXYLEES AVEC LE HMDS [117] AINSI QUE (B) LE MONTAGE EXPERIMENTAL UTILISE LORS DE LA FONCTIONNALISATION DE LA SURFACE DU FILM SIO_2-NANO (3 DEPOTS) 140

FIGURE III.76 : DETECTION DE 20 PPM_V DE TOLUENE AVEC LE MATERIAU POREUX AVANT (I) ET APRES (II) SA FONCTIONNALISATION PAR GREFFAGE DE GROUPEMENTS METHYLE (ABSORBANCE SUIVIE EST 267 NM) 141

FIGURE III.77 : CARACTERISATION PAR MET DU FILM MESOPOREUX SIO_2-F127 144

FIGURE III.78 : MESURE DE LA TRANSMITTANCE DE 4 FILMS SIO_2-F127 ISSUS DE 4 SYNTHESES DIFFERENTES 145

FIGURE III.79 : (A) CYCLES D'EXPOSITION A 20 PPM_V DE TOLUENE AVEC UN FILM SIO_2-F127 SOUS AIR SEC - (B) SPECTRE D'ABSORPTION MESURE EN PRESENCE DE 20 PPM_V DE TOLUENE AVEC UN FILM SIO_2-F127 (%H_R=5 %) 146

FIGURE III.80 : EVALUATION DE LA REPRODUCTIBILITE DES FILMS SIO_2-F127 ISSUS DE SOL DIFFERENTS : ABSORBANCES MOYENNES A 267 NM LORS DE LA PHASE L'EXPOSITION DES DIFFERENTS FILMS A 20 PPM_V DE TOLUENE EN AIR SEC 147

FIGURE III.81 : (A) COMPARAISON DE LA REPONSE A 20 PPM_V DE TOLUENE MESUREE A LA LONGUEUR D'ONDE 267 NM AVEC UN FILM SIO_2-F127 EN AIR SEC ET EN PRESENCE D'HUMIDITE AMBIANTE - (B) SPECTRE D'ABSORPTION MESURES EN PRESENCE DE 20 PPM_V DE TOLUENE EN AIR SEC PUIS EN PRESENCE D'HUMIDITE AMBIANTE 148

FIGURE III.82 : EFFET DU GREFFAGE DES GROUPEMENTS METHYLE SUR LA SURFACE DU FILM SIO_2-F127 SUR LA REPONSE DU CAPTEUR A 20 PPM_V DE TOLUENE EN AIR SEC 149

FIGURE III.83 : COMPARAISON DES SPECTRES DU TOLUENE ENREGISTRES LORS DE LA PHASE DE L'EXPOSITION AVEC UN FILM SiO_2-F127 (20PPM_V DE TOLUENE SOUS AIR SEC) ENTRE LE (I) JOUR DE LA PREPARATION ET (II) UN MOIS PLUS TARD 150
FIGURE III.84 : CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DU FILM SIO2-CTAB 153
FIGURE III.85 : CLICHE DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE PAR ILLUMINATION PARALLELE DU FILM SiO_2-CTAB 153
FIGURE III.86 : COMPARAISON DES PROFILS DES TRANSMITTANCES DES FILMS (I) SiO_2-CTAB, (II) SiO_2-F127, (III) SIO2-NANO (3 DEPOTS) ET (IV) D'UNE PLAQUE DE QUARTZ NON REVETUE 154
FIGURE III.87 : VARIATIONS DE L'ABSORBANCE SUITE A TROIS EXPOSITIONS SUCCESSIVES A 20 PPM_V DE TOLUENE A 267 NM AVEC UN FILM SiO_2-CTAB 155
FIGURE III.88 : TEST DE REPRODUCTIBILITE EFFECTUE AVEC 4 FILMS SiO_2-CTAB : ABSORBANCES A Λ=267 NM, 20 PPM_V DE TOLUENE DETECTE EN AIR SEC 156
FIGURE III.89 : DETECTION DE 20 PPM_V DE TOLUENE AVEC UN FILM SiO_2-CTAB (A) CYCLES D'ADSORPTION-DESORPTION (B) SPECTRES D'ABSORPTION MESURES EN PRESENCE DE 20 PPM_V DE TOLUENE DURANT UNE PHASE D'EXPOSITION EN (I) AIR SEC ET (II) EN HUMIDITE AMBIANTE 157
FIGURE III.90 : SPECTRES MESURES AVEC UN FILM SiO_2-CTAB EXPOSE A 20 PPM_V DE TOLUENE, ENTRE SA PREMIERE UTILISATION ET APRES 45 JOURS 158
FIGURE IV.91 : SCHEMATISATION DE LA COLONNE D'ASSECHEMENT D'AIR 163
FIGURE IV.92 : STRUCTURE NAFION ® [166] 164
FIGURE IV.93 : ASSECHEMENT D'AIR PAR LA MEMBRANE DE NAFION® 165
FIGURE IV.94 : INTRODUCTION DU SECHEUR DANS LE BANC D'ESSAI EXPERIMENTAL 166
FIGURE IV.95 : (A) DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR TESTER LE SECHEUR - (B) PHOTOGRAPHIES DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL 167
FIGURE IV.96 : HUMIDITE DANS L'ENCEINTE EN FONCTION DU TEMPS. LES DEBITS DE BALAYAGE DU SECHEUR SONT 5 ET 20 $L.MIN^{-1}$. LE DEBIT DE PRELEVEMENT EST DE 0.3 $L.MIN^{-1}$. 168
FIGURE IV.97 : EVOLUTION DE L'HYGROMETRIE RELATIVE DANS DEUX ENCEINTES ((I) 5.8 LITRES ET (II) 42.5 LITRES) EN UTILISANT LA COLONNE D'ASSECHEMENT D'AIR AVEC UN DEBIT DE PRELEVEMENT DE 0.3 $L.MIN^{-1}$ ET UN DEBIT DE BALAYAGE DU SECHEUR DE 5 $L.MIN^{-1}$ 170
FIGURE IV.98 : COMPARAISON DE LA CINETIQUE D'ASSECHEMENT D'AIR DE L'ENCEINTE DE 5.8 LITRES AVEC DEUX SOURCES D'AIR SEC : (I) SOURCE EXTERNE PROVENANT DU RESEAU ET AIR SEC PROVENANT DE LA (II) SORTIE DU SECHEUR 171
FIGURE IV.99 : CONFIGURATIONS DE TEST DU SECHEUR (A) SYSTEME SANS SECHEUR (B) EN PRESENCE DU SECHEUR SANS BALAYAGE DE LA COLONNE ET (C) SECHEUR EN FONCTIONNEMENT 173
FIGURE IV.100 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU TOLUENE EN FONCTION DU TEMPS 175
FIGURE IV.101 : SUIVI DE LA CONCENTRATION DE LA BUTANONE DANS L'ENCEINTE DE 42.5 L EN FONCTION DU TEMPS EN ABSENCE ET EN PRESENCE DU SECHEUR 177
FIGURE IV.102 : DIFFERENTS SYSTEMES D'ASSECHEMENT EVALUES : (A) EN COLONNE RIGIDE, -B) EN GAINE ET (C) EN BOITE) 179
FIGURE IV.103 : CINETIQUES D'ASSECHEMENT D'AIR DANS L'ENCEINTE DE 5.8 LITRES AVEC LE SECHEUR (A) EN COLONNE, (B) EN GAINE ET (C) EN BOITE 179
FIGURE IV.104 : DETECTION DE 20 PPM_V DE TOLUENE AVEC UN FILM SIO2-CTAB (A) CINETIQUE D'ADSORPTION-DESORPTION (B) SPECTRE D'ABSORPTION 182

FIGURE IV.105 : (A) CYCLES D'ADSORPTION-DESORPTION ET (B) SPECTRE D'ABSORPTION MESURE EN PRESENCE DE 60 PPM_V DE BENZENE ; (C) CYCLES D'ADSORPTION-DESORPTION ET (D) SPECTRE D'ABSORPTION MESURES EN PRESENCE DE 20 PPM_V DE P-XYLENE SUR UN FILM DE SIO_2-CTAB. 40 % D'HUMIDITE INITIALE ET SECHEUR D'AIR EN COLONNE 183
FIGURE IV.106 : EFFET DE L'INTRODUCTION DU SECHEUR D'AIR SUR L'ADSORPTION DU TOLUENE AVEC LE FILM SIO_2-NANO (3 DEPOTS) (A) ABSORBANCE A 267 NM MESUREE EN FONCTION DU TEMPS (B) SPECTRES D'ABSORPTION DANS TROIS CONDITIONS DIFFERENTES. 184
FIGURE IV.107 : CYCLES D'ADSORPTION-DESORPTION (A,C,E) ET SPECTRES D'ABSORPTION (B,D,F) DES INTERFERENTS POLAIRES (BUTANONE, ACETONE ET ETHANOL) MESURES AVEC UN FILM SIO_2-CTAB EN PRESENCE DE 20 PPM_V DE TOLUENE ET 40 PPM_V D'INTERFERENTS 186
FIGURE IV.108 : CYCLES D'ADSORPTION-DESORPTION (A,C,E) - REPONSE DU CAPTEUR SNO_2 PLACE EN AMONT (B,D,F); 40 PPM_V D'INTERFERENTS POLAIRES AVEC UN FILM SIO2-CTAB 188
FIGURE IV.109 : (A) CYCLES D'ADSORPTION-DESORPTION - (B) REPONSE DU CAPTEUR SNO_2 189
FIGURE IV.110 : (A) SUIVI CINETIQUE DE L'ADSORPTION DU TOLUENE SEUL OU EN PRESENCE DES DIFFERENTS INTERFERENTS A 267 NM EN UTILISANT LE SECHEUR D'AIR (B) SPECTRE ENREGISTRE POUR LE TOLUENE SEUL OU LE MELANGE TOLUENE+INTERFERENT DANS LES MEME CONDITIONS 190
FIGURE IV.111 : ABSORBANCES MOYENNES A 267 NM POUR 20PPM_V DE TOLUENE AVEC 8 FILMS SIO_2-CTAB 192
FIGURE IV.112 : CYCLE D'ADSORPTION-DESORPTION (A) DU TOLUENE (267NM), (C) DU BENZENE (252NM) ET (E) DU P-XYLENE (274NM). SPECTRES D'ABSORPTION MESURES EN PRESENCE DE (B) TOLUENE, (D) BENZENE ET (F) P-XYLENE. CELLULE MONOPLAQUE 194
FIGURE IV.113 : COURBES D'ETALONNAGE DES BTPX OBTENUES AVEC LA CELLULE (FILM SIO_2-CTAB A HYGROMETRIE INITIALE AMBIANTE ET AVEC LE SECHEUR EN COLONNE), LES LONGUEURS D'ONDE UTILISEES SONT 252 NM POUR LE BENZENE, 267 NM POUR LE TOLUENE ET 274 POUR LE P-XYLENE 196
FIGURE IV.114: PLANS DE LA CELLULE DE MESURE MULTI-PLAQUES AVEC UNE (A) VUE 2D - (B) ET 3D 197
FIGURE IV. 115: TRANSMITTANCE A TRAVERS 5 FILMS SIO2-CTAB PLACES DANS LA CELLULE MULTI-PLAQUES 198
FIGURE IV.116 : ABSORBANCES MESUREES AVEC LA CELLULE MULTI-PLAQUES EN PRESENCE DE (A) TOLUENE (267NM), (C) BENZENE (252NM) ET (E) P-XYLENE (274NM); SPECTRES D'ABSORPTION MESURES PENDANT LA PHASE D'EXPOSITION AUX DIFFERENTES CONCENTRATIONS TESTEES DE (B) TOLUENE, (D) BENZENE ET (F) P-XYLENE. 199
FIGURE IV.117 : COURBES D'ETALONNAGE DES BTPX OBTENUES AVEC LA CELLULE MULTI-PLAQUES COMPRENANT 5 PLAQUES REVETUES PAR DES FILMS SIO_2-CTAB A DES CONDITIONS D'HYGROMETRIE AMBIANTE ET EN UTILISANT LE SECHEUR EN COLONNE COMPAREES A CELLES OBTENUS AVEC LA CELLULE MONOPLAQUE 200
FIGURE IV.118 : (A) SUIVI CINETIQUE DE L'ADSORPTION DU BENZENE A LA LONGUEUR D'ONDE 190 NM ET (B) SPECTRES DU BENZENE A DES CONCENTRATIONS INFERIEURES A 10 PPM_V ADSORBE SUR 5 PLAQUES REVETUE DE FILMS SIO_2-CTAB 201

Liste des tableaux

TABLEAU 1 : EVOLUTION DES VLEP DES BTX A LONG ET A COURT TERME DEPUIS DEUX DECENNIES 24

TABLEAU 2 : PRINCIPALES UTILISATIONS DES BTX ET LES SECTEURS D'ACTIVITES CORRESPONDANTS [7] 25

TABLEAU I.3 : COMPARAISON DES DIFFERENTS MODES D'ECHANTILLONNAGES UTILISES POUR PRELEVER LES COV DANS LES LIEUX DE TRAVAIL [10,24–27] 35

TABLEAU I.4 : RESUME DES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS CAPTEURS POUR LA DETECTION EN CONTINUE DEVELOPPES LES DEUX DERNIERES DECENNIES 49

TABLEAU II.5 : CARACTERISTIQUES TECHNIQUES FOURNIES PAR LE CONSTRUCTEUR DU SPECTROMETRE UTILISE 68

TABLEAU II.6: PRINCIPALES CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DES SOURCES UV UTILISEES POUR IRRADIER LE MATERIAU ADSORBANT. 69

TABLEAU II.7 : GAZ DETECTE PAR LE PID EN FONCTION DE LA PUISSANCE DE LAMPE UTILISEE 75

TABLEAU II.8 : CONCENTRATIONS GENEREES ET CONDITIONS OPERATOIRES LORS DE L'ETALONNAGE DU PID 77

TABLEAU II.9 : LONGUEURS D'ONDES CHOISIES POUR LA DETECTION DES POLLUANTS SUR LE MATERIAU ADSORBANT 88

TABLEAU III.10 : AIRES SPECIFIQUES DES DIFFERENTS MONOLITHES OBTENUS 97

TABLEAU III.11 : CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS MONOLITHES ET ΔDO CONSECUTIF A L'EXPOSITION A 50 ppm_v DE TOLUENE EN AIR AMBIANT : LES DETAILS DES SYNTHESES SONT DISPONIBLES DANS L'ANNEXE EXPERIMENTALE (ANNEXE 3) 100

TABLEAU III.12: MELANGE REACTIONNEL POUR LA SYNTHESE DES NANOPARTICULES DECRIT PAR MÖLLER ET AL. [148] 101

TABLEAU III.13 : CONSTANTES DE FREUNDLICH POUR LES ISOTHERMES D'ADSORPTION DES BTPX SUR LE FILM SiO_2-NANO (3 DEPOTS) 117

TABLEAU III.14 : CONCENTRATIONS ET LONGUEURS D'ONDE DES BTPX UTILISEES LORS DE L'EVALUATION DE LA REPRODUCTIBILITE DES FILMS SiO_2-NANO (3 DEPOTS) 119

TABLEAU III.15: CARACTERISATIONS PAR ADSORPTION D'AZOTE DES NANOPARTICULES ISSUES DES 3 SYNTHESES UTILISEES POUR L'EVALUATION DE LA REPRODUCTIBILITE DES FILMS SiO_2-NANO (3 DEPOTS) 120

TABLEAU III.16 : RESULTATS MOYENS DE FILMS ISSUS DE 3 SYNTHESES DE NANOPARTICULES DIFFERENTES 123

TABLEAU III.17 : MELANGE REACTIONNEL POUR LA FONCTIONNALISATION DES NANOPARTICULES AVEC DES GROUPEMENTS METHYLE PAR CO-CONDENSATION DU METEOS AVEC LE TEOS 134

TABLEAU III.18 : VALEURS DE L'AIRE SPECIFIQUE, VOLUME POREUX ET DIAMETRE DES PORES DES NANOPARTICULES FONCTIONNALISEES PAR CO-CONDENSATION DES GROUPEMENTS METHYLE PAR REMPLACEMENT DE TEOS AVEC LE METEOS AVEC DES TAUX DE SUBSTITUTION ALLANT DE 0 % A 20 % 137

TABLEAU IV.19: PARAMETRES CINETIQUES D'ASSECHEMENT DE L'ENCEINTE DE 5.8 L (EQUATION IV.1) 169

TABLEAU IV.20 : PARAMETRES CINETIQUES D'ASSECHEMENT DE L'ENCEINTE 5.8 L 172

TABLEAU IV.21: EFFET DE L'AJOUT DE LA COLONNE D'ASSECHEMENT SUR LA CONSERVATION DES BTX 175

TABLEAU IV.22 : TAUX DE PERTE HORAIRE DES DIFFERENTS INTERFERENTS 177

TABLEAU IV.23 : CARACTERISTIQUES DU MINI SECHEUR 178

TABLEAU IV.24 : LIMITES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION EMPIRIQUES DES BTPX AVEC LA CELLULE DE MESURE MONOPLAQUE ET LE FILM SiO_2-CTAB 196

TABLEAU IV.25: LIMITES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION EMPIRIQUES DES BTPX AVEC LA CELLULE DE MESURE MULTI-PLAQUES ET 5 FILMS SiO_2-CTAB..... 200

Glossaire

BTX : Mélange de benzène, de toluène, et des trois isomères du xylène, qui sont tous des hydrocarbures aromatiques

COV : La famille des composés organiques volatils regroupe plusieurs milliers de composés (hydrocarbures, solvants, ...) aux caractéristiques très variables. Ils ont un impact direct sur la santé (certains sont toxiques voire cancérigènes). Ce sont des gaz et des vapeurs qui contiennent du carbone, comme les vapeurs d'essence et des solvants

CPG : La chromatographie en phase gazeuse est une technique analytique séparative qui a pour but de séparer les molécules d'un mélange complexe.

Macropore : Diamètre du pore supérieur à 50 nm

Mésopore : Diamètre du pore compris entre 2 et 50 nm

Micropore : Diamètre du pore inférieur à 2 nm

PID : Le détecteur par photo-ionisation est un capteur de gaz permettant la mesure des concentrations des gaz dans la gamme ppb_v-ppm_v

ppb_v : Concentration en partie par milliard volumique

ppm_v : Concentration en partie par million volumique

SAW : Capteur à onde acoustique

Sol- gel : Le procédé sol-gel est une méthode de préparation des verres et des céramiques en phase liquide et à basse températures.

VLEP : Les valeurs limites d'exposition professionnelle sont des concentrations d'agents chimiques dans l'atmosphère des lieux de travail. Elles peuvent être réglementaires contraignantes, donc soumises à une obligation réglementaire de non-dépassement, ou bien réglementaires indicatives et constituent des objectifs de prévention et d'aide à l'évaluation des risques.

Introduction générale

Contexte et objectifs de la thèse

Entre 2.5 et 5 millions de salariés seraient exposés à des agents cancérigènes sur leurs lieux de travail et, chaque année, entre 11000 et 24000 cas de cancer d'origine professionnelle sont déclarés en France [1]. Les risques cancérogènes pourraient en grande partie être prévenus sur les lieux de travail par une élimination des substances dangereuses et par une anticipation des risques par adaptation des moyens de protection collective et individuelle [2].

Les molécules benzène, toluène, p-, m- et o- xylène (BTX) appartiennent à une catégorie bien particulière des composés organiques volatils en raison de leur dangerosité pour l'environnement et la santé humaine. Ils sont impliqués dans des procédés de fabrication et peuvent se retrouver dans des atmosphères professionnelles. Leurs suivis dans les lieux de travail s'effectuent actuellement par un piégeage sur un support adsorbant suivi d'une analyse en laboratoire. Cette méthode, bien que sensible et répétable, ne donne pas accès à un suivi en temps réel des concentrations en BTX ni aux éventuels pics d'exposition et ne permet donc pas d'agir rapidement pour protéger au mieux les travailleurs. Cette thèse avait pour objectif de développer un outil de détection en temps réel des BTX qui pourrait être utilisé sur les lieux présentant un risque pour les travailleurs.

Historique et toxicité des BTX

Le boom industriel du 20ème siècle s'est accompagné d'une utilisation accrue des BTX dans les procédés de fabrication. Utilisés comme intermédiaires de synthèse et solvants dans plusieurs secteurs d'activités, les concentrations des BTX pouvaient excéder les 1000 ppm_v dans certain cas. Cette utilisation excessive des BTX (et en particulier celle du benzène), s'est accompagnée de l'apparition des cas de maladies professionnelles (cancer, anémie, asthme, etc.).

Depuis le rapport de Santessen datant de 1897, qui a observé une anémie chez les jeunes femmes travaillant dans des usines de fabrication de pneus de vélo en Suède, ainsi qu'un autre rapport datant de la même année, qui a décrit un cas d'hémorragie chez un jeune homme engagé dans une opération de nettoyage à sec en France, le benzène a été reconnu comme étant un poison de la moelle osseuse [3]. Le nombre de rapports semblables à ces derniers, reportant le développement des maladies de la moelle osseuse liées au benzène chez les travailleurs, a littéralement explosé pendant la première moitié du 20ème siècle. En effet, la production de benzène a été grandement stimulée par la demande en toluène dans la fabrication des explosifs au cours de la première guerre mondiale. L'emploi du benzène dans l'industrie s'est étendu à d'autres domaines tels que : solvant dans l'industrie du cuir artificiel, des produits en caoutchouc, dans la fabrication de la colle, des chapeaux, la peinture, les adhésifs, les revêtements, le nettoyage à sec, l'industrie automobile, en tant que molécule de base dans la synthèse organique, des produits pétroliers et dans les mélanges de carburants. Cette croissance des utilisations industrielles du benzène a été accompagnée d'une augmentation considérable du nombre de cas signalés d'anémie, généralement appelée «empoisonnement du benzène» [3]. Certaines personnes ont été diagnostiquées avec un empoisonnement du benzène quelques semaines après leurs embauches, quelques décès de salariés ont été constatés après quelques mois d'activité. Dans les années 1990, la recherche en toxicologie a démontré la cancérogénicité du benzène dans le cas d'essais de laboratoire sur des animaux et son utilisation fut alors interdite en tant que solvant.

L'interdiction du benzène a conduit les industriels à recourir au toluène pour le remplacer. L'essence contient 5 % à 7 % en poids de toluène, ce qui en fait le polluant atmosphérique le plus commun dans les pays industrialisés. Suite à cette utilisation

croissante du toluène (en industrie ou dans des utilisations domestiques), des premières études pointant la nocivité de celui-ci pour la santé n'ont pas tardé à être publiées [4,5]. En effet, le toluène est susceptible de causer un certain nombre de pathologies lors d'une exposition aigüe ou chronique telles qu'une dépression du système nerveux central, des troubles digestifs, une irritation de la peau et des yeux, une altération de l'audition et de la vision des couleurs, des atteintes hépatiques et rénales. Une augmentation du nombre de fausses-couches et une foetotoxicité ont été décrites dans la littérature [4–6].

Évolution de la réglementation des BTX

Actuellement, la vente et l'utilisation des BTX sont réglementées. En effet, les produits de synthèse contenant plus de 0.1 % massique en benzène, exception faite pour les carburants où ce pourcentage peut atteindre 1 %, sont interdits à la vente. Une directive européenne 98/24/CE, datant du 7 avril 1998, relative à la protection des travailleurs exposés à des agents chimiques, a fixé des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) indicatives pour plusieurs composés chimiques et en particulier des VLEP réglementaires et contraignantes pour les composés les plus toxiques (BTX y compris). Au niveau réglementaire, la période de référence est soit de 8 heures (VLEP long terme), soit de 15 minutes (VLCT-15 min). A la vue de leurs toxicités élevées et avérées, les BTX appartiennent à une catégorie particulière des polluants chimiques. Ils sont considérés dangereux au sens de l'article R231-51 du code de travail et leurs concentrations dans les atmosphères des lieux de travail ne doit en aucun cas dépasser les valeurs de VLEP réglementaires et contraignantes fixées par la législation. Ces valeurs sont en constante évolution avec une politique de tolérance dégressive de la présence de ces derniers sur les lieux de travail. En effet, les valeurs des VLEP (sur 8 heures) ont été divisées par 5 depuis la directive CE du 27 juin 1997. L'évolution des VLEP sur 8 heures et 15 minutes sur les deux dernières décennies sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Evolution des VLEP des BTX à long et à court terme depuis deux décennies

Polluant	VLEP-8 h (ppm_v)				VLCT-15 min (ppm_v)			
	Avant 1997 (1)	1997- 2000 (2)	2000-2010	**Après 2012 (3)**	Avant 1999	1997-2000	Avant 2010	Après 2012
Benzène	100 puis 10 puis 5	1	1	**1**	--	--	--	--
Toluène	100	100	50	**20**	150	150	100	100
Xylènes	100	100	50	**50**	150	150	100	100

(1) Avant la directive du CE 27 juin 1997
(2) Mises en application de la directive CE du 27 juin 1997
(3) Mise en application du décret n°2012-746
ppm_v = partie par million volumique

La diminution de ces VLEP démontre clairement une politique visant une forte limitation des BTX dans les atmosphères des lieux de travail. Les valeurs présentées ci-dessus sont susceptibles d'être revues à la baisse dans le cadre d'un projet en cours d'étude qui proposerait une réduction de la VLEP (8 h) du benzène à 0.1 ppm_v. Les entreprises où les BTX peuvent être impliqués dans des procédés de fabrication ou pouvant se présenter dans le produit final, sont tenues désormais par la loi d'effectuer des mesures annuelles d'exposition aux BTX, par un organisme accrédité (articles R. 4412-27 et R. 4412-76 du code de travail).

Secteurs d'exposition au BTX

Selon l'inventaire des émissions que l'association de surveillance de la qualité de l'air sur l'ensemble de la région Ile-de-France (AIRPARIF) a effectué, les activités humaines les plus émissives en BTX sont [7]:

- Le trafic routier (incluant les émissions des BTX par évaporation au sein des stations-services) ainsi que les autres moyens de transports (ferroviaire, fluvial, maritime, aérien)
- Les industries en général (centrales thermiques, chauffage urbain, procédés de production, etc.)
- Le secteur résidentiel, tertiaire et artisanal (combustion liée au chauffage, utilisation de solvants dans les secteurs domestiques et de service)

L'exposition des salariés aux hydrocarbures aromatiques, dans le cadre de leur activité professionnelle, peut provoquer des maladies reconnues et indemnisées par le régime général d'assurance maladie. Le tableau 2 présente une vue globale, par polluant, des secteurs d'activité où les salariés peuvent être exposés aux BTX (liste non exhaustive).

Tableau 2 : Principales utilisations des BTX et les secteurs d'activités correspondants [7]

Polluant	Utilisation principale	Secteurs d'activités
Benzène	- Intermédiaire de synthèse - Agent d'extraction dans l'industrie des parfums - Constituants des carburants	- L'industrie pétrolière, chimique et pétrochimique - Laboratoires (différents secteurs) - Filiales du transport, la distribution et l'utilisation des carburants automobiles
Toluène	- Intermédiaire de synthèse - Solvant pour peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles et cires - Solvant d'extraction dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique -Additif de carburants	- Pétrochimie - Bois et ameublement - Imprimerie - Laboratoires (différents secteurs) - Agroalimentaire - Construction et réparation mécanique - Santé - Pressing et nettoyage à sec - Industrie du papier - Nettoyage Métallurgie - Matériaux souples - Maintenance mécanique - Logistique et manutention - Chimie - Traitement de surface - BTP
Xylènes	- Fabrication de peintures, vernis, colles et encres d'imprimerie - Préparation d'insecticides et de matières colorantes - Industrie du caoutchouc - Industrie des produits pharmaceutiques	

Problématique de la détection en temps réel des BTX et objectifs de la thèse

En 2005, la consommation française de solvants aromatiques se situait aux alentours de 79 000 tonnes par an, soit 14.4 % de la consommation totale des solvants. Plus de 1 % des salariés ont été exposés aux BTX [8]. La détection sélective des BTX dans l'atmosphère des lieux de travail est actuellement réalisée par la mise en œuvre de méthodes conventionnelles, à savoir adsorption sur support (charbon actif en général) puis analyse a posteriori en laboratoire (désorption et analyse chromatographique en aval). Ces méthodes permettent des analyses sensibles et répétables mais nécessitent du personnel qualifié et donnent des moyennes sur de longues périodes. Elles ne permettent donc pas de révéler d'éventuels pics d'exposition.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude, c'est-à-dire le développement d'un détecteur transportable qui ne nécessite pas d'intervention externe et qui donne des valeurs d'exposition aux BTX en temps réel c'est-à-dire un point de mesure toutes les 5 minutes au minimum. La sensibilité souhaitée du détecteur final est de l'ordre des VLEP actuelles à savoir 1 ppm_v (soit 3.25 $mg.m^{-3}$ d'air) pour le benzène, 20 ppm_v (soit 76.8 $mg.m^{-3}$ d'air) pour le toluène et 50 ppm_v (soit 221 $mg.m^{-3}$ d'air) pour les xylènes. Tout d'abord, la transparence optique aux UV de ces matériaux devra être suffisamment élevée dans la zone spectrale 185-400 nm pour permettre un rapport signal/bruit élevé. Ensuite, le capteur devra être sélectif aux BTX dont la détection ne devra pas être impactée par la présence d'humidité ou d'autres COV dans la fraction d'air échantillonnée. Enfin, afin d'avoir des mesures comparables et fiables, la reproductibilité du signal devra être vérifiée. Les matériaux devront être également stables dans le temps afin de pouvoir les utiliser sur une longue période sans altération ni dégradation du signal détecté.

Ce manuscrit est organisé en 4 grandes parties. La première partie présente une veille bibliographique sur les méthodes conventionnelles de détection et quantification des BTX ainsi que des COV sur les lieux de travail. L'état de l'art des méthodes de détection *in situ* y est également présenté. La deuxième partie expose l'instrumentation, les méthodes utilisées lors de ce travail ainsi que les différentes optimisations apportées au banc expérimental durant la réalisation de l'étude. La troisième partie concerne le développement du matériau silicaté adsorbant. Trois approches sont présentées : un matériau monolithique microporeux synthétisé par chimie sol-gel, un matériau en couche mince par assemblage de nanoparticules de silice mésoporeuses et enfin des films fins et continus mésoporeux. Les résultats de l'adsorption des BTX sur ses différents matériaux y sont présentés. La quatrième partie de ce manuscrit présente une proposition de configuration pour l'analyseur final (un prototype de laboratoire) avec une étude de l'influence de quelques conditions environnementales (humidité, présence d'interférents organiques majeurs) sur la réponse de celui-ci. Les limites de détection des matériaux sont alors discutées. Le manuscrit se termine par une conclusion générale et une proposition de perspectives pouvant permettre l'application de ce capteur à l'analyse des BTX sur sites professionnels.

Chapitre I

Etat de l'art en matière de quantification et détection des BTX

I.1. Méthodes de référence d'échantillonnage et d'analyse des COV

Depuis 2014, les entreprises sont obligées par la loi (article R. 4412-27 et R. 4412-76 du code du travail) d'effectuer des mesures annuelles d'exposition aux BTX par un organisme accrédité. Les méthodes d'échantillonnage des atmosphères des lieux de travail ainsi que les méthodes des analyses chromatographiques sont régies par des normes internationales et françaises telles que (liste non exhaustive et normes évolutives) :

- Norme NF ISO 16200-1 : Décembre 2001
- Norme ISO 16017-1 à 3 : Mai 2003
- Norme NF EN 13528 : Mai 2003
- Norme NF EN 14412 : Décembre 2004
- Norme ISO 16000-6 : 2011
- Norme NF EN 14662-3 : Décembre 2015

Plusieurs procédures pour l'analyse des COV sont possibles telle que la pré-concentration sur des adsorbants solides en prélèvement passif par diffusion sur un support ou en prélèvement actif par pompage de l'atmosphère échantillonnée à travers

les adsorbants. Les atmosphères à analyser peuvent être aussi directement collectées dans des récipients étanches (canister ou sac souple). Les échantillons ainsi collectés sont alors analysés *a posteriori* par chromatographie en phase gazeuse. Les sections suivantes présenteront un aperçu des différentes procédures utilisées pour l'échantillonnage et les analyses des atmosphères des lieux de travail.

I.1.1. Méthodes d'échantillonnage des COV dans la fraction d'air à analyser par préconcentration sur un support

L'étape d'échantillonnage joue un rôle crucial dans le processus d'analyse car elle détermine la représentativité de l'échantillon. Le choix de la technique de collecte de l'échantillon détermine le type d'information analytique fourni à l'issue de l'échantillonnage. L'analyse des BTX présents dans les atmosphères des lieux de travail peut s'effectuer par plusieurs modes comme l'analyse de la fraction d'air collectée (dans des canisters ou dans des sacs de prélèvement) ou encore la préconcentration des composés organiques volatils (COV) présents sur un support adsorbant. Cette dernière méthode est largement utilisée aussi bien pour la mesure réglementaire du benzène que pour la réalisation des campagnes de mesures simultanées.

I.1.1.1. Echantillonnage passif

Les débuts de l'échantillonnage passif de la fraction d'air remontent à 1873, lorsque l'analyste suisse Schönbein a utilisé des méthodes passives pour analyser la présence d'ozone dans l'atmosphère [9]. Les premiers préleveurs passifs commerciaux n'ont été cependant fabriqués qu'en 1973 [10] et ont été initialement conçus pour mesurer les concentrations à des niveaux du ppm_v sur une période de huit heures dans une atmosphère de lieu de travail [10–12]. Ce système est défini comme étant un dispositif capable de prélever des échantillons de gaz ou de vapeurs de polluants présents dans l'atmosphère à une vitesse contrôlée par un procédé physique telle que la diffusion à travers une couche de matériau adsorbant (charbon actif en général) ou la perméation à travers une membrane [11]. La diffusion à l'intérieur de l'échantillonneur des analytes du milieu environnant a lieu par un écoulement non forcé. Ce processus est conduit par la

différence de potentiel chimique entre l'adsorbant et l'extérieur de l'échantillonneur [10] (figure I.1).

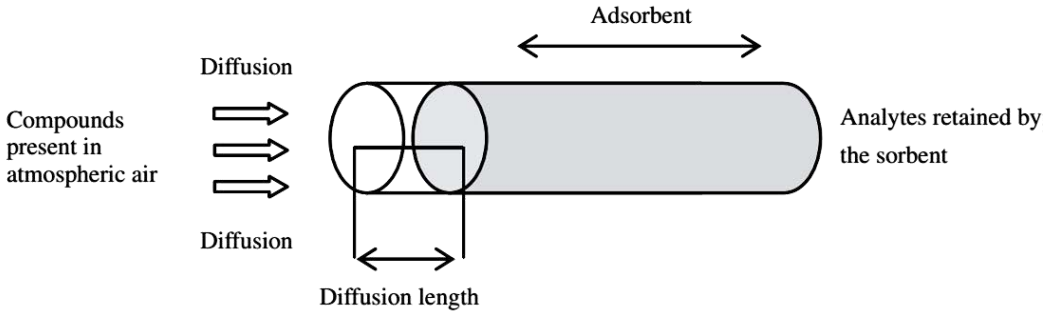

Figure I.1 : Diffusion des COV à travers un échantillonneur passif [10]

Les préleveurs passifs classiques se répartissent en deux catégories principales de géométries différentes : en tube ou en badge. Ceux du type tube sont caractérisés par leur taux d'échantillonnage relativement faible en raison d'une voie de diffusion axiale longue par rapport à une surface de section faible alors que les préleveurs de type badge ont généralement des taux d'adsorption plus élevés grâce à la combinaison d'une longueur de diffusion plus courte et d'une épaisseur du lit adsorbant plus mince. Ce mode d'échantillonnage est fréquemment utilisé dans les domaines de l'hygiène au travail et de la surveillance de l'air ambiant afin de déterminer les concentrations moyennes des COV pondérées dans le temps [13]. Il offre l'avantage, dans certains cas, d'être plus pratique et plus économique qu'une série de mesures sur des temps courts. En effet, l'échantillonnage passif bénéficie d'une popularité considérable lors des campagnes de mesure puisqu'il n'y a pas besoin de pompe, les échantillonneurs (sous forme de badge en général) sont faciles à déployer et ont un coût réduit [12].

Le taux d'échantillonnage efficace ($\tau_{efficace}^{échantillonage}$) est égal au produit des coefficients de diffusion des composés ($C^{diffusion}$) et de la surface en coupe transversale de l'échantillonneur ($S^{échantillonnage}$), divisé par la longueur ($L^{diffusion}$) du trajet de diffusion (première loi de Fick, équation I.1) [14].

$$\tau_{efficace}^{échantillonage} = \frac{C^{diffusion} \times S^{échantillonnage}}{L^{diffusion}} \qquad \text{I.1}$$

La performance de ce mode d'échantillonnage a été validée dans de nombreuses études en laboratoires et sur le terrain [10–13,15–23]. Cependant, il présente plusieurs inconvénients. Premièrement, les échantillonneurs passifs ne peuvent pas utiliser des adsorbants à lits multiples dans une configuration en couches, limitant ainsi la gamme des COV qui peuvent être mesurés. Deuxièmement, le volume optimal d'air ne peut être obtenu pour une seule période d'échantillonnage nécessitant ainsi des durées de prélèvement importantes. Troisièmement, les taux d'échantillonnage varient selon la température, la pression, humidité et vitesse de l'air, ce qui nécessite une correction des valeurs obtenues.

I.1.1.2. Echantillonnage actif

Les échantillonneurs par prélèvement actif impliquent le passage d'un courant de gaz à travers un piège ou un tube contenant un (ou plusieurs) lit de matériau adsorbant. Contrairement aux méthodes de prélèvements passifs, les COV sont soumis à une convection dans un écoulement de gaz. L'écoulement du gaz à travers le lit d'adsorption est réalisé, en général, en utilisant une pompe calibrée [10]. Plusieurs méthodes officielles ont été établies afin de normaliser ce mode d'échantillonnage tels que : EPA TO-17, ASTM D-6196-97, NIOSH 2549 et ISO 16017-1,2 [24]. Bien qu'aucune méthode d'échantillonnage unique ne convient à toutes les applications de surveillance de l'air, les tubes remplis de matériau adsorbant fournissent, peut-être, l'option la plus polyvalente.

Les tubes sont fabriqués, en général, en acier inoxydable afin de pouvoir désorber thermiquement les COV contenus dans le matériau adsorbant en amont d'une analyse chromatographique. Les tubes sont réutilisables au moins une centaine de fois. Les dimensions des tubes ont été également définies (89 mm de long et 6.4 mm de diamètre). La plupart des systèmes commerciaux de désorption thermique sont compatibles avec les tubes de ces dimensions. La masse du matériau adsorbant est généralement comprise entre 100 et 600 mg. Un échantillonnage efficace est obtenu avec des débits compris entre 10 et 200 $ml.min^{-1}$. Les matériaux adsorbants fréquemment utilisés sont : le carbone, les polymères poreux et les noirs de carbone graphité activés. Le tube peut être rempli avec un maximum de 4 lits de matériaux adsorbants (figure I.2). Une combinaison de matériaux adsorbants peut être utilisée afin d'augmenter la gamme d'analytes retenus dans le tube [25].

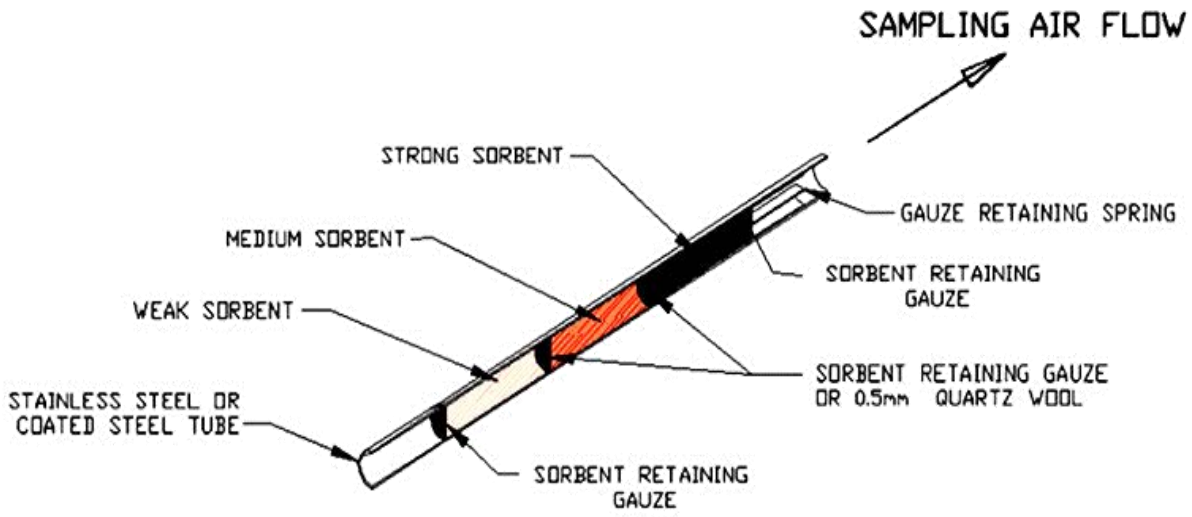

Figure I.2 : Tube pour des prélèvements actifs en configuration multi-adsorbants [25]

Le temps de prélèvement peut varier de quelques minutes à 24 h, et dépend du volume de gaz circulant à travers le matériau adsorbant et le degré d'enrichissement des analytes cibles nécessaires à l'étape finale de l'analyse (analyse chromatographique). Ce mode de prélèvement a l'avantage de pouvoir accéder à des temps d'analyse assez courts (comparé au mode de prélèvement passif) et peut donc convenir dans le cas de l'étude d'une évolution temporelle des concentrations des analytes. Néanmoins, ce mode de prélèvement présente quelques limitations telles que la nécessité d'utiliser des pompes, les interférences potentielles de l'humidité et l'influence de la température ainsi que la possibilité des pertes des analytes lors de l'étape de conditionnement.

I.1.2. Méthodes d'échantillonnage des COV par prélèvement d'un volume d'air

Le prélèvement d'échantillons d'air dans un récipient est le moyen le plus simple pour recueillir les COV contenus dans une fraction d'air à analyser. Les échantillons sont analysés la plupart des temps par chromatographie en phase gazeuse, par injection directe ou en rajoutant une étape de préconcentration. Ce mode de prélèvement est approprié pour les produits chimiques très volatils (tels que les hydrocarbures à deux

atomes de carbone) qui sont difficiles à conserver à température ambiante en utilisant des tubes adsorbants. Des méthodes standards telles que : US EPA TO-14, US EPA TO-15 et ASTM D-5466, sont développées afin de normaliser et unifier les protocoles lors de l'application de ce mode d'échantillonnage [26]. Les échantillons d'air peuvent être collectés dans un récipient sous vide par écoulement libre à pression atmosphérique ou à l'aide d'une pompe.

Cette technique présente un certain nombre d'avantages par rapport aux procédés de préconcentration sur un support adsorbant. En effet, ce mode de prélèvement ne nécessite pas d'étape de désorption thermique et préserve les analytes présents dans la fraction d'air prélevée (pas de phénomène de migration et de percée des COV). Il fournit également des reliquats pour une analyse répliquée [24]. Plusieurs types de récipients peuvent être utilisés par exemple : des seringues étanches, des ampoules en verre, des sacs ou des récipients en métal. Les sacs plastiques de prélèvement et les conteneurs en acier inoxydable (canisters) sont les plus largement utilisés dans l'analyse des atmosphères des lieux de travail. Cependant, ce mode de prélèvement présente un certain nombre de désavantages tels qu'un coût élevé des canisters ainsi que la nécessité d'une étape de nettoyage rigoureuse. Une instabilité des analytes est parfois observée. Dans les cas des sacs plastiques, des fuites des analytes peuvent se produire. Il faut noter également qu'une étape de préconcentration (par piège cryogénique ou par fibre SPME) est nécessaire dans la plupart des cas avant de procéder à l'étape de l'analyse chromatographique. La présence d'eau dans les échantillons d'air peut être contraignante pour la stabilité de certains analytes ou pour le mode d'analyse utilisé, une étape d'appauvrissement en eau doit être effectué dans certain cas avant l'analyse [24]. Le choix du mode de prélèvement est donc fortement lié à la nature de l'analyte cherché et à la gamme de concentration souhaitée. Il dépend également du type de la situation étudiée (suivi sur des durées d'exposition longues ou des prélèvements ponctuels etc.). Chaque mode de prélèvement présente un certain nombre d'avantages et d'inconvénients qui sont résumés dans le tableau I.3.

Les modes d'échantillonnage présentés dans cette section sont les modes les plus fréquemment utilisés lors des campagnes de mesures des atmosphères des lieux de travail. Il existe, néanmoins, d'autres modes d'échantillonnage qui n'ont pas été développés dans cette section et pouvant être utilisés tels que :

- La micro-extraction en phase solide (SPME) ;
- L'échantillonnage de l'espace de tête (headspace) ;
- Le prélèvement par chimisorption et dérivatisation sur un tube actif.

Une fois que le prélèvement de l'échantillon d'air est effectué avec le mode d'échantillonnage approprié, les différents COV présents dans la fraction d'air doivent être identifiés. La meilleure technologie pour l'identification et la quantification des composés individuels est la chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée avec la spectrométrie de masse (SM).

Tableau I.3 : Comparaison des différents modes d'échantillonnages utilisés pour prélever les COV dans les lieux de travail [10,24–27]

Technique de prélèvement	*Analytes cibles*	*Temps requis pour le prélèvement*	*Gammes d'utilisation*	*Avantages du mode de prélèvement*	*Inconvénients du mode de prélèvement*
Echantillonneurs passifs (badges et tubes)	BTX *Ethylbenzène* Trichloroéthylène 1,3,5- Triméthylbenzène Tétrachlorométhane, Trichloroéthane Formaldéhyde	1-4 semaines	≈100 ppb_v	- Dispositifs simples et petits - Facile à déployer lors des campagnes de mesure - Absence de pompes - Concentration pondérée dans le temps - Désorption thermique possible - Large gamme de dispositifs disponibles dans le commerce	- Ne convient pas pour le suivi à court terme de la concentration de l'analyte - Faible taux d'échantillonnage en - Efficacité influencée par la conception de l'échantillonneur - Les coefficients de diffusion des analytes doivent être déterminés - L'analyse automatisée n'est pas toujours possible - Sensible aux fluctuations de température et circulation de l'air
Echantillonneurs par prélèvement actif (pompage)	BTX *Ethylbenzène* Styrène, m -Dichlorobenzène	15 min - 24 h	[100 à 1000 ppb_v]	- Taux d'échantillonnage élevé - Possibilité de lits multiples d'adsorbants, permettant la préconcentration d'une large gamme de COV à différentes volatilités - Étalonnage facile en comparaison avec l'échantillonnage passif - Possibilité d'analyse automatisée	- Pompes d'échantillonnage et des débitmètres sont nécessaires - Perte d'analytes - Interférences de l'ozone et de l'humidité - Absorbant doit être conditionné - Inertie de certains adsorbants
Prélèvement direct de l'air (sacs en plastiques et canisters)	Composés aromatiques à 6 à 9 atomes de carbone	3-24 h	[1 à 200 ppb_v]	- Mise en œuvre simple - Pas de perte lors du conditionnement - Pas d'étape de désorption - Reliquat de l'échantillon conservé	- Le coût initial des canisters de - Un nettoyage soigneux du récipient est nécessaire - Instabilité de l'échantillon - Perte des analytes dans les sacs en plastique - Pré-concentration nécessaire avant l'analyse chromatographique

B : Benzène, T : Toluène, X : Xylène

I.1.3. Analyse chromatographique de la fraction d'air analysée

Avant de procéder à l'étape d'analyse des COV composant l'atmosphère prélevée, il est nécessaire de les extraire du support d'échantillonnage. Il existe deux méthodes principales pour l'extraction de ces COV et leur transfert vers le CPG-MS : l'extraction par solvant et la désorption thermique.

L'extraction par solvant est souvent utilisée pour le traitement des échantillonneurs passifs et elle est la meilleure technique pour les composés thermiquement instables. En outre, les échantillons peuvent être analysés de façon répétée, et aucun équipement coûteux n'est nécessaire. Toutefois, l'échantillon est dilué et donc, il peut être contaminé par le solvant. L'analyse des traces peut nécessiter l'évaporation du solvant, ce qui peut conduire à une perte des composés les plus volatils. Les analytes sont extraits de l'adsorbant avec un solvant ayant un point d'ébullition faible. L'acétonitrile est par exemple utilisé pour extraire les BTX adsorbés sur charbon actif avec un rendement de plus de 90 % [24].

La désorption thermique peut être utilisée avec des matériaux adsorbants qui ont été exposés à l'atmosphère échantillonnée, ou à la fraction d'air prélevée dans un récipient. Les COV sont concentrés et désorbés en une seule étape [27]. La désorption thermique a supplanté rapidement la méthode de l'extraction par solvant et s'est imposée comme la méthode de choix pour la surveillance de l'air. En effet, le protocole de l'extraction par solvant, impliquant une multitude d'étapes comme la concentration, la dilution et re-concentration, est difficile à mettre en œuvre dans la pratique et sujet à des erreurs. La désorption thermique est une méthode ne nécessitant pas de solvant et fonctionne parfaitement avec la séparation en CPG. La désorption thermique offre des limites de détection meilleures que celles obtenues avec l'extraction du solvant. En effet, l'échantillon peut être entièrement transféré vers la colonne chromatographique sans la présence d'un pic de solvant qui peut masquer parfois les pics des analytes. Cette méthode permet également d'éviter les pertes des analytes en minimisant la manipulation et les risques de contamination de l'échantillon dus aux solvants [24,27].

Lors de l'échantillonnage avec des tubes adsorbants, les COV peuvent être désorbés thermiquement directement dans le CPG. Cependant, ceci n'est pas un processus

rapide et peut élargir les pics des analytes ce qui pourrait réduire considérablement la résolution de l'analyse. Par conséquent, un procédé de désorption thermique en deux étapes est nécessaire. Les analytes sont désorbés puis re-collectés sur un lit d'adsorbant refroidi (piège froid). Ce piège secondaire est rapidement chauffé pour injecter les substances à analyser dans la colonne via un connecteur étroit. L'oxygène et l'eau sont purgés du tube avant la désorption, en utilisant un gaz vecteur sec à température ambiante (figure I.3).

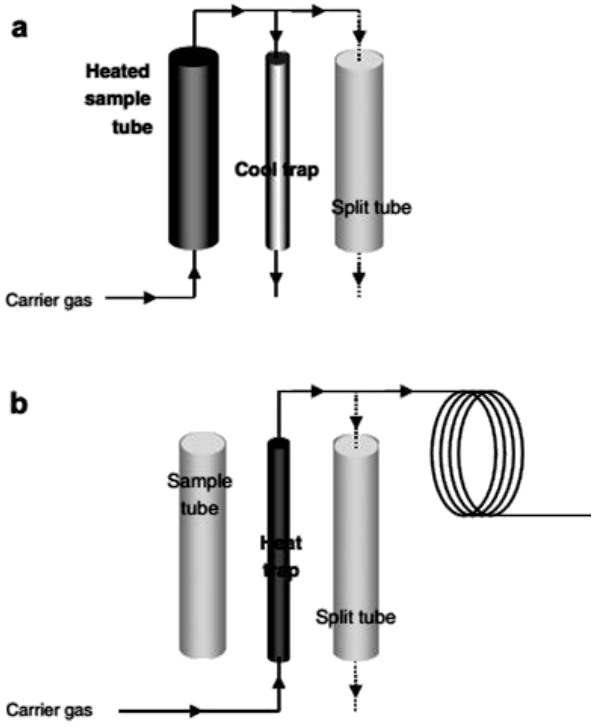

Figure I.3 : Procédure de la désorption thermique avec l'étape (a) de désorption des COV contenus dans le tube d'échantillonnage vers le piège froid et (b) l'étape de désorption thermique des contenus dans le piège froid vers la colonne du CPG

Le type d'information souhaitée est le facteur déterminant lors du choix de l'approche analytique appropriée. Les différentes méthodes de prélèvement permettent l'accès à des niveaux de concentration très faibles (de l'ordre du ppb_v) ainsi qu'à des moyennes d'exposition sur des longues périodes de temps (8 heures jusqu'à plusieurs semaines). Des analyses fréquentes, avec un point toutes les quinzaines de minutes, peuvent être obtenue avec la méthode de préconcentration active. Cependant, ce suivi est coûteux et nécessite l'utilisation de plusieurs tubes adsorbants. Les analyses chromatographiques des prélèvements des atmosphères effectués selon les méthodes

normalisées sont généralement conduites en différé et en ex-situ. Ceci rajoute des étapes de conditionnement pouvant causer dans certains cas des pertes des entités adsorbées et donc des erreurs sur les valeurs obtenues (des sous-estimations voire dans certain cas des faux négatifs). Ces méthodes donnent des valeurs d'exposition pondérées dans le temps mais ne permettent pas de suivre ni de prédire les profils d'exposition aux BTX à court terme ni de détecter d'éventuelles cas d'exposition aigue à des concentrations élevées. Cette information est souvent noyée dans le suivi temporel. L'analyse en temps réel serait utile pour évaluer les variations dans les niveaux des concentrations des BTX et de déceler des pics d'exposition éventuels. Ce besoin a entrainé un intérêt croissant pour le développement de nouvelles méthodes de prélèvement, de nouveaux matériaux adsorbants et la miniaturisation des instruments analytiques pour un suivi en temps réel des concentrations des BTX. La prochaine section présentera quelques approches développées pour une détection rapide des BTX (de l'échelle de la seconde à 8 heures).

I.2. Vers des détecteurs portables et en temps réel : état de l'art des systèmes de détection des BTX portables

Le 21ème siècle est l'ère de l'automatisation, ce qui nécessite, un contrôle rapide et facile des mesures physiques. Plusieurs stratégies pour la mise au point de détecteurs permettant une évaluation rapide des concentrations BTX ont été développés et présentés dans la littérature [28–50]. Parmi ces différentes approches, les plus étudiées et développées sont : les microbalances à quartz, les détecteurs à onde acoustique de surface, les méthodes d'analyses électroniques (PID, FID), les détecteurs chromatographiques, et les détecteurs optiques. La section suivante groupera et présentera un certain nombre de ses techniques permettant le suivi en continu (détecteurs *in situ* et analyses ne nécessitant pas un transfert dans un laboratoire) ou en temps réel (de la seconde à la quinzaine de minutes) des BTX.

I.2.1. Méthodes séparatives pour la détection *in situ* et en temps réel

I.2.1.1. Détecteurs chromatographiques in situ

La chromatographie en phase gazeuse est une excellente technique pour le suivi *in situ* des concentrations des BTX. Des chromatographes portables ont été mis au point comme une alternative simple, fiable et moins coûteuse que les modèles de laboratoire. En effet, pour les analyses chromatographiques classiques des BTX, un procédé de désorption thermique en deux étapes est nécessaire (désorption vers un piège froid puis désorption du piège froid vers la colonne). Outre la complexité des moyens mis en œuvre pour le procédé de désorption thermique en deux phases, des erreurs peuvent être introduites lors de la phase de stockage et de transport des tubes de prélèvements. L'un des enjeux pour le développement de méthodes d'analyses chromatographiques en ligne est de mettre au point de nouveaux systèmes de préconcentration qui permettraient une mesure en temps réel. Une première approche a été proposée par Qin et al. [51] et elle consiste à concentrer les COV à l'état de trace avec un piège cryogénique. Les auteurs ont utilisé un chromatographe avec une unité standard de thermo-désorption. L'air ambiant est injecté, à travers un sécheur Nafion®, à un débit contrôlé et une durée prédéterminée. Les analytes sont conservés dans un piège refroidi par un dispositif à effet Peltier. Les hydrocarbures piégés sont injectés dans le chromatographe. Ce mode de piégeage ne convient pas pour les échantillons à haute humidité, parce que les molécules d'eau (résiduelles et non évacuées par le sécheur) peuvent se congeler dans le piège cryogénique. Une seconde stratégie pour la préconcentration des COV en ligne proposée par Thammakhet et al. [52] consiste à exposer un tube rempli d'un adsorbant (figure I.4). Les analytes sont désorbés thermiquement vers la colonne par chauffage électrique. L'instrumentation chromatographique *in situ* reste néanmoins assez encombrante et compliquée à mettre en œuvre sur le terrain. Les chromatographes en phase gazeuse issus des laboratoires ont été rendus compacts et ont été cependant simplifiés dans leur fonctionnement par les constructeurs.

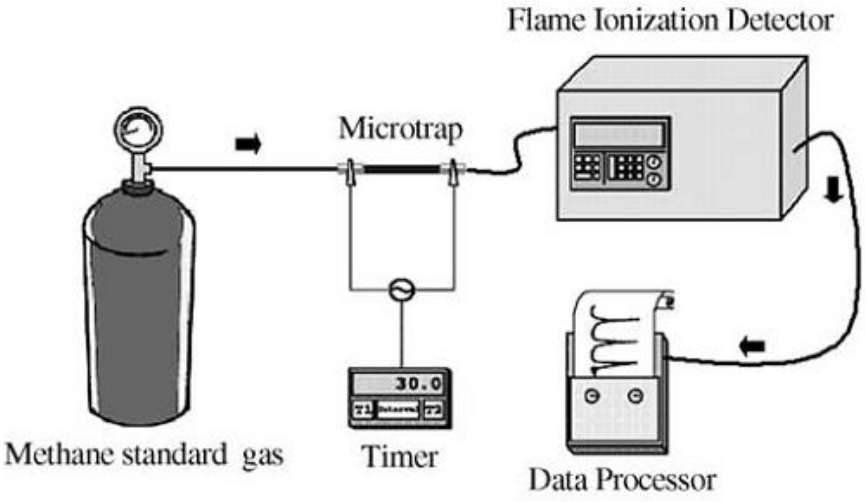

Figure I.4 : Stratégie de préconcentration des COV à travers un piège adsorbant en amont du chromatographe [52]

Parmi les avantages des chromatographes de terrain, le principal est la possibilité d'effectuer, *in situ*, des analyses en continu sur une durée de plusieurs jours, sans nécessiter d'intervention externe.

I.2.1.2. La micro-chromatographie en phase gazeuse (µCPG)

Des efforts considérables ont été déployés dans le développement des analyseurs chromatographiques miniatures en phase gazeuse pour la détection des COV en temps réels. En effet, la dernière décennie a été témoin d'un intérêt croissant pour le développement des dispositifs de micro-fluidiques. Le développement de micro-dispositifs de séparation a été initié en 1979 par Terry et al. [53]. Ces auteurs ont présenté le premier dispositif d'analyse miniaturisé fabriqué sur une plaquette en silicium. Ce chromatographe a pu séparer un simple mélange de composés en quelques secondes. L'instrumentation de ce dispositif inclut, sur une seule plaquette de silicium, une vanne d'injection et une colonne de séparation de 1.5 m de long (figure I.5). Un détecteur de conductivité thermique (TCD) a été fabriqué sur une plaquette de silicium distincte et relié mécaniquement sur la plaque contenant la colonne.

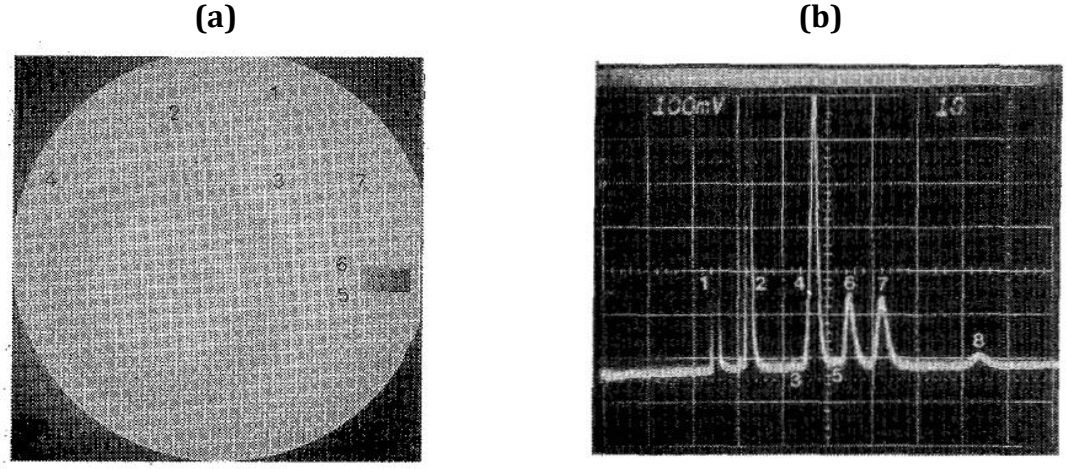

Figure I.5 : (a) Photographie de la plaque de silicium de 5 cm de diamètre contenant une colonne capillaire en spirale de 1.5 m de long et un système chromatographique (b) Un chromatogramme obtenu avec ce diapositif développé par Terry et al. [53]

En dépit du fort potentiel de ce dispositif µCPG (séparation rapide et sa taille miniaturisée), la réponse de la communauté scientifique à ce dispositif a tardé à arriver. En effet, ce n'est qu'à partir des années 1990 que les premiers travaux de Terry et al. [53] ont été repris par différents groupes afin d'exploiter le potentiel de la µCPG [39,54–65].

Trois principales composantes peuvent être distinguées dans les µCPG : l'injecteur, la colonne de séparation et le détecteur. L'élément de séparation est l'élément le plus important dans la µCPG et il est formé de canaux de séparation immobilisés sur un support en silicium, verre ou diverses matières plastiques. Ces colonnes sont obtenues par diverses modes de micro-fabrication qui sont résumés dans la revue de Lewis et al. [66]. Le procédé de fabrication et la fonctionnalisation ou remplissage des micro-colonnes dépendent fortement de la nature des analytes ciblés. Par exemple les travaux de Zampolli et al. [58] reportent la fabrication d'un canal de 50 à 75 cm de long, 960 µm de large et 620 à 800 µm de profondeur dans une plaque de silicone (figure I.6-a). Le remplissage de ce canal avec une phase stationnaire (figure I.6-b) a permis, selon les auteurs, une séparation optimale des BTX. L'utilisation de cette colonne en combinaison avec un détecteur semi-conducteur en amont de la colonne a permis l'obtention d'un système miniaturisé (figure I.6-c). La durée moyenne d'une analyse est de l'ordre d'une trentaine de minutes (figure I.6-d). Une stratégie similaire a été reportée dans les travaux de

Sanchez et al. [39] avec une amélioration nette des durées d'analyse (de l'ordre d'une centaine de secondes).

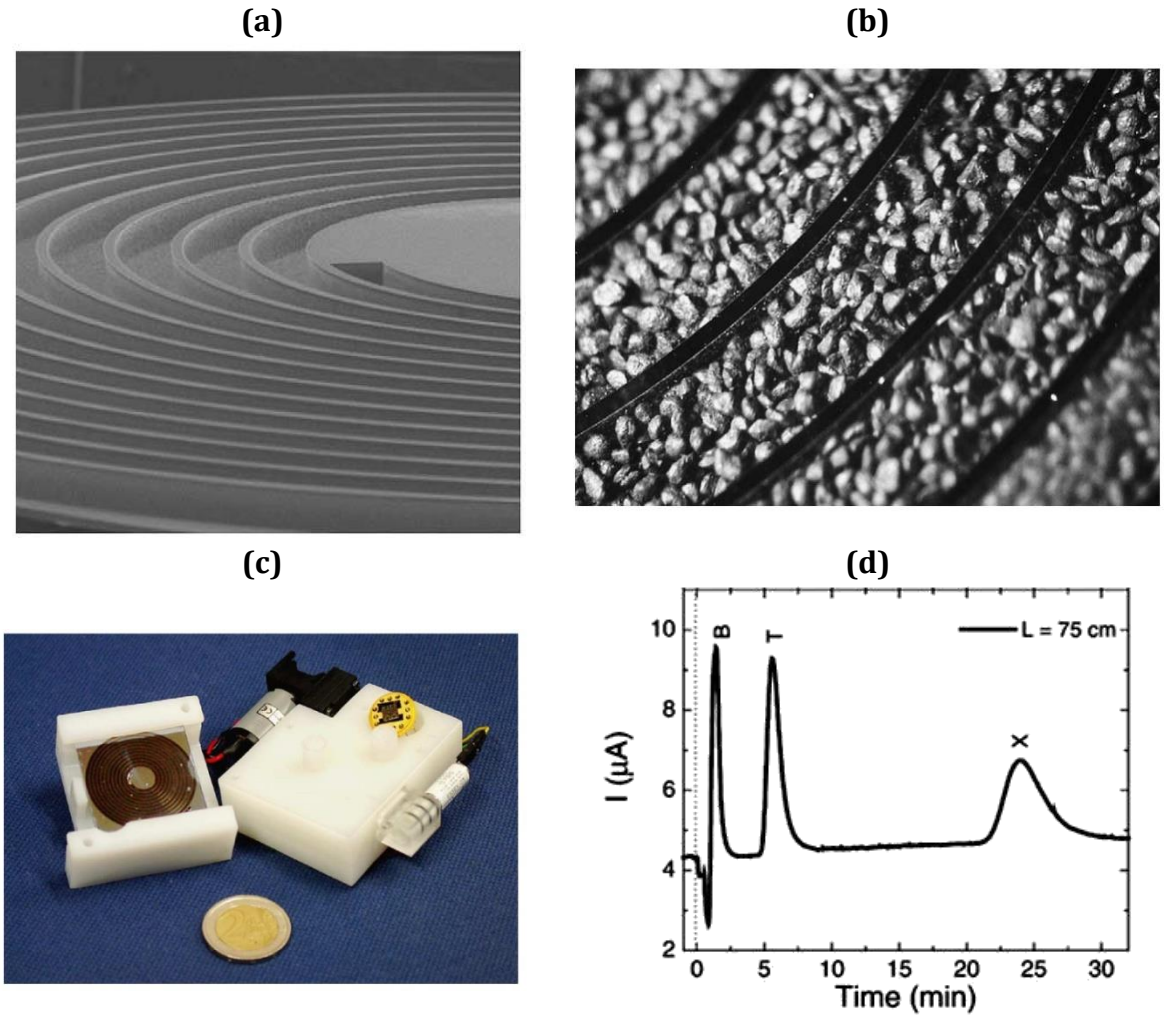

Figure I.6 : Caractérisation microscopique de la colonne micro-fabriquée (a) avant et (b) après introduction de la phase stationnaire et (c) une photographie du dispositif final et (d) exemple d'un chromatogramme obtenu avec le dispositif final (B=benzène, T=toluène et X= xylènes) [58]

Les limites de détection des dispositifs µCPG sont de l'ordre de 5 à 1000 ppb_v. L'application majeure de ce système est le suivi de la qualité de l'air intérieur.

I.2.2. Détecteurs optiques : cas des analyseurs des BTX utilisant la spectroscopie UV

En général, les techniques spectroscopiques sont idéales pour la surveillance en continu en raison de leurs temps d'analyse courts. Ces techniques d'analyse des gaz en continu reposent sur les propriétés optiques des BTX dans l'ultraviolet (UV) ou l'infrarouge (IR). Dans cette partie, seuls les travaux ayant utilisés la détection des BTX par UV sont présentés.

Les spectres UV des BTX présentent une structure fine et une empreinte spectrale distincte pour chaque polluant. Une déconvolution des spectres de mélange est possible et peut permettre de remonter à chaque concentration individuelle de chaque composant du mélange. Dans le cas des analyseurs des BTX dans l'air utilisant l'UV répertoriés dans la littérature, plusieurs configurations de détection ont été proposées. La première configuration consiste à l'analyse directe de la fraction d'air prélevée. La deuxième configuration est basée sur le piégeage des BTX sur un adsorbant ou une couche de polymère sensible puis l'utilisation d'une détection optique. Une troisième configuration possible consiste à la concentration locale des BTX sur un matériau adsorbant et leur détection simultanée par spectrophotométrie UV.

L'une des premières méthodes proposées pour la détection en continu des BTX et autres COV était décrite par Barber et al. [67]. Les auteurs ont utilisé la spectroscopie UV, sans aucune étape de concentration, pour la détection des BTX dans l'air. La cellule de mesure de ce capteur est de 1.5 m de long et elle est composée d'un trajet optique de 30 cm, deux fibres optiques aux deux extrémités, et deux jonctions en T pour assurer l'entrée et la sortie des gaz à analyser. Les spectres des BTX présent dans flux gazeux sont alors analysés par un spectromètre. Une analyse est obtenue toute les 30 minutes avec un temps de purge intermédiaire entre deux analyses de 5 minutes. Les limites de détection de cette méthode sont élevées (aux alentours de 100 ppm_v). Ces limites de détection ont fait ressortir le besoin d'une étape de concentration des BTX en flux avant de procéder à une analyse par spectroscopie UV.

Quelques années plus tard, Ueno et al. [68] ont utilisé une stratégie de détection similaire mais en ajoutant une cellule de concentration en vue d'améliorer les limites de

détection du détecteur final. Le système de détection se base sur la concentration des BTX sur un matériau adsorbant un système micro-fluidique placé en amont de la cellule de mesure et leurs désorptions par voie thermique (figure I.7). La limite de détection de ce système pour le toluène est d'environ 4 ppm_v et la durée moyenne d'une analyse est de l'ordre de 30 minutes avec un temps de préconcentration dans la cellule compris entre 1 et 2 heures.

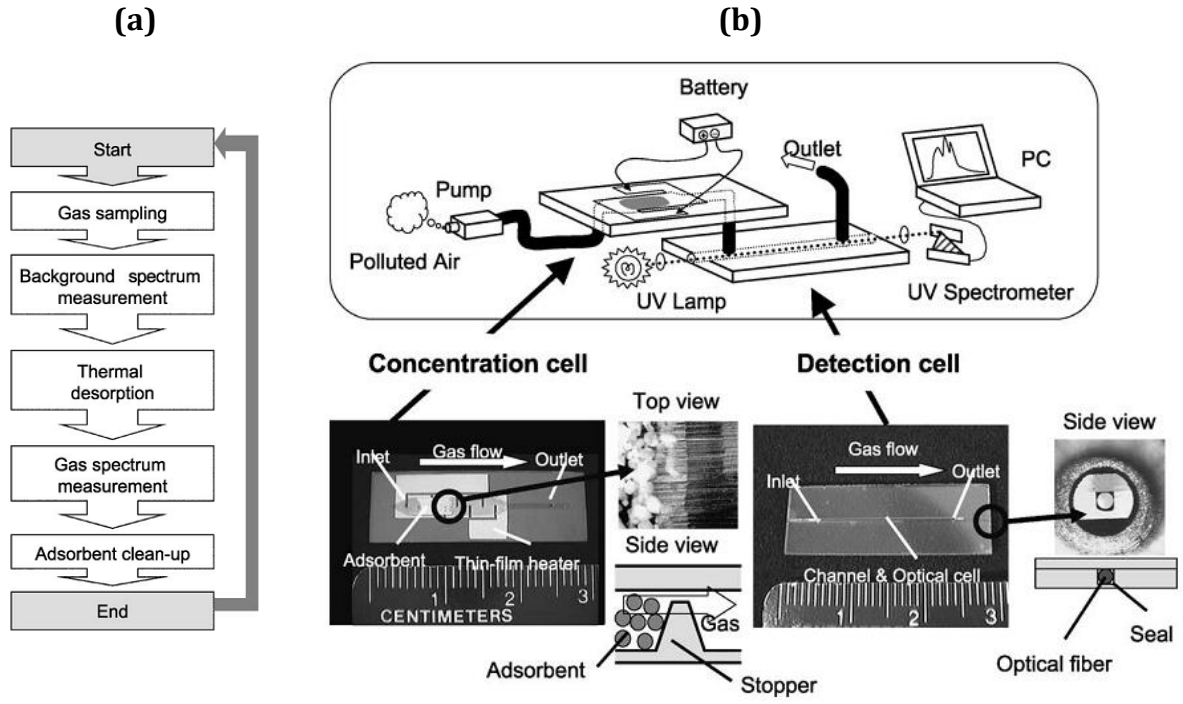

Figure I.7 : (a) Principe de la détection des BTX par spectroscopie UV décrit par Ueno et al. [69] **ainsi que (b) l'instrumentation analytique du détecteur développé**

Ce même groupe de recherche a amélioré le processus de détection par l'ajout d'un piège froid dans la cellule de concentration [70]. Le piège froid a pour rôle, dans la même configuration décrite en [68], d'empêcher la dilution du gaz désorbé de la cellule micro-fluidique en maintenant le polluant désorbé à une concentration élevée avant d'entrer dans la cellule de détection. En conséquence, ils ont réussi à diminuer la limite de détection de 4 ppm_v à 50 ppb_v pour le toluène avec un temps d'échantillonnage de 30 minutes. Le matériau adsorbant utilisé dans ce cadre est une silice mésoporeuse de type SBA-15. Le dispositif développé par le groupe Ueno et al. [68–70] est sélectif (spectroscopiquement parlant) et les limites de détection sont très basses (de l'ordre du

ppb_v). Cependant, des temps de concentration long sont requis avant l'étape d'analyse ne permettent pas de suivre en temps réel les concentrations des BTX.

Dans la même période (2002), Tran-Thi et al. [71,72] se sont intéressés à la détection des BTX par spectrométrie UV. La stratégie adoptée par ce groupe consiste en la concentration locale des BTX sur un matériau adsorbant et leur détection simultanée par spectrométrie UV sans désorption. Cette méthodologie permet d'accéder à des mesures plus rapides. Une stratégie de développement d'un matériau monolithique en silice synthétisé par chimie sol-gel et transparent aux rayonnements UV dans zone spectrale 200-400 nm est décrite dans la littérature [72]. Le même matériau a été utilisé dans le cadre de l'analyse en continu et en temps réel [71]. Une détection de 60 ppb_v a été reportée par les auteurs après un temps d'exposition de 15 à 60 minutes en utilisant la longueur d'onde de 204 nm.

Ce mode de détection présente un certain nombre d'avantages car il permet une détection relativement rapide. Dans le cadre de nos travaux, nous avons opté pour cette stratégie tout en essayant d'améliorer le temps de réponse du capteur pour pouvoir travailler en temps réel, sans une étape longue de préconcentration.

I.2.3. Détecteurs semi-conducteurs

La composition typique d'un capteur semi-conducteur comprend les éléments suivants :

- Une couche sensible sous forme d'un film en matériau semi-conducteur tel que : SnO_2, ZnO, TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, NiO, etc. ;
- Un substrat ;
- Des électrodes ;
- Un système de chauffage.

Le procédé de détection des gaz sur les capteurs semi-conducteurs est fortement lié à des réactions de surface. Les matériaux composites, constituant le capteur semi-conducteur sous la forme de films sont exposés aux gaz. Lors de l'adsorption ou de la désorption des gaz sur la surface des films, une variation significative de la résistance électrique

(conductance) du matériau composite est obtenue. Ces capteurs nécessitent entre 300 et 600 mW de puissance afin de pouvoir chauffer la surface des films à des températures élevées comprises entre 200 °C et 450 °C. Lorsque l'oxyde métallique est chauffé, l'oxygène est adsorbé sur la surface avec une charge négative. Des électrons sont alors transférés à l'oxygène adsorbé, en laissant une charge positive dans la couche du matériau (figure I.8-a). Le courant électrique circule alors à travers la frontière des particules formant le film de l'oxyde métallique. La résistance à ce courant électrique est provoquée par l'oxygène chargé négativement sur la surface des particules du matériau composite. En présence d'un gaz réducteur, une combustion se produit à la surface provoquant la diminution de la densité surfacique des atomes d'oxygène chargés négativement, ce qui diminue la résistance du capteur (figure I.8-b). En présence d'un gaz oxydant, le phénomène inverse est observé (figure I.8-c) [73].

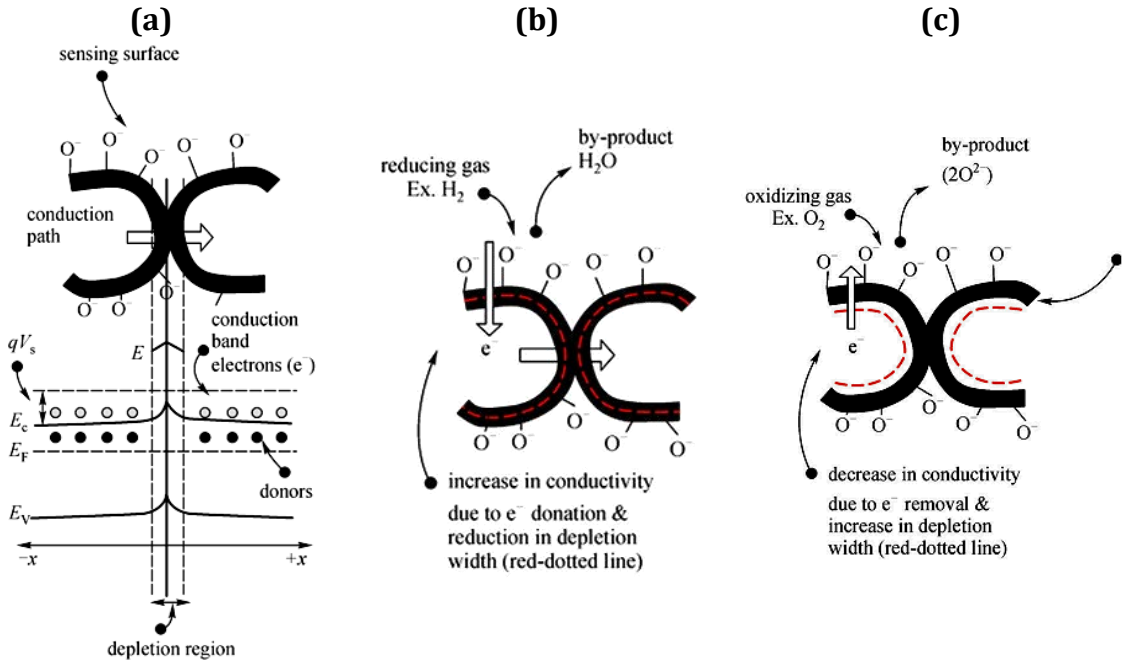

Figure I.8 : Mécanisme (a) de formation de la surface chargée du matériau composite du capteur semi-conducteur et le changement de la conductance de la surface du matériau en présence (b) d'un gaz réducteur ou (c) oxydant [73]

Les capteurs semi-conducteurs présentent de grands avantages en raison de la rapidité de leur réponse, la simplicité de leur mise en œuvre, leur bas prix et leur stabilité thermique [73]. Ils sont sensibles à une large gamme de gaz et les réponses varient avec la concentration du gaz cible et la température de fonctionnement de l'appareil. Ils sont

caractérisés par une sensibilité élevée (ppb_v à ppm_v selon le gaz analysé et les conditions opératoires). Les temps de réponse de ses capteurs sont de l'ordre de la seconde. Néanmoins, ces détecteurs présentent certains inconvénients tels que la sensibilité à l'humidité et la dépendance vis-à-vis de la température. De plus, la sélectivité de la détection avec les semi-conducteurs est également limitée. En effet, ils peuvent indiquer des valeurs de concentrations globales mais sans indiquer la composition élémentaire exacte du gaz analysé ni les concentrations individuelles de chaque composant. L'un des principaux défis pour les développeurs des détecteurs de gaz semi-conducteurs est d'améliorer cette sélectivité. À l'heure actuelle, il existe plusieurs approches pour optimiser les propriétés sélectives des détecteurs semi-conducteurs. La plus étudiée consiste à la synthèse de nouveaux matériaux sélectifs par ajout de certains dopants. Par exemple, dans une récente étude Young et al. 2014 [46], un dopage des particules de SnO_2 avec le palladium a permis d'améliorer la sélectivité aux BTX en présence de formaldéhyde, monoxyde de carbone et de méthane. Toutefois, il est très difficile de réaliser, actuellement, un matériau composite sélectif. La plupart des matériaux possèdent une sensibilité croisée au moins à l'humidité et à d'autres vapeurs ou gaz [74].

I.2.4. Détecteurs à onde acoustique de surface

Les détecteurs à onde acoustique de surface (SAWS = Surface acoustic wave sensors) sont des capteurs miniatures utilisés pour détecter les COV. Un détecteur SAW est constitué d'un transducteur d'entrée, un film adsorbant, et un transducteur de sortie sur un substrat piézo-électrique (le quartz en général) (figure I.9). Des éléments de chauffage sous le film peuvent également être utilisés afin de désorber les COV adsorbés. Les films adsorbants peuvent être en métal, oxydes métalliques, nitrures métalliques, polymères ou des matériaux biologiques selon le type d'application.

Le transducteur d'entrée génère une onde acoustique qui se propage à travers le film adsorbant et qui est détectée par le transducteur de sortie. Le dispositif fonctionne à une très haute fréquence (100MHz). La vitesse et l'atténuation du signal est sensible à la viscoélasticité et à la masse du film adsorbant qui permet la détection de certains contaminants. [75–78].

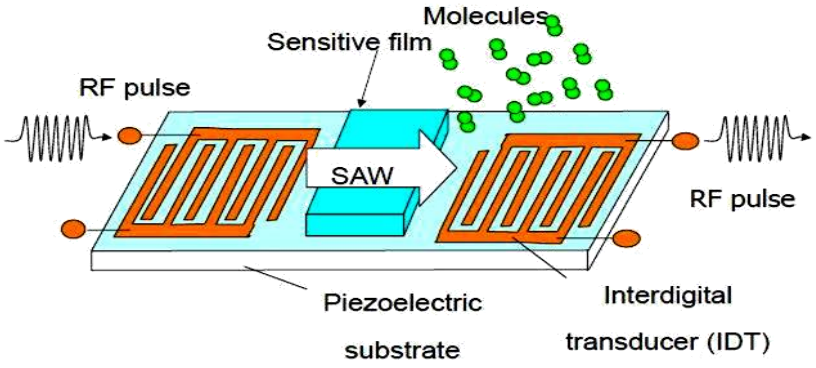

Figure I.9 : Principe de fonctionnement d'un détecteur à onde acoustique classique [79]

Les détecteurs SAW sont actuellement utilisés pour un large éventail de champs de capteurs, y compris la détection physique, la détection chimique et biologique. Leur mise en œuvre requiert une connaissance spécifique des matériaux, les propriétés des ondes acoustiques, la conception de l'appareil et les mécanismes de détection. Ils présentent un certain nombre d'avantages tels qu'une sensibilité de l'ordre du ppb_v, des dimensions réduites (miniaturisation), un faible coût et une rapidité de la réponse. Ces détecteurs SAW présentent cependant un certain nombre de limitations liées à leur faible sélectivité. En effet comme les détecteurs semi-conducteurs, les détecteurs SAW donnent des réponses globales et dans la plupart des cas non sélectives aux COV.

L'un des principaux défis en matière de développement de capteurs SAW est donc la sélectivité. Des travaux récents se sont penchés sur cette question et plusieurs approches sont étudiées. Une première approche consiste à obtenir de la sélectivité via l'empreinte moléculaire de la cible dans les films adsorbants en polymères [80–83]. Une seconde approche consiste au dopage des films semi-conducteurs avec des atomes de Sb, Ag, Al, Ga [32,78,84,85]. Une troisième approche étudiée implique la fonctionnalisation chimique de la surface par des groupements cyclodextrine [86–88]. Une quatrième alternative consistant à l'utilisation de matériaux composites (polymères-nanotubes de carbone) est développée par Sayago et al. [89]. Ces différentes optimisations ont permis l'amélioration de la sélectivité des détecteurs SAW à certaines familles de polluants tels que les organophosphates, les hydrocarbures chlorés, les cétones, les alcools, les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures saturés, et l'eau.

Tableau I.4 : Résumé des principales caractéristiques des différents capteurs pour la détection en continue développés les deux dernières décennies

Mode de détection	Analytes cibles	Temps requis pour une détection (concentration + détection)	Limites de détection	Avantages du mode détection	Inconvénients mode détection	Références
Détecteurs chromatographiques en ligne	BTX Hydrocarbures de 2 à 10 atomes de carbone	10 min- plusieurs heures (dépend de la méthode adoptée)	0.2ppb$_v$-200 ppb$_v$	Très sensibles Méthode séparative (analyse élémentaire des constituants d'un mélange est possible)	-Temps d'analyse long dans la plupart des cas -Miniaturisation difficile -Nécessite un personnel qualifié et un entretien régulier -Coût élevé de l'instrumentation portable	[51,52,90–94]
La micro-chromatographie en phase gazeuse (µCPG)	BTX Hydrocarbures de 2 à 10 atomes de carbone	1-30 min	5-1000 ppb$_v$	-Très sensibles -Méthode séparative (analyse élémentaire des constituants d'un mélange est possible) -Miniaturisation facile -Gamme de concentration de fonctionnement 1-1000 ppb$_v$ (qualité de l'air intérieur)	-Les micro-colonnes utilisant une phase stationnaire organique peuvent subir un effet de gonflement à haute teneur en solvants organiques ce qui pourrait induire des problèmes de répétabilité de la rétention chromatographique	[39,53–66]
Détecteurs optiques utilisant la spectroscopie UV	BTX	30 min	100 ppm$_v$ [67]	-Rapide (temps réel) -Miniaturisation facile -Stabilité instrumentale dans le temps -Empreinte spectrale (sélectivité)	-Les détecteurs utilisant une étape de préconcentration présentent des temps d'analyse très longs (>2h) -Des dispositifs énergivores car utilisant une étape de désorption thermique ou des pièges cryogéniques	[67–71,94]
		2h30	4 ppm$_v$[68]			
		30 min	10 ppb$_v$[69]			
		14 min	60 ppb$_v$ (B à 204 nm)[71]			
Détecteurs semi-conducteurs et détecteurs à onde acoustique de surface	BTX COV (alcools, cétones,...) H_2O	De l'ordre de la seconde	ppb$_v$ à ppm$_v$	-Rapide - Miniature - Pas cher (le capteur + l'électronique)	-Manque de sélectivité	[32,41,73,75–89,95–101]

Benzène, T : Toluène, X : Xylène

I.3. Intérêt des matériaux siliciques mésoporeux pour la détection des BTX

À ce jour, plus de 12000 articles ont été publiés sur la synthèse et l'application des silices mésoporeuses (source Web of science™). Les silices mésoporeuses ont fait l'objet de beaucoup d'attention en raison de leur large gamme d'applications dans l'adsorption, la catalyse, les capteurs et dispositifs optiques électriques. Les silices mésoporeuses ont également un grand potentiel dans les applications environnementales [102] (détection ou élimination des COV, exemple figure I.10) en raison de leur :

- Grandes surfaces spécifiques et porosités élevées ;
- Pores de tailles réglables et uniformes ;
- Structure des pores ouverts ;
- Bonne stabilité mécanique ;
- Facilité de désorption (pas de perte de charge grâce à la structure des pores ouverts et interactions faibles avec les COV).

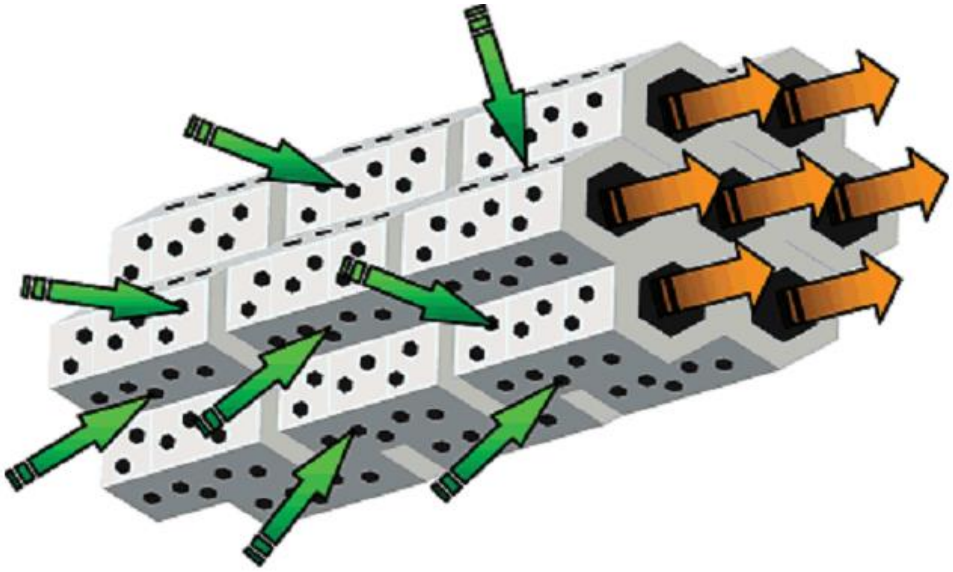

Figure I.10 : Exemple montrant le flux des gaz à travers des matériaux type SBA-15 [102]

Dans la majorité des cas de la littérature (>75 % des articles) traitant de l'adsorption des COV sur des matériaux siliciques pour des applications environnementales, les silices utilisées sont non fonctionnalisées [103]. Les molécules gazeuses (BTX compris) sont

physiquement adsorbées à la surface des matériaux siliciques par des interactions de type Van der Waals [104] (interactions dipôle-dipôle et des forces de dispersion de London). Ces interactions sont faibles, il est donc possible d'éliminer les COV adsorbés à la surface, par exemple en chauffant. Ceci rend leur utilisation intéressante dans le cadre d'un suivi impliquant des cinétiques d'adsorption-désorption rapides. L'utilisation des matériaux silicatés, dans le cadre de détecteur ou dans les procédés d'élimination des BTX, est rencontrée dans plusieurs travaux de la littérature [10,16,24,28,30,38,40,42,43,48,66,68,69,72,93,94,103–127].

I.4. Mécanismes de l'adsorption des BTX sur les matériaux siliciques

L'étude des mécanismes de l'adsorption des BTX a fait l'objet de plusieurs études [103,104,107,108,115,127]. Parmi ces études, celle de Choudhary et al. [115] propose le modèle d'adsorption de Freundlich pour décrire les données d'adsorption pour les hydrocarbures aromatiques (entre 348 °K et 498 °K) sur des silices mésoporeuses. Le même groupe a établi, à partir des isothermes d'adsorption, un classement des chaleurs d'adsorption isostériques des hydrocarbures aromatiques qui est le suivant :

$$Q^a \text{ (benzène)} < Q^a \text{ (toluène)} < Q^a \text{ (p-xylène)}$$

Ils ont observé également une diminution des chaleurs d'adsorption de tous les hydrocarbures aromatiques avec l'augmentation de la quantité de molécules adsorbées. Cette diminution est plus prononcée pour l'adsorption du benzène. L'analyse de l'entropie d'adsorption indique que les hydrocarbures aromatiques adsorbés (à l'exception du benzène à très faible concentration) ne sont ni totalement mobiles, ni localisées. Seul le benzène adsorbé à très faible concentration ($\leq 1.4\times 10^{16}$ molécules par m^2) serait totalement mobile [115].

Une étude de simulation moléculaire plus récente de l'adsorption du benzène sur les surfaces et les nanopores de silice conduite par Coasne et al. [107] a établi que l'orientation des molécules de benzène adsorbé dépend de l'état d'hydroxylation du matériau, et peut former un angle compris entre 90° et 50° avec la surface de silice. La

figure I.11 montre les types de configurations qui peuvent être rencontrées lors de l'adsorption du benzène selon l'état d'hydroxylation du substrat.

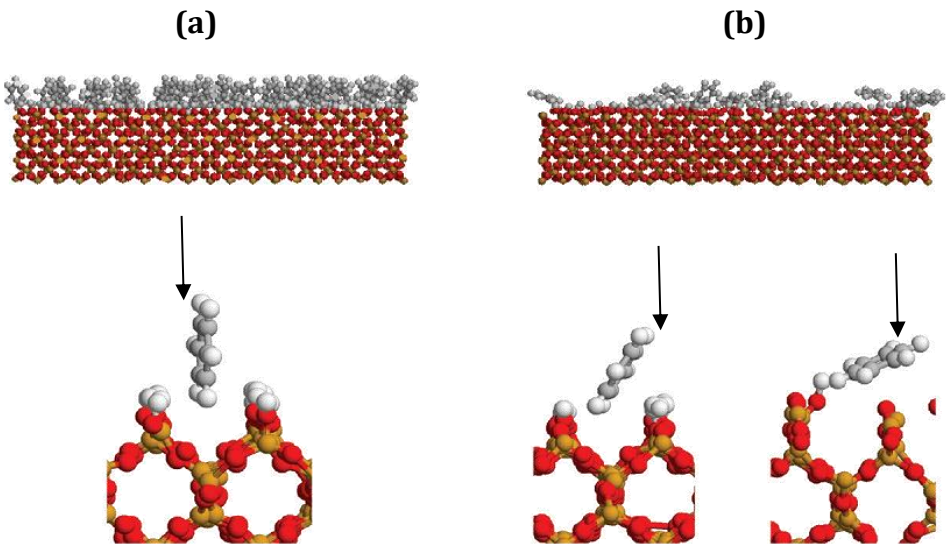

Figure I.11 : Configurations-types de l'adsorption des molécules de benzène à 293 °K et à $P/P_0=10^{-3}$ sur une surface entièrement hydroxylée (7.9 OH nm^{-2}) (A) et une surface partiellement hydroxylée (2 OH nm^{-2}) (B). Les sphères blanches et grises représentent les atomes de carbone et d'hydrogène des molécules de benzène et les sphères orange et rouges représentent celles de silicium et d'oxygène du substrat de silice [107]

I.5. Synthèse de silice par chimie sol-gel

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs d'alcoxydes de silicium tels que le tétraméthoxysilane (TMOS) ou le tétraéthoxysilane (TEOS) en solution. La première étape de la synthèse consiste en l'élaboration d'une solution "le sol " contenant les précurseurs métalliques sous forme de sels ou de composés organométalliques en solution, puis la formation d'un gel par polymérisation inorganique. Le gel inorganique le plus courant est le gel de silice préparé par la polymérisation de l'acide mono-silicique en solution aqueuse (figure I.12). Les gels aqueux de silice sont constitués de particules colloïdales distinctes qui sont liés ensemble dans des chaînes ramifiées qui forment des réseaux étendus à travers le milieu liquide [128–131].

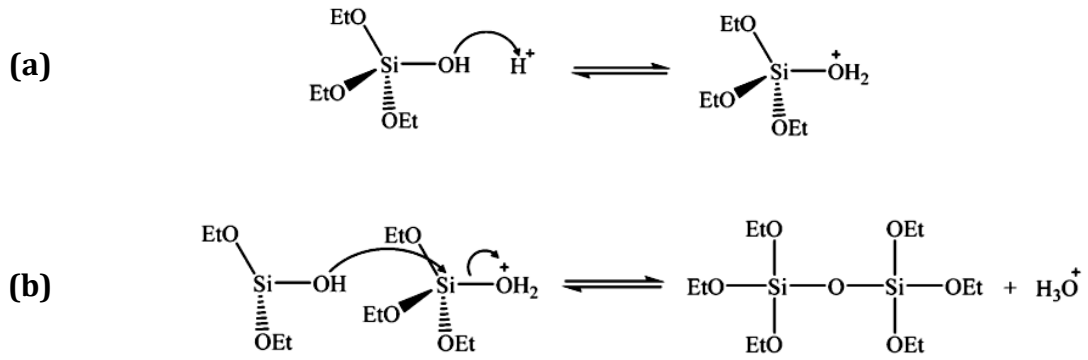

Figure I.12 : Mécanisme de (a) l'hydrolyse en milieu acide et (b) condensation des précurseurs silicique pour la formation d'un gel [118]

L'intérêt croissant de ce procédé est lié aux avantages multiples qu'il offre telles que [132,133] :

- L'obtention de matériaux de haute pureté ;
- La formation d'un réseau inorganique en solution ;
- L'obtention de solides inorganiques à des températures relativement basses (due au pré- réseau inorganique en solution) ;
- L'introduction des groupes organiques en solution (conduisant ainsi à des matériaux hybrides organiques-inorganiques) ;
- La possibilité de synthèse de matériaux spéciaux tels que des monolithes, des nanoparticules, des films continus (figure I.13).

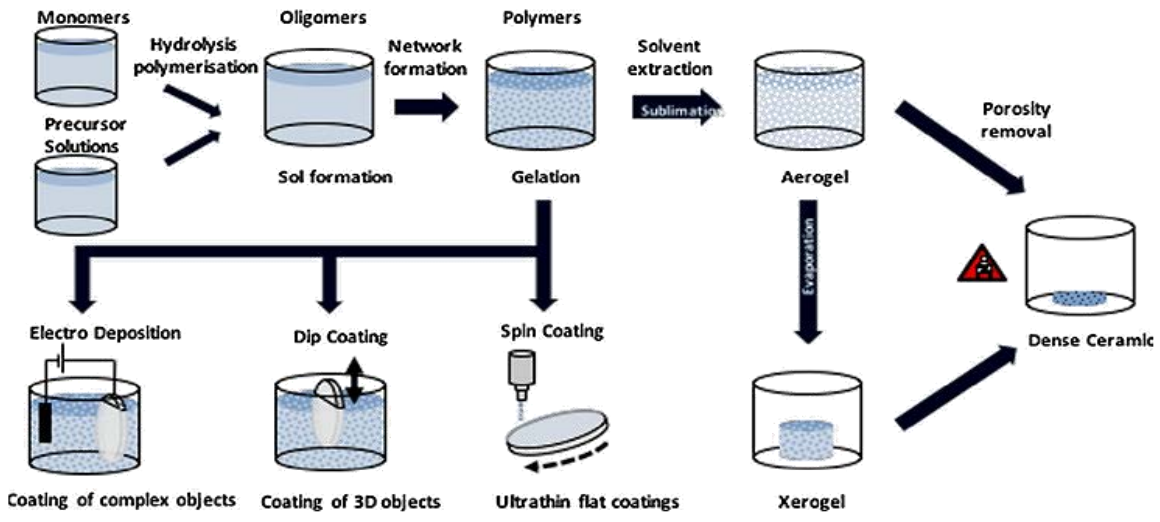

Figure I.13: Les différents matériaux obtenus par la chimie sol-gel [134]

I.6. Conclusions

Dans ce chapitre, une description de l'état de l'art sur les méthodes de quantification des BTX a été réalisée. Il a été montré tout au long de ce chapitre qu'il est très difficile, aujourd'hui, de déterminer les concentrations des BTX en temps réel.

Il existe de nombreuses méthodes permettant de quantifier les BTX mais celles-ci présentent le plus souvent un temps d'analyse assez long et donc des mesures moyennées sur de longues périodes. De plus, les analyses s'effectuent dans la majorité des cas en laboratoire, cela signifie qu'il faut conditionner l'air échantillonné pour l'analyser ultérieurement. Ce conditionnement peut poser problème puisqu'il est possible que l'échantillon ne se conserve pas parfaitement et qu'il soit pollué par des éléments externes. Néanmoins, il y a actuellement une évolution de la technologie et un développement des méthodes d'analyse *in situ*. Une des méthodes donnant de très bons résultats est la chromatographie mais elle est difficile à miniaturiser. Les capteurs de type SAW ou semi-conducteur montrent quant à eux une très bonne sensibilité en temps réel mais souffrent d'un manque de sélectivité.

Dans ce contexte, la spectroscopie UV permet de discerner les constituants d'un mélange lors de la mesure par traitement spectral. L'instrumentation de la spectrométrie UV offre également l'avantage d'être miniaturisable. La silice peut présenter une relative transparence à la lumière et permet de détecter les molécules adsorbées directement sur le matériau par spectrométrie UV. Par ailleurs, la silice est un bon support adsorbant pour le BTX grâce à des liaisons faibles qui devraient également permettre leur désorption. C'est pourquoi, la stratégie développée dans ce manuscrit est la combinaison d'une détection spectroscopique UV à une pré-concentration sur silice qui permettrait d'effectuer une mesure sélective des BTX avec un matériau peu coûteux et réutilisable.

Chapitre II

Développement et mise en œuvre du banc d'essai pour l'évaluation des matériaux adsorbants

Le banc d'essai utilisé afin de caractériser les matériaux adsorbants a fait l'objet de plusieurs années de développement et d'optimisation. Le principe du banc d'essai est similaire à celui envisagé pour l'analyseur final, c'est-à-dire, un circuit fluidique dans lequel le gaz est acheminé vers le matériau adsorbant pour une détection *in situ* par spectroscopie ultraviolet (UV). Des travaux antérieurs au sein du laboratoire ATER (laboratoire Applications Technologiques pour l'Evaluation des Risques du département ingénierie des procédés de l'INRS) [135] ont permis de mettre en place un banc d'essai expérimental permettant l'évaluation de matériaux adsorbants. En amont de cette recherche, un premier travail d'optimisation des circuits fluidiques et optique a été mené.

Nous avons repris le banc d'essai en l'état et nous avons introduit diverses modifications au fur et à mesure de l'avancement de ce travail. Ce chapitre est consacré à la description du banc d'essai ayant servi à l'évaluation du matériau adsorbant. Les différentes optimisations et modifications apportées au système de mesure y sont également décrites. Enfin, la méthode choisie pour le dépouillement des données spectrales ainsi que l'outil logiciel développé seront présentés.

II.1. Description générale et fonctionnement du banc d'essai

Le banc d'essai est composé de deux circuits interconnectés. Le premier est le circuit fluidique qui permet d'effectuer deux opérations distinctes. La première consiste à exposer le matériau à de l'air contenant le polluant à détecter afin qu'il adsorbe celui-ci. La seconde opération consiste, quant à elle, à régénérer le matériau par un procédé de désorption (une purge du circuit fluidique) qui se fait par le passage d'un air non pollué.

Le deuxième circuit est optique et il permet la détection et la quantification, par spectrométrie UV, du polluant adsorbé sur le matériau. Il est possible grâce au spectromètre utilisé d'effectuer un enregistrement en continu et en temps réel des spectres des polluants adsorbés (durant la phase d'exposition) ou désorbés (durant la phase de purge) à la fréquence de 1 spectre toutes les 5 secondes.

L'élément commun aux deux circuits est la cellule de mesure contenant le matériau adsorbant à tester. La figure II.14 montre le schéma du banc d'essai.

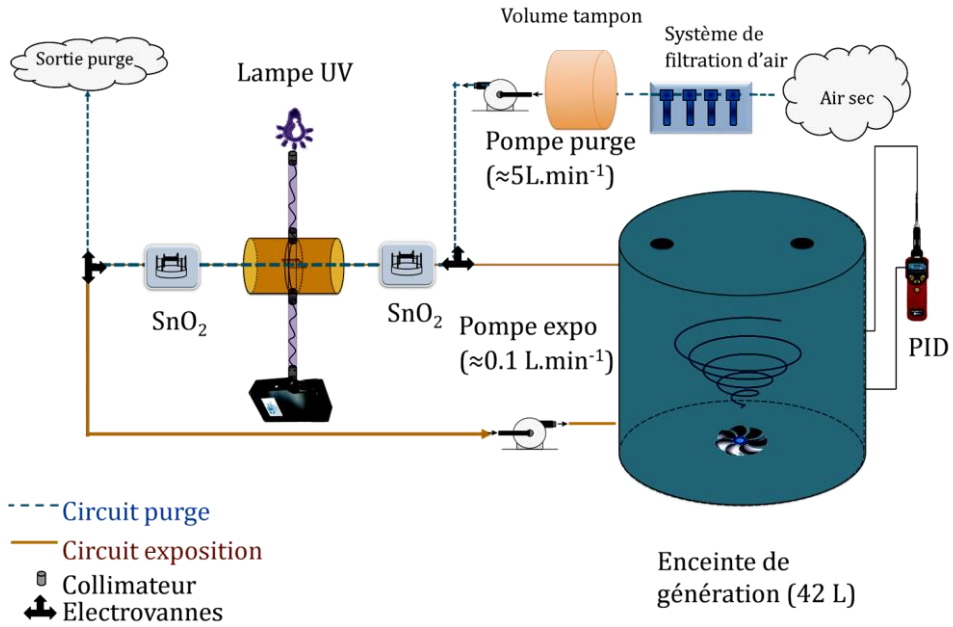

Figure II.14 : Schéma du banc d'essai et représentation des différents éléments le composant

Sur la figure II.14, nous pouvons remarquer la présence des éléments constituants les différents circuits présentés précédemment. En effet, le circuit fluidique d'exposition est composé d'une enceinte de génération de 42 litres et d'une pompe de prélèvement.

L'enceinte est utilisée afin de créer une atmosphère polluée avec des concentrations contrôlées par injection de polluant liquide à l'aide d'une seringue à gaz.

Un détecteur à photo-ionisation (PID) est relié à l'enceinte de génération afin de contrôler et suivre la concentration générée. La pompe de prélèvement permet de débiter 0.1 $L.min^{-1}$ dans le circuit d'exposition. Le circuit fluidique de purge est composé d'une pompe de prélèvement assurant un débit de 5 $L.min^{-1}$, d'un système de filtration d'air permettant d'épurer celui-ci de tout polluant externe pouvant perturber l'étape de régénération du matériau et d'un volume tampon dans lequel l'air filtré sera stocké pour les phase de régénération. Deux capteurs à oxyde métallique (capteurs SnO_2) sont présents en amont et en aval de la cellule de mesure afin de suivre les différents flux de gaz. En ce qui concerne le circuit optique, il est composé d'une lampe UV permettant d'irradier le matériau testé et d'un spectromètre. Ces deux appareils sont reliés à la cellule de mesure par des fibres optiques. De plus, il est à noter que l'ensemble du banc d'essai expérimental est placé sous une hotte aspirante pour la protection de l'opérateur vis-à-vis des solvants utilisés.

II.1.1. La cellule de mesure

La cellule de mesure est l'élément central du banc expérimental. En effet, c'est dans cette cellule que seront disposés les matériaux à tester. De plus, cette cellule de mesure est le croisement entre les deux circuits fluidiques et le circuit optique (figure II.15). Cet élément est donc très important dans le banc d'essai. Il faut, par conséquence, apporter une attention toute particulière lors du dimensionnement de la cellule afin de ne pas introduire d'éventuelles erreurs lors des tests effectués sur les matériaux.

Par exemple, si la cellule est surdimensionnée, il se peut que le gaz pollué n'interagisse pas correctement avec le matériau adsorbant mais qu'il le contourne en partie. Cela fausserait totalement les résultats obtenus lors des différents essais.

Plusieurs types de matériaux (matériaux monolithiques ou films minces) ont été synthétisés et évalués (leur développement ainsi que les résultats obtenus seront présentés dans les chapitres suivants). C'est pourquoi, la suite de cette section est

consacrée à la présentation des cellules de mesures utilisées selon la géométrie des matériaux testés.

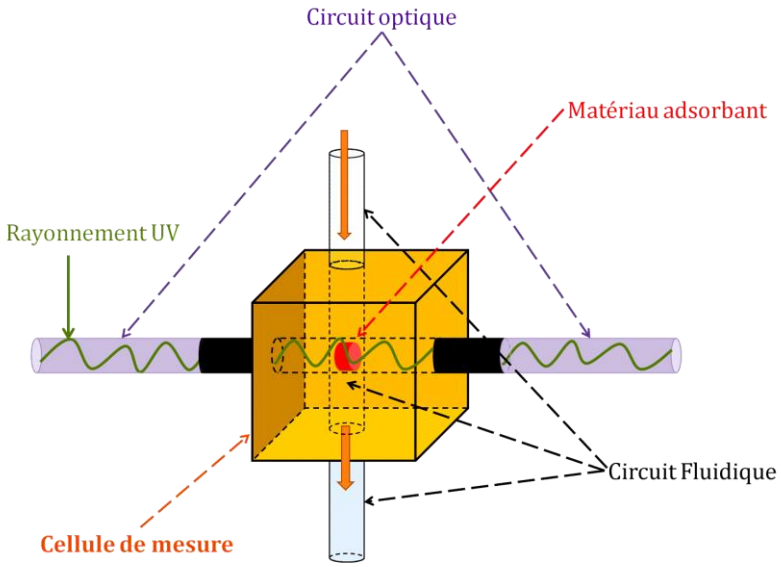

Figure II.15 : Schéma de principe de la cellule de mesure (dispositif LFP)

II.1.1.1. Cellule utilisée pour les matériaux monolithiques

Cette première cellule est constituée de deux éléments distincts, deux plaques pour stabiliser le matériau et un support pour maintenir les plaques en flux (figure II.16 (a)). L'ensemble des éléments est en laiton qui est un alliage chimiquement inerte vis-à-vis des polluants générés.

Lorsque les deux plaques sont jointes, nous observons deux canaux permettant le transport du flux gazeux autour du matériau. Une ouverture est prévue au milieu de la plaque afin de permettre l'irradiation du matériau par les rayonnements UV. Le second élément, permettant la fixation des deux plaques contenant le matériau (figure II.16 (b)), assure l'étanchéité de la cellule de mesure. Cet élément de fixation permet également de mettre en contact le matériau adsorbant avec le système de mesure optique utilisé. L'optimisation de cette cellule d'un point de vue aéraulique, a été effectuée en amont de nos essais.

Figure II.16 : (a) Plan et photographie des plaques contenant le matériau et (b) le support de maintien des plaques

II.1.1.2. Cellule utilisée pour les films minces

La seconde cellule utilisée dans le cas des matériaux de type films minces est composée de deux blocs (figure II.17 (a)) cylindriques massifs (en laiton pour les mêmes raisons que dans le cas de la première cellule). Une encoche est réalisée dans sa partie inférieure afin de positionner la plaque de quartz revêtue par le matériau adsorbant. Cette encoche a les mêmes dimensions que la plaque de quartz utilisée (c'est à dire 8*9*1mm) afin d'assurer un maintien optimal du matériau. L'étanchéité entre les deux blocs est assurée par un joint. Un spot lumineux de 5 mm de diamètre est émis par la source UV et irradie le milieu de la plaque.

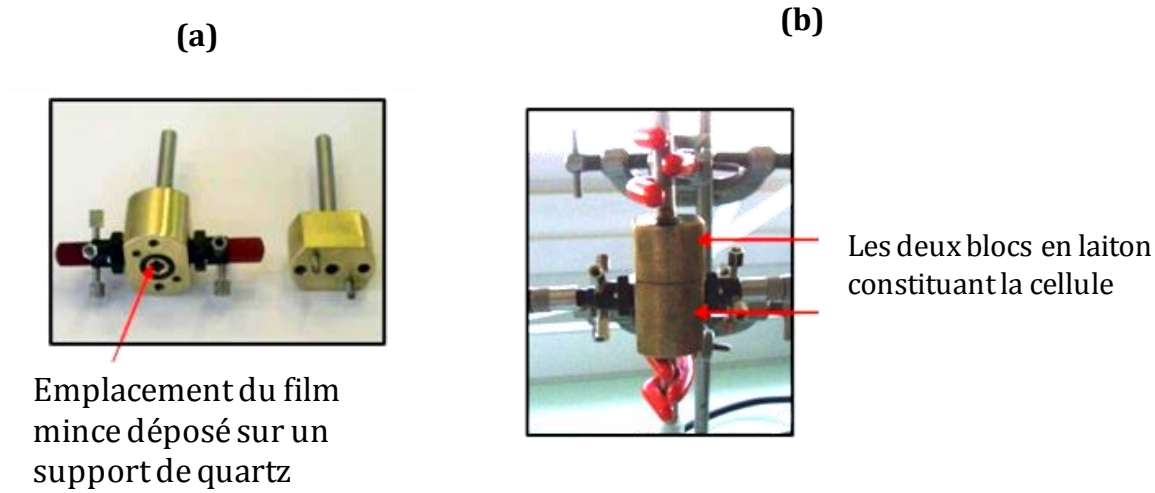

Figure II.17 : (a) photographie des deux blocs distincts composant la cellule - (b) photographie de l'assemblage des deux blocs

II.1.2. Les circuits fluidiques

Les éléments des circuits fluidiques permettent l'exposition du matériau au polluant et aussi la régénération de celui-ci par le circuit de purge. Ces principaux éléments sont décrits dans la suite de cette section.

II.1.2.1. Enceinte de génération

La génération d'une concentration connue de polluant est effectuée dans une enceinte cylindrique en acier inoxydable à cloisons épaisses et à fermeture hermétique ayant un volume de 42.5 litres. L'atmosphère polluée est générée grâce à l'évaporation du polluant pur dans l'enceinte.

L'homogénéité de la concentration en polluant dans le volume de l'enceinte est assurée par un ventilateur placé à l'intérieur de celle-ci. La figure II.18 est le schéma technique de cette enceinte. Nous pouvons remarquer sur ce schéma que l'enceinte dispose d'une multitude de zone d'accès permettant l'insertion d'éléments supplémentaires si besoin. L'étanchéité de cette enceinte a été étudiée et les résultats la validant sont présentés dans la partie II.1.2.1.2.

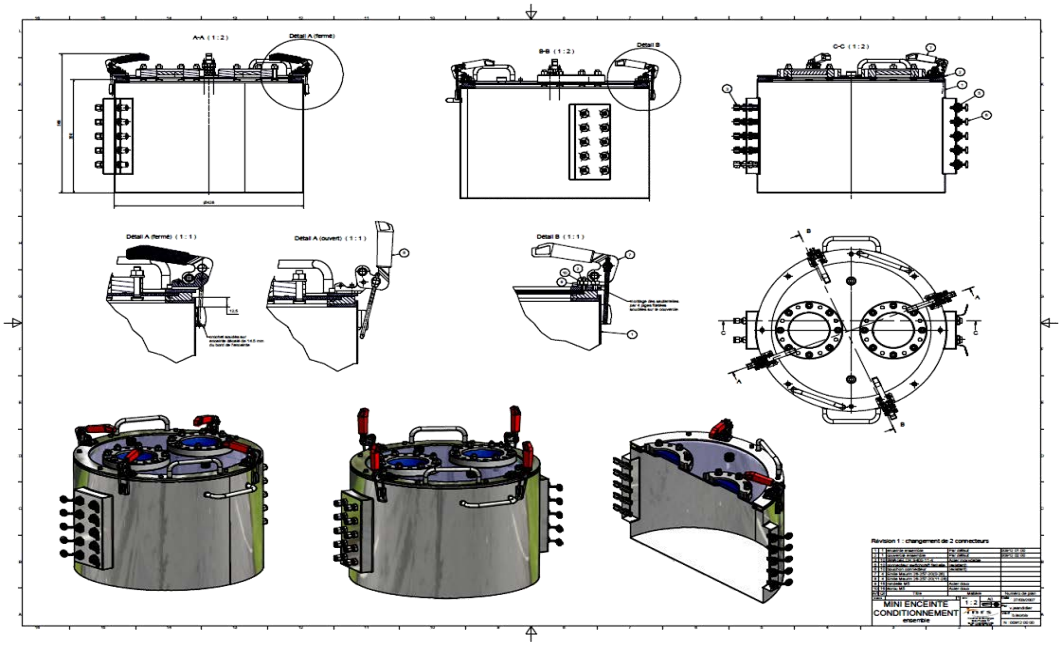

Figure II.18 : Schéma technique de l'enceinte de génération

II.1.2.1.1. Calcul de la concentration générée à partir de l'évaporation d'un solvant pur

Dans le but de générer une atmosphère polluée à une concentration précise à partir de l'évaporation d'un solvant pur, il faut calculer le volume de solvant à injecter. Tout d'abord, nous calculons le volume que doivent occuper les molécules du solvant dans le mélange à l'état gazeux à partir de la relation suivante :

$$C_{souhaitée}(ppm_v) = \frac{V_{gaz}^{solvant}}{V_{enceinte}} \times 10^6, \quad \text{(II.1)}$$

Où $C_{souhaitée}$ correspond à la concentration voulue de polluant dans l'atmosphère générée en ppm_v, $V_{enceinte}$ (L) est le volume de l'enceinte de génération (dans notre cas, elle est de 42.5 litres) et $V_{gaz}^{solvant}$ (L) représente le volume occupé par les molécules du solvant considéré.

Après avoir déterminé $V_{gaz}^{solvant}$, il est possible de calculer la quantité de matière nécessaire pour atteindre la concentration souhaitée grâce à la loi des gaz parfaits qui est applicable à pression atmosphérique ambiante (équation II.2).

$$P_{atm} \times V_{gaz}^{solvant} = n^{solvant} \times \mathbf{R} \times \mathbf{T}\,, \quad \text{(II.2)}$$

avec P_{atm} (atm) étant la pression atmosphérique, $n^{solvant}$ (mole) est le nombre de molécules du solvant à injecter, **R** est la constante des gaz parfait (**R** = 0.0821 atm.L.mol^{-1}.K^{-1}) et **T** (K) la température du milieu considéré.

Après détermination de $n^{solvant}$, nous pouvons calculer le volume de solvant sous forme liquide à injecter grâce à l'équation II.3 :

$$n^{solvant} = \frac{m_{solvant}}{M_{solvant}} = \frac{\rho_{solvant} \times V_{liquide}^{solvant}}{M_{solvant}}\,. \quad \text{(II.3)}$$

Où, $m_{solvant}$ (g) représente la masse de solvant à injecter, $M_{solvant}$ (g.mol^{-1}) correspond à la masse molaire du solvant considéré. La masse de solvant à injecter peut se définir comme étant le produit de la masse volumique du solvant $\rho_{solvant}$ (g.ml-1) par le volume de solvant liquide $V_{liquide}^{solvant}$ (ml).

A titre d'exemple, nous allons calculer le volume liquide de toluène pour générer une concentration de 20 ppm_v à une température de 20 °C (293.15 °K) et à une pression de 970 mbar (0.957 atm). Dans ces conditions de pression et de température, la masse molaire du toluène est $M_{toluène} = 92.14$ g.mol^{-1} et la masse volumique est de $\rho_{toluène} = 0.867$ g.ml^{-1}. La première étape consiste à calculer le volume de molécules de toluène occupé dans le mélange gazeux pour 20 ppm_v :

$$V_{gaz}^{toluène} = C_{souhaitée} \times V_{enceinte} \times 10^{-6} \Leftrightarrow V_{gaz}^{toluène} = 8.5 \times 10^{-4} \text{ L} \qquad \text{(II.4)}$$

A partir de ce volume, il est possible de calculer la quantité de matière à injecter telle que :

$$n^{toluène} = \frac{V_{gaz}^{toluène} \times P_{atm}}{\mathbf{R} \times \mathbf{T}} \Leftrightarrow n^{toluène} = 3.38 \times 10^{-5} \text{ mole} \qquad \text{(II.5)}$$

Il suffit finalement de déterminer le volume de toluène liquide à injecter de la manière suivante :

$$V_{liquide}^{toluène} = \frac{M_{toluène} \times n^{toluène}}{\rho_{toluène}} \Leftrightarrow V_{liquide}^{toluène} = 0.00359 \text{ ml} \approx 3.6 \text{ µl} \qquad \text{(II.6)}$$

Par conséquent, afin d'avoir une concentration proche de 20 ppm_v dans l'enceinte de génération dans ces conditions opératoires, il faut injecter un volume d'environ 3.6 µl de toluène liquide. Afin de simplifier et d'automatiser le calcul, une macro qui permet d'effectuer cette détermination du volume à injecter sous diverses conditions opératoires (pression, température, nature du solvant,...) a été utilisée.

II.1.2.1.2. Analyse de l'étanchéité de l'enceinte de génération

L'enceinte de génération est un élément primordial dans le circuit fluidique de mesure puisque cet élément conditionne la concentration à laquelle le matériau adsorbant est soumis. Par conséquent, l'étanchéité de celle-ci est extrêmement importante afin de garder la concentration la plus stable possible durant les différents essais. En effet, une enceinte non étanche induirait une variable non contrôlable rendant

ainsi la comparaison des essais entre eux impossible. Cette section est donc dédiée à l'étude de l'étanchéité de l'enceinte de génération d'atmosphère polluée.

Le circuit de vérification de l'étanchéité de l'enceinte de génération correspond au circuit d'exposition présenté sur la figure II.14 (enceinte de génération, pompe de prélèvement, les électrovannes et les tuyaux reliant les différents composants de ce circuit). L'étanchéité globale de ce circuit a été évaluée en suivant l'évolution temporelle de la concentration dans l'enceinte (initialement générée à 100 ppm_v de toluène) par une mesure effectuée avec un PID.

La courbe (i) de la figure II.19 représente l'analyse de l'étanchéité sur le circuit fluidique originel. Nous remarquons une décroissance linéaire de la concentration mesurée dans l'enceinte de génération. Une perte linéaire de la concentration de l'ordre de 7 % par heure observée. Afin de déceler l'origine de cette fuite, l'enceinte de génération a été isolée du reste du circuit d'exposition et la concentration du toluène à l'intérieur a été enregistrée. Une fuite quasi identique du toluène a également été enregistrée même après la vérification de l'ensemble des différents raccords et connectiques présents sur les parois de l'enceinte de génération. L'hypothèse que nous avons alors émise se base sur les propriétés d'adsorption des éléments présents dans l'enceinte.

Dans l'enceinte de génération, nous recensons un hygromètre, un ventilateur et un détecteur semi-conducteur avec son circuit électronique (circuit imprimé+ résistance). Tout d'abord, nous avons retiré l'ensemble de ces éléments de l'enceinte et nous avons pu observer que la fuite est passée de 8 % par heure à 3 % par heure. Par conséquent, nous en déduisons que c'est bien un élément constitutif de l'enceinte de génération qui provoque cette perte de polluant par adsorption. Après divers essais, nous avons remarqué que l'élément perturbateur était le détecteur semi-conducteur avec son circuit électronique. La courbe (ii) de la figure II.19 représente le niveau de fuite du polluant dans l'enceinte de génération avant d'avoir enlevé le détecteur semi-conducteur.

D'après cette courbe, nous constatons bien que la perte n'est plus que de 3 % par heure, ce qui est très faible. En effet, étant donné que la durée d'une expérience d'exposition est de 15 à 30 minutes, la différence de concentration entre le début et la fin de l'essai et de 0.75 à 1.5 %. Ce qui signifie que dans le cas d'un essai avec 100 ppm_v de polluant, il y a au maximum une différence de 1.5 ppm_v en concentration entre le début et la fin de l'essai,

due à la fuite systématique dans le circuit fluidique. Cet écart est donc considéré comme étant non significatif dans notre cas d'étude. En conclusion, l'étanchéité de l'enceinte de génération ainsi que celle du circuit fluidique d'exposition a été validée.

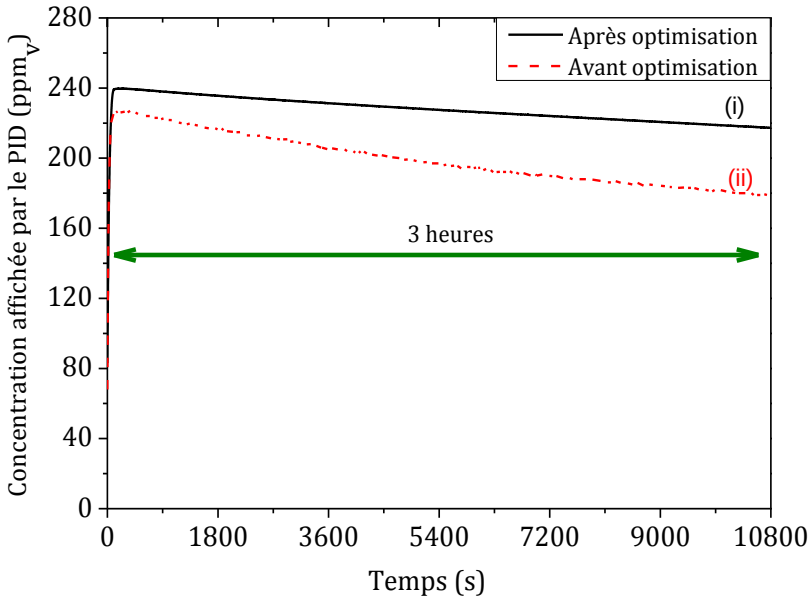

Figure II.19 : Analyse de l'étanchéité avec le toluène du circuit fluidique d'exposition (i) banc d'essai après optimisation - (ii) banc d'essai originel après optimisation du banc d'essai.

II.1.2.2. Eléments complémentaires des circuits fluidiques

Le circuit fluidique comprend, outre l'enceinte de génération et les capteurs d'oxyde métallique (SnO_2), d'autres éléments permettent d'assurer le bon écoulement des différents flux gazeux d'exposition et de purge. Voici la liste exhaustive des autres éléments présents :

- Deux pompes de prélèvement à membranes fonctionnant en opposition de phase l'une de l'autre. En effet, la première pompe se trouve sur le circuit d'exposition et assure l'acheminement, en circuit fermé, du polluant à partir de l'enceinte de génération jusqu'au matériau à tester et retour dans l'enceinte avec un débit de 0.1 $L.min^{-1}$. La seconde pompe, quant à elle, assure le réseau de purge et l'acheminement de l'air propre en vue de régénérer le matériau adsorbant. Ce circuit est ouvert et le débit est de 4.7 $L.min^{-1}$;

- Le changement entre le circuit d'exposition et celui de purge est effectué par des vannes. Initialement, le système de permutation était composé de vannes manuelles en téflon (figure II.20 (a)). Ce système était peu performant puisque la permutation n'était pas instantanée et nécessite une intervention manuelle sur le banc. Ce système originel n'étant pas le plus adapté à l'application qui devait en être faite, nous avons donc rapidement décidé de l'automatiser à l'aide d'un système d'électrovanne (figure II.20 (b)) qui ne nécessite qu'une alimentation 12V pour fonctionner. Ce nouveau système offre une meilleure maitrise des temps d'exposition et de purge et minimise l'intervention sur le banc d'essai après génération du polluant grâce aux commandes électriques déportées (interrupteurs placés à l'extérieur du banc d'essai). Une station de commande électrique contenant les interrupteurs permettant de changer le sens des électrovannes ainsi que la mise en marche des deux pompes ;
- Filtres à air à charbon actif afin d'assurer la purification de l'air de purge et éviter toute contamination du matériau adsorbant durant la phase de régénération.
- Les tuyaux utilisés pour réaliser toutes les connexions entre les différents éléments du circuit fluidique sont en Téflon (chimiquement inerte) de 6.4 mm (1/4 de pouce) de diamètre ;
- Les raccords utilisés pour réaliser les connexions sont en acier inoxydable.

(a) **(b)**

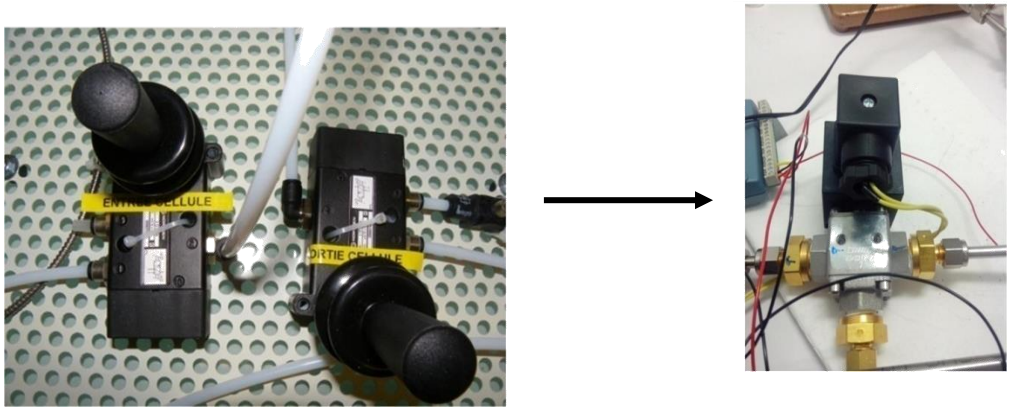

Figure II.20 : (a) Système de permutation de flux gazeux manuel - (b) Système de permutation par commandes électriques déportées (électrovannes à 3 voies)

II.1.3. Le circuit optique

Le circuit optique est utilisé pour analyser la quantité adsorbée ou désorbée du polluant par le matériau (selon qu'on se situe pendant la phase d'exposition ou de purge). La figure II.21 schématise ce circuit et représente les principaux composants qui sont la lampe UV, le spectromètre, les fibres optiques (x2) permettant la connections de ces éléments à la cellule de mesure et des collimateurs (x2). Le circuit optique utilisé permet de faire l'acquisition d'un spectre toutes les 5 secondes. Tous ces éléments sont décrits dans les parties suivantes.

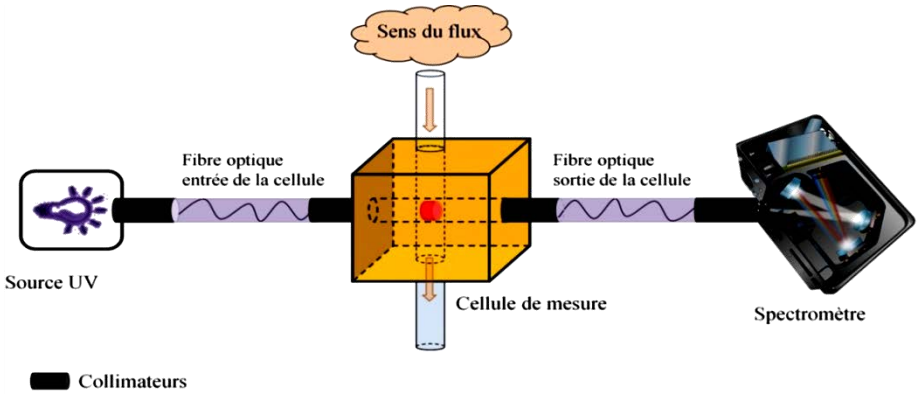

Figure II.21 : Schéma du circuit optique présent sur le banc d'essai expérimental

II.1.3.1. Spectromètre QE65000

Le spectromètre (figure II.22) utilisé dans le cadre de cette étude est un spectromètre miniature (OceanOptics QE65000) dont les principales caractéristiques techniques sont résumées dans le tableau II.5.

Figure II.22 : Spectromètre QE65000 utilisé pour mesurer les spectres d'absorption

Le spectromètre QE65000 utilisé dans les différents tests combine une miniaturisation de l'appareil avec une grande résolution spectrale (0.4nm). L'intégration d'un système de refroidissement thermoélectrique (TEC) permet de diminuer la température du banc optique du spectromètre jusqu'à une température de -15°C et permet donc d'augmenter le rapport signal/bruit de la mesure. Mais, ce système de refroidissement engendre une importante consommation énergétique de l'appareil passant de 500mA à 3.5A (en absence et en présence du refroidissement).

Tableau II.5 : Caractéristiques techniques fournies par le constructeur du spectromètre utilisé

Caractéristiques physiques	
Poids (kg)	1,18
Volume (cm^3)	940,94
Dimensions (mm)	182 x 110 x 47
Détecteur	
Modèle	CCD Hamamatsu S7031-1006
Pixels	1024 x 58
Sensibilité (coups/e-)	0,065
Banc optique	
Modèle	f/4 Czerny-Turner
Réseau	1200g/mm holographique
Type du connecteur des fibres optiques	SMA
Refroidissement du banc optique (TEC)	Jusqu'à -15°C avec une stabilité <0.1°C
Caractéristiques spectrales	
Gamme spectrale (nm)	184-400
largeur de la fente d'entrée (µm)	10
Résolution (nm)	0,4
Rapport signal/Bruit (S/N)	1000/1
Résolution A/D (bit)	16
Temps d'intégration	8 ms à 15 min
linéarité (si corrigée) :	>99,8%
Caractéristiques électriques-électronique	
Consommation	500 mA à 5V (sans TEC)
	3,5 A à 5V (avec TEC)
Durée mise en route	<5s
Dark électrique (bruit électronique)	4000 e-/pix/s à 25°C
	200e-/pix/s à 0°C
Température et refroidissement	oui
Limites d'utilisation	0° à 50°C, sans condensation

II.1.3.2. Source de radiation ultraviolette

Afin de réaliser une mesure grâce au spectromètre QE65000, il faut irradier le matériau adsorbant d'UV à l'aide d'une lampe spéciale. Cette lampe émet son rayonnement à travers le milieu analysé sans altérer ses propriétés. Le domaine spectral des sources UV s'étend de 180 à 400 nm. Dans le cadre de l'étude, deux sources UV ont été utilisées (figure II.23). La première correspond à la source originelle du banc expérimental (lampe D2000) et la seconde à une source miniature (lampe DT-MINI-2-GS). Les principales caractéristiques techniques de fonctionnement de ces deux lampes sont recensées dans le tableau II.6.

(a) **(b)**

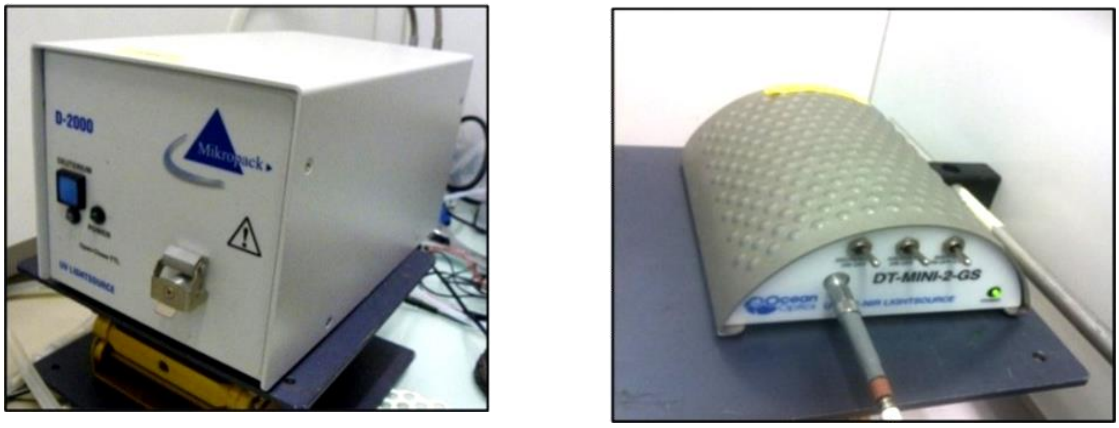

Figure II.23 : Source UV (a) lampe D2000 - (b) lampe DT-MINI-2-GS

Le tableau II.6 fait apparaitre que la source D2000 est plus puissante, sa taille est plus imposante et consomme plus d'énergie que la source DT-MINI-2-GS.

Tableau II.6: Principales caractéristiques techniques des sources UV utilisées pour irradier le matériau adsorbant

Source UV	D2000	DT-MINI-2-GS
Dimensions physiques (mm)	150 x 135 x 319 mm	140 x 50 x 125 mm
Poids (kg)	6 kg	0.475 kg
Consommation énergétique (w)	100 à 190 w	0.350 à 3 w
Temps de mise en route (min)	40 minutes	20 minutes
Gamme spectrale d'émission	190-400 nm	190-400 nm

Nous avons présenté dans cette section la lampe DT-mini-2-GS. Puisque la finalité de l'étude est de pouvoir miniaturiser au maximum le banc expérimental, l'utilisation d'une lampe beaucoup moins volumineuse serait nécessaire. Toutefois sa faible puissance comparée à la lampe D2000 nécessite de prendre des précautions lors de la synthèse des matériaux. En effet, ceux-ci doivent être les plus transparents possibles aux rayonnements UV afin d'augmenter le rapport signal/bruit. Les sources D2000 et DT-mini-2-GS utilisent une technologie identique. Chacune d'entre elles est constituée de deutérium chauffé en continu émettant des rayonnements dans la gamme de l'UV. La figure II.24 présente une comparaison entre les deux intensités émises par les lampes. Nous remarquons très nettement une différence puisqu'il y a un facteur 8 d'intensité entre les deux lampes aux maximums d'émission (≈241.5 nm) de celle-ci. En effet, la lampe D2000 émet environ 49000 coups par seconde alors que la lampe DT-MINI-2GS en émet que 6000 coups par seconde.

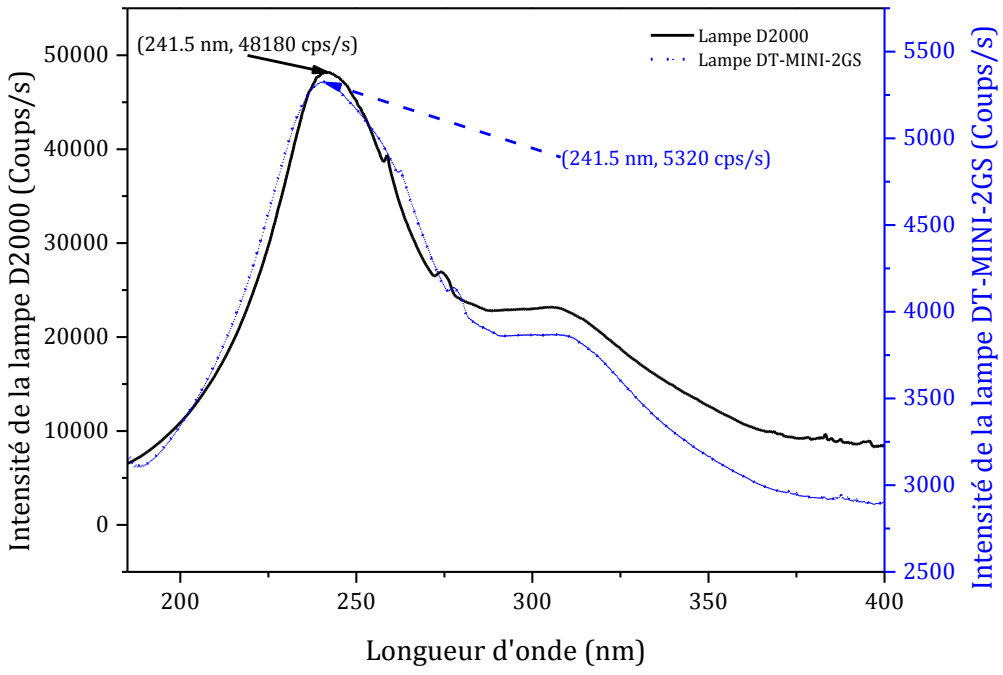

Figure II.24 : Comparaison entre les intensités d'émission des lampes UV D2000 et DT-MINI-2-GS (temps d'intégration=25 ms et 100 spectres moyennés) à 241.5 nm

Ce dernier graphique montre bien l'importance d'avoir un matériau le plus transparent possible puisque la lampe DT-MINI-2-GS a une puissance bien moindre que celle de la lampe D2000.

II.1.3.3. Fibre optiques

Comme le montre la figure II.25, la connexion des différents éléments du circuit optique de mesure se fait grâce à des fibres optiques qui permettent la transmission des rayonnements UV. Une fibre optique est constituée de trois éléments (figure II.25) : un cœur dans lequel le rayonnement lumineux est transmis, protégé par une gaine en polyamide et d'une deuxième couche protectrice externe.

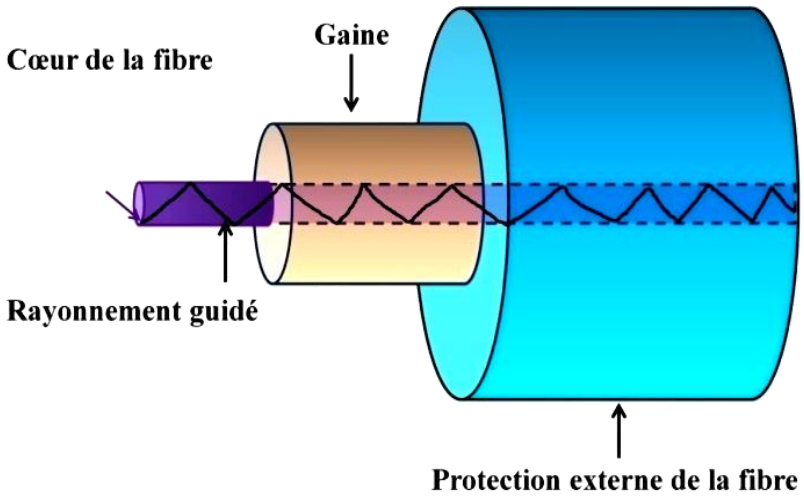

Figure II.25 : Présentation des éléments constitutifs d'une fibre optique

Les fibres utilisées sont spécialement conçues pour transmettre les UV sans se dégrader dans le temps (solarization-resistant ou SR). Optimiser le circuit optique revient à choisir les bonnes dimensions du cœur de la fibre optique afin de maximiser l'intensité de la lumière transmise et donc, d'augmenter le rapport signal/bruit. Des travaux antérieurs ont été effectués [136] sur le banc d'essai et se sont intéressés en particulier à l'optimisation des dimensions des fibres optiques.

Les essais menés ont permis d'identifier les meilleures combinaisons de cœur de fibres optiques à l'entrée et à la sortie de la cellule de mesure. La figure II.26 présente l'intensité des rayonnements UV émis par la lampe D2000 mesurée par le spectromètre pour toutes

les combinaisons possibles de trois diamètres de cœur de fibre (300 µm, 400 µm et 600 µm). Le spectre est enregistré avec chaque combinaison en absence de matériau adsorbant dans la cellule de mesure. L'acquisition spectrale pour ces essais est effectuée avec un temps d'intégration de 21ms et une moyenne faite sur 50 spectres.

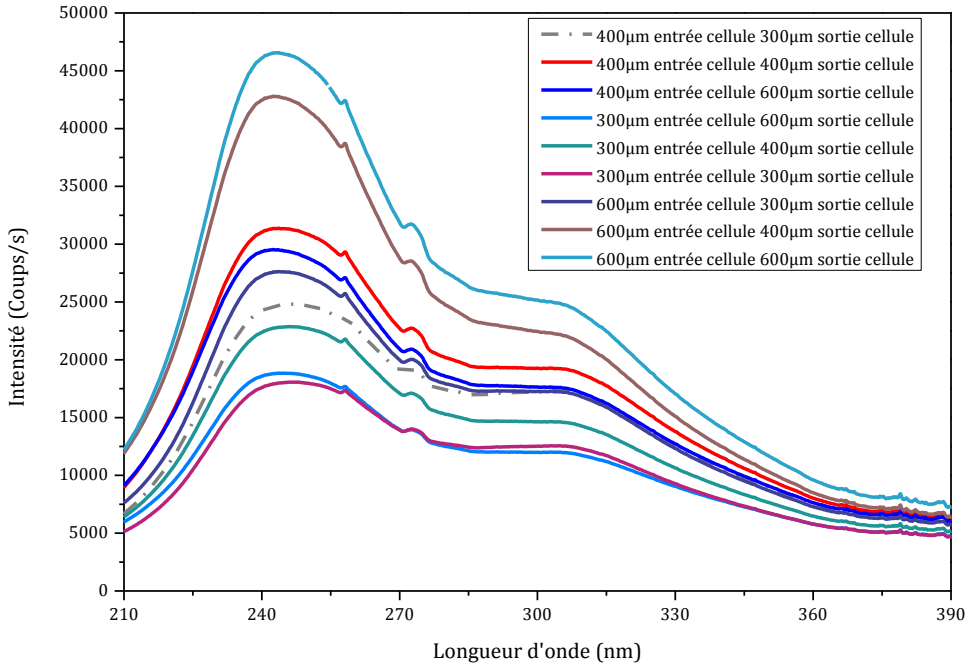

Figure II.26 : Impact du diamètre du cœur de fibre sur la mesure d'intensité au niveau du spectromètre (lampe D2000, temps d'intégration de 21 ms et 50 spectres moyennés)

D'un point de vue général, lorsque le diamètre du cœur de la fibre optique en entrée de la cellule de mesure est de 300 µm, l'intensité obtenue au spectromètre est la plus faible. Ce constat peut se faire quel que soit le diamètre de cœur de fibre utilisé à la sortie de la cellule de mesure. Nous remarquons que deux spectres se détachent très nettement des autres et fournissent de bien meilleurs résultats. Il s'agit de la configuration où le diamètre de cœur de fibre est de 600 µm en entrée de la cellule de mesure et soit de 600 µm ou 400 µm à la sortie de la cellule. Néanmoins, le cas le plus propice reste celui où le cœur de fibre est constant à 600 µm quelle que soit la localisation. Par conséquent, c'est cette dernière configuration qui est sélectionnée pour le reste des travaux.

Les fibres optiques utilisées lors des essais d'optimisation du circuit optique ont des longueurs de 50 cm à 1 mètre. A des fins de miniaturisation du système final, les longueurs de ces fibres sont réduites jusqu'à 5 cm. En théorie, la longueur des fibres optiques ne devrait pas avoir d'influence sur les intensités des faisceaux lumineux mesurées par le spectromètre. Il faut, néanmoins, procéder à une étape d'alignement des optiques pour chaque changement de fibres afin de garantir une réponse optimale du spectromètre après chacune des modifications. La figure II.27 présente l'intensité mesurée par le spectromètre lors de la mise en place de fibres en amont et en aval de la cellule de mesure de différentes longueurs mais ayant un diamètre de cœur constant et égal à 600 µm. Dans ce cas, la lampe DT-MINI-2-GS a été utilisée. D'après la figure II.15, l'intensité mesurée ne varie pas de manière significative quelle que soit la longueur de fibre utilisée puisqu'il y a une superposition des courbes.

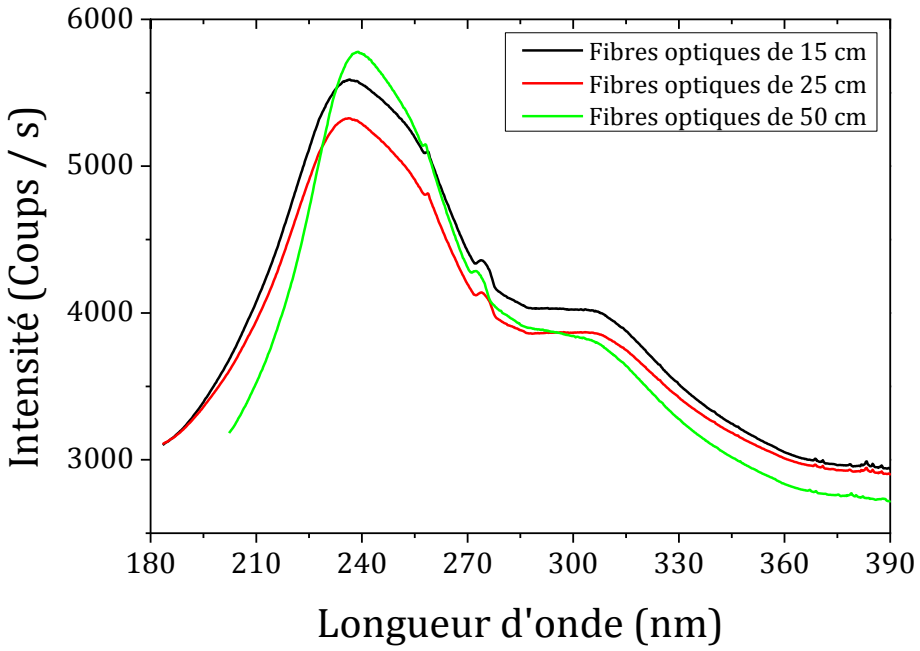

Figure II.27 : Impact de la longueur des fibres optiques sur la mesure d'intensité au niveau du spectromètre (lampe DT-MINI-2-GS et diamètre du cœur de fibre égale à 600 µm)

II.1.3.4. Collimateurs

Les collimateurs utilisés permettent la formation d'un faisceau parallèle en sortie de celui-ci de 5 mm de diamètre. Le circuit optique est pourvu de deux collimateurs, un

placé à l'entrée de la cellule de mesure et un autre à la sortie de celle-ci. L'utilisation des collimateurs permettent la focalisation de la lumière émise par la lampe UV en entrée de la cellule de mesure et focalise le rayonnement UV en sortie de celle-ci. Ces deux focalisations permettent d'avoir un signal plus propre et donc d'augmenter le rapport signal/bruit.

II.1.4. Eléments de contrôle

Compte tenu de la complexité du banc expérimental et de la multitude de composants (optiques ou fluidiques) qui y sont intégrées, des fuites ou des contaminations sont susceptibles de fausser les mesures. Par conséquent, il semble important de pouvoir vérifier à tout moment l'évolution de la concentration en polluant dans différentes zones des circuits fluidiques. Afin de contrôler cette concentration, deux types de capteurs sont utilisés, le détecteur à photo-ionisation et le détecteur semi-conducteur. La suite de cette section décrit ces deux types de capteurs ainsi que le principe de fonctionnement.

II.1.4.1. Détecteur à photo-ionisation (PID)

Le détecteur PID est utilisé pour mesurer la concentration de polluant généré dans l'enceinte. En effet, étant donné que la première étape lors de l'évaluation des matériaux adsorbants est de créer une atmosphère polluée dans l'enceinte de génération, le contrôle de la concentration en polluant dans celle-ci est donc primordial. Ce détecteur est relié à l'enceinte de génération en circuit fermé. La concentration est enregistrée toutes les secondes.

II.1.4.1.1. Principe de fonctionnement du PID

Une pompe de prélèvement incorporée au détecteur échantillonne en continu l'atmosphère à analyser. Le flux échantillonné est conduit jusqu'à la chambre d'ionisation (figure II.28) équipée d'une lampe ultraviolette et de 2 électrodes soumises à une forte différence de potentiel (production d'un champ électrique (E) entre les deux électrodes). Sous l'effet du rayonnement, les molécules dont le potentiel d'ionisation (PI) est inférieur

à l'énergie de la lampe sont ionisées. Les ions ainsi obtenus sont collectés sur la cathode et un courant est créé, directement proportionnel au nombre d'ions formés et donc aux molécules ionisées. Les gammes de mesure de ces appareils vont de 0.1-1000 ppm_v.

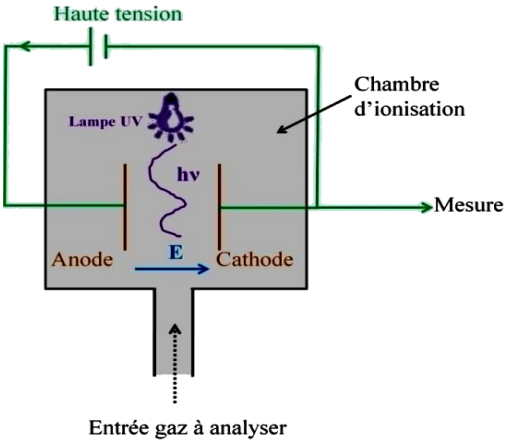

Figure II.28 : Chambre d'ionisation du PID

L'inconvénient de ce genre de détecteur par photo-ionisation est qu'ils sont non sélectifs. Par conséquent, nous ne pouvons l'utiliser que pour contrôler le niveau de pollution dans l'enceinte afin de vérifier qu'il n'y a pas de fuite dans le banc expérimental. Il est néanmoins possible de détecter différents types de gaz en changeant la lampe UV qui se trouve à l'intérieur du PID (tableau II.7).

Tableau II.7 : Gaz détecté par le PID en fonction de la puissance de lampe utilisée

Puissance de la lampe (eV)	Gaz détecté
9.5	- Composés aromatiques monocycliques - Amines
10.6	-Composés aromatiques monocycliques -Amines - Ammoniac -Ethanol -Acétone
11.7	- Composés aromatiques monocycliques - Amines - Ammoniac - Ethanol - Acétone - Acétylène - Formaldéhyde - Méthanol

Le PID utilisé dans le cadre de ce travail est un mini RAE 3000. La lampe UV d'ionisation utilisée dans ce PID est une lampe de 10.6 eV qui nous permettra de mesurer les différents composés aromatiques monocycliques qui sont générés durant les essais.

II.1.4.1.2. Étalonnage du PID

Dans le but de valider la quantité de polluant injecté dans l'enceinte, un étalonnage préalable du PID sur le banc d'essai est nécessaire. Afin de réaliser l'étalonnage, l'enceinte de génération est déconnectée du banc expérimental pour être uniquement reliée au PID (figure II.29). Des concentrations de 5 à 100 ppm_v de toluène ont été générées dans l'enceinte pour étalonner le PID dans cette gamme de concentration.

Figure II.29 : Montage expérimental ayant servi pour l'étalonnage du PID

Le tableau II.8 présente les six concentrations générées lors de cet étalonnage. Dans le but d'injecter le plus précisément possible la quantité de toluène liquide pur, une micro seringue de 5 µL avec une graduation de 0.1 µL a été utilisée pour les concentrations inférieures à 25 ppm_v dans l'enceinte de génération. Une seconde seringue de 25 µL avec une graduation de 0.5 µL est utilisée pour les concentrations supérieures à 25 ppm_v.

L'incertitude sur la concentration liée à l'injection du polluant dans l'enceinte de génération est calculée en utilisant la relation II.7.

$$\delta C = \frac{V_{graduation}}{V_{injecté}} \times 100 \,, \qquad \text{(II.7)}$$

Avec δC l'incertitude sur la concentration en %, $V_{graduation}$ la valeur des graduations en µL et $V_{injecté}$ le volume de solvant injecté dans l'enceinte.

Tableau II.8 : Concentrations générées et conditions opératoires lors de l'étalonnage du PID

Conditions opératoires :	**Température : 20.4 °C Pression atmosphérique : 980 mbar**	
Volume de toluène injecté (µL)	**Concentration calculée en toluène (ppm_v)**	**Incertitude (%)**
1	5	10
2	11	5
3	16	3.3
3.7	20	2.7
9	50	5.5
18	100	2.7

Après chaque injection de toluène dans l'enceinte de génération, un temps de stabilisation (de l'ordre de 5 minutes) est requis afin d'atteindre l'homogénéisation parfaite de l'enceinte et donc une valeur mesurée par le PID constante. À la suite de la mesure de concentration effectuée par le PID, l'enceinte de génération est purgée afin de revenir à la valeur initiale affichée sur le détecteur (zéro ppm_v). La courbe de réponse du PID pour les différentes concentrations testées est représentée dans la figure II.30.

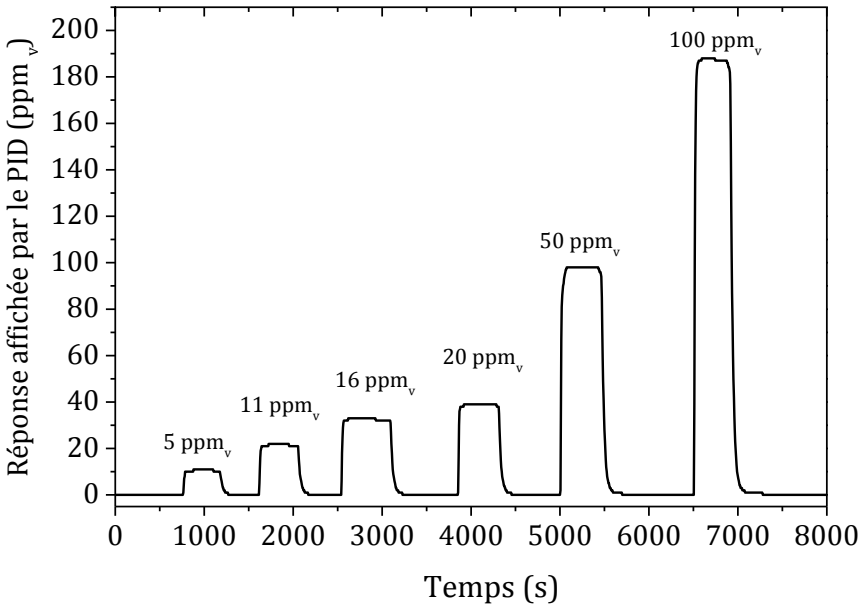

Figure II.30 : Réponse du PID en fonction de la concentration de toluène générée

L'exploitation de la réponse du PID donne accès à une courbe d'étalonnage de celui-ci. Les concentrations du toluène générées sont représentées en fonction des moyennes des valeurs affichées par le PID après la stabilisation de l'affichage du détecteur (une dizaine de secondes). Le résultat obtenu est représenté dans la figure II.31.

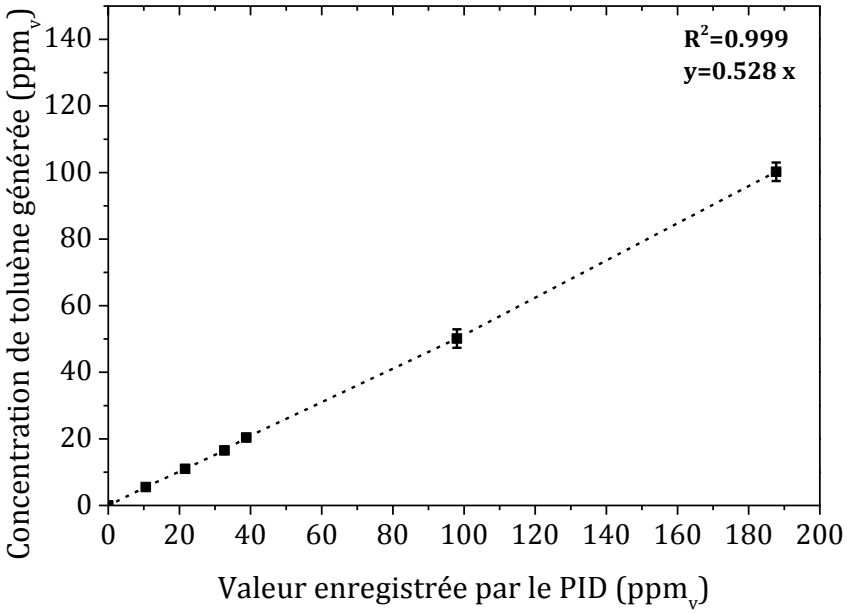

Figure II.31 : Courbe d'étalonnage du PID avec le toluène

La figure II.31 montre clairement que l'évolution de la concentration mesurée par le PID et évolue de manière linéaire (avec un R^2 de 0.999) en fonction de celle générée dans l'enceinte pour la gamme de concentration étudiée. La pente de cette droite (0.528) correspond au coefficient de correction du toluène dont la valeur théorique donnée par le constructeur du PID est de 0.50. Cette valeur est un facteur de conversion entre la valeur réelle de la concentration et la valeur lue sur l'appareil. Elle dépend de la nature du polluant et de son potentiel d'ionisation. Le résultat d'étalonnage est semblable dans le cas du benzène et du p-xylène où le facteur correctif donné par le constructeur reste proche de la pente de la droite d'étalonnage.

II.1.4.2. Capteurs semi-conducteurs

Lors de l'acheminement du polluant dans le circuit fluidique du banc d'essai, un temps mort est introduit entre le déclenchement du prélèvement des pompes et l'arrivée du polluant dans la cellule de mesure. L'ajout d'un capteur en amont et aval permet d'évaluer le temps de transit du polluant entre l'enceinte de génération et la cellule de mesure. L'ajout de ce capteur permet, également, de détecter une éventuelle présence d'impuretés (même en à l'état de trace) dans les circuits fluidiques. Deux capteurs semi-conducteurs à base de nanoparticules d'oxyde métallique (SnO_2, Figaro ® TGS2620) ont été alors placés en amont et aval de la cellule de mesure (au plus près de celle-ci pour caractériser au mieux ces temps de transit). De plus, il est important de préciser que ce capteur n'est pas sélectif et donc il ne permet pas de différencier le type de polluant auquel il est soumis.

II.1.4.2.1. Principe de fonctionnement des capteurs semi-conducteurs

- *Description technique des semi-conducteurs*

Les capteurs semi-conducteurs utilisés sont composés d'un substrat en aluminium sur lequel une couche semi-conductrice poreuse en oxyde d'étain est déposée (figure II.32). Un système de chauffage est intégré au circuit de mesure afin de contrôler et de stabiliser la température du détecteur.

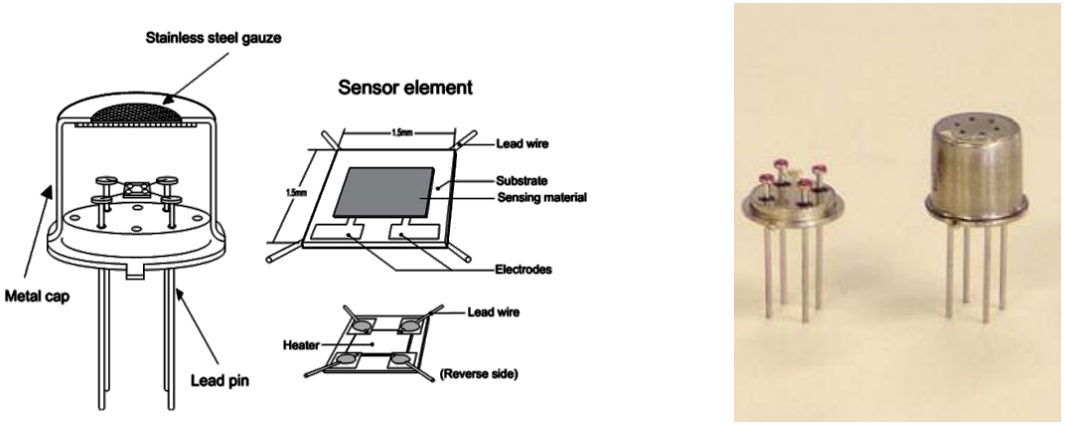

Figure II.32 : Structure du détecteur semi-conducteur [137]

- *Principe de mesure*

Les capteurs contiennent une couche sensible semi-conductrice d'oxyde métallique (SnO_2) qui possède une conductivité dépendante de la composition chimique de l'atmosphère qui l'entoure. Le signal obtenu correspond donc à une résistance variable (R_S) en fonction de l'évolution de la conductivité.

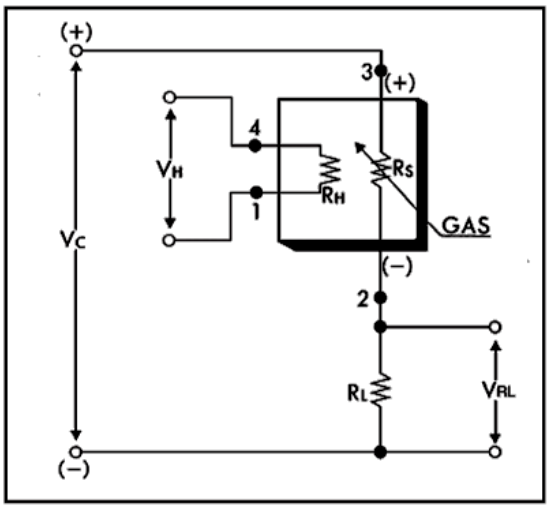

Figure II.33 : le circuit de branchement électrique à l'intérieur du détecteur

Le montage électronique, utilisé pour la mesure de résistance Rs, est représenté dans la figure II.33. Une tension électrique V_C (en Volt) est appliquée entre les deux électrodes, la couche sensible (GAS sur la figure II.33) et la résistance R_L (en ohm)

branchée tous deux en série. Le signal V_{RL} du détecteur est mesuré indirectement à travers la résistance R_L. La résistance R_S de la couche sensible est alors obtenue avec la relation II.8 :

$$R_s = \frac{V_C - V_{RL}}{V_{RL}} \times R_L \qquad \text{(II.8)}$$

Les capteurs semi-conducteurs sont branchés à une carte d'acquisition afin de suivre l'évolution du signal V_{RL} en temps réel.

II.1.4.2.2. Exemple de mesure effectuée par le capteur SnO_2 lors de cycles d'expositions

La figure II.34 présente la réponse d'un capteur SnO_2 (placé en amont de la cellule de mesure) soumis à différentes concentrations de polluant allant de 0 ppm_v à 100ppm_v de toluène. La réponse du capteur est exprimée en Volt. Le capteur est soumis à trois cycles de 3 minutes d'exposition au toluène et 1 minute de purge entre chaque cycle d'exposition avec de l'air propre.

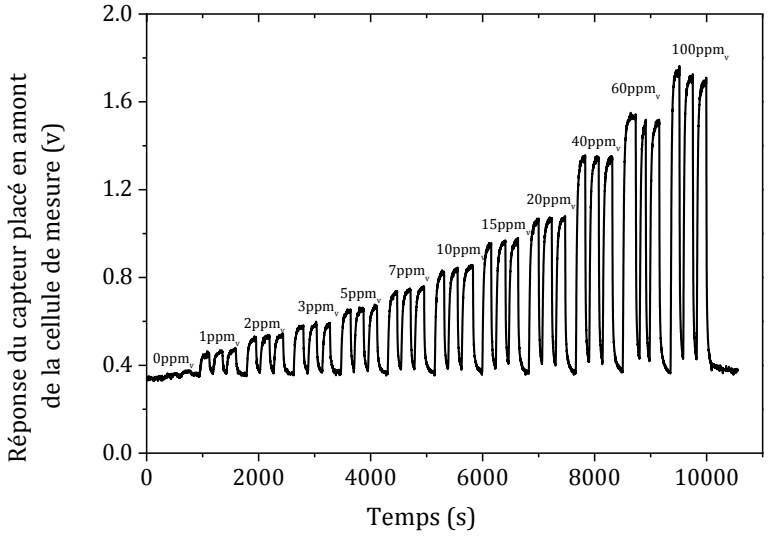

Figure II.34 : Courbe de la réponse du capteur SnO_2 placé en amont de la cellule de mesure pour différentes concentrations de toluène générée et à température ambiante (20°C)

D'après cette figure II.34, nous remarquons que la réponse du capteur évolue dans le même sens que la concentration générée. En effet, plus cette concentration est élevée et plus la tension de sortie du capteur est grande. Il semble donc possible de différencier les différentes concentrations de pollution à l'aide de ce capteur. De plus, la sensibilité du capteur semi-conducteur est de l'ordre du $1ppm_v$ dans le cas toluène. Par conséquent, il est intéressant de tracer une courbe d'étalonnage du capteur semi-conducteur à l'image de la courbe d'étalonnage du PID. La figure II.35 représente donc cette courbe montrant que le capteur SnO_2 ne fournit pas un signal linéaire en fonction de la concentration générée.

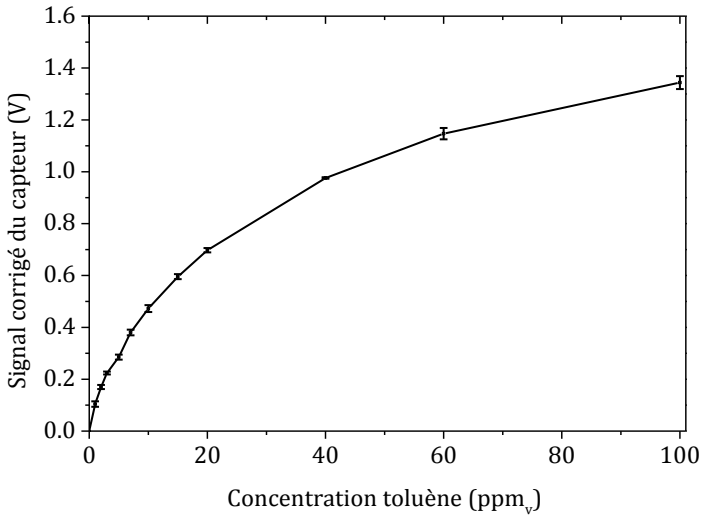

Figure II.35 : Courbe d'étalonnage du capteur SnO_2 pour le toluène et à température ambiante (20°C)

II.1.4.2.3. Détection d'une contamination dans le circuit fluidique à l'aide du capteur SnO_2

Lors de la mise place du banc expérimental, nous avons décidé de travailler dans un premier temps à une hygrométrie fixe (humidité relative de 5%) et d'assécher l'air de l'enceinte de génération et de purge afin d'avoir des conditions similaires et comparables pour l'évaluation des différents matériaux adsorbants développés. La maitrise de l'hygrométrie permet de limiter le nombre de variables pouvant perturber les mesures d'un essai à un autre. Le système d'assèchement utilisé est l'air comprimé du réseau du laboratoire.

La figure II.36 (courbe a) correspond à la mesure fournie par le capteur SnO_2 en amont de la cellule de mesure en absence de polluant généré dans l'enceinte. Dans ce cas précis, il y a uniquement l'air du réseau d'air comprimé du laboratoire. D'après cette courbe, trois pics identiques font leurs apparitions (à une valeur de 0.5V environ) ce qui signifie que les capteurs semi-conducteur détectent la présence de polluant/ interférents (des vapeurs, des gaz, de l'huile, etc...). L'unique explication plausible est que l'air comprimé du réseau n'est pas propre et contient des impuretés résiduelles. De plus les pics sont observés durant les phases d'expositions et disparaissent pendant les purges alors que c'est la même source d'air comprimé qui est utilisée. La réponse observée semble ainsi liée au débit de l'air circulant dans la cellule.

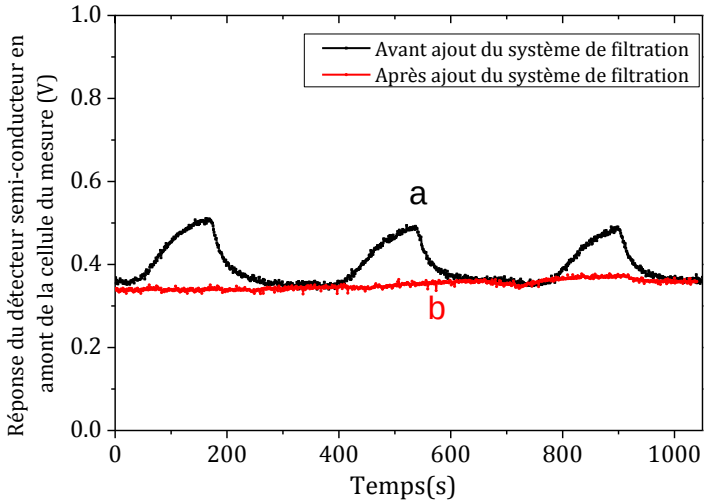

Figure II.36 : Réponse enregistrée du détecteur SnO_2 lors du blanc analytique en absence de génération de polluant dans l'enceinte : (a) avant l'ajout d'un système de filtration de l'air du réseau - (b) après l'ajout d'un système de filtration de l'air du réseau

Une étape filtration de l'air est indispensable afin de purifier celui-ci de ces interférents. Un système de filtration à 4 étages a été intégré au banc d'essai afin de décontaminer l'air sec. L'enceinte de génération et les raccords métalliques ont été lavés avec de l'éthanol et séchés à l'air libre pendant 3 jours afin d'éliminer toutes contaminations résiduelles (graisse, huile, etc.) ayant pu provenir du système d'air comprimé non filtré précédemment utilisé. Tous les tuyaux ont été changés et un nouveau blanc analytique a été enregistré avec les détecteurs semi-conducteurs. Le résultat est présenté dans la figure II.36 (b). Le signal résiduel présent avant l'étape de purification a disparu. Nous

pouvons donc conclure que le blanc analytique est satisfaisant puisque dans ce cas il n'y a aucune impureté dans l'air utilisé.

En conclusion, l'ajout des détecteurs semi-conducteurs donne accès à des indications en temps réel sur les différents flux d'air (contenant le polluant ou pas) ainsi que le temps de transit entre le système de génération et la cellule de mesure. Ils nous permettent aussi de déceler rapidement la présence d'impuretés dans le banc expérimental.

II.1.4.3. Hygromètre

L'hygrométrie relative est contrôlée lors de la phase d'exposition ainsi que de la phase de purge. Afin de suivre l'évolution de cette humidité relative lors des essais, nous avons introduit des détecteurs capacitifs d'humidité de marque Testo®174H. La précision de ces capteurs est de l'ordre de ± 3% d'humidité relative (H_R). Un capteur d'humidité est placé dans l'enceinte de génération et un second est introduit dans le volume tampon d'air sec (1 capteur).

II.1.5. Blanc analytique : limites de détection pour le toluène en absence du matériau adsorbant

Les blancs analytiques sont enregistrés en absence de matériau dans la cellule de mesure, à hygrométrie air sec. Nous avons généré des concentrations croissantes de toluène (de 10 à 200 ppm_v) et nous avons enregistré les spectres du toluène lors des phases d'exposition. La figure II.37 montre les spectres du toluène enregistrés à des différentes concentrations (entre 10 et 200 ppm_v). La limite de détection du toluène en absence de matériau adsorbant est de 100 ppm_v à 267 nm, en accord avec les résultats de Barbar et al. [67].

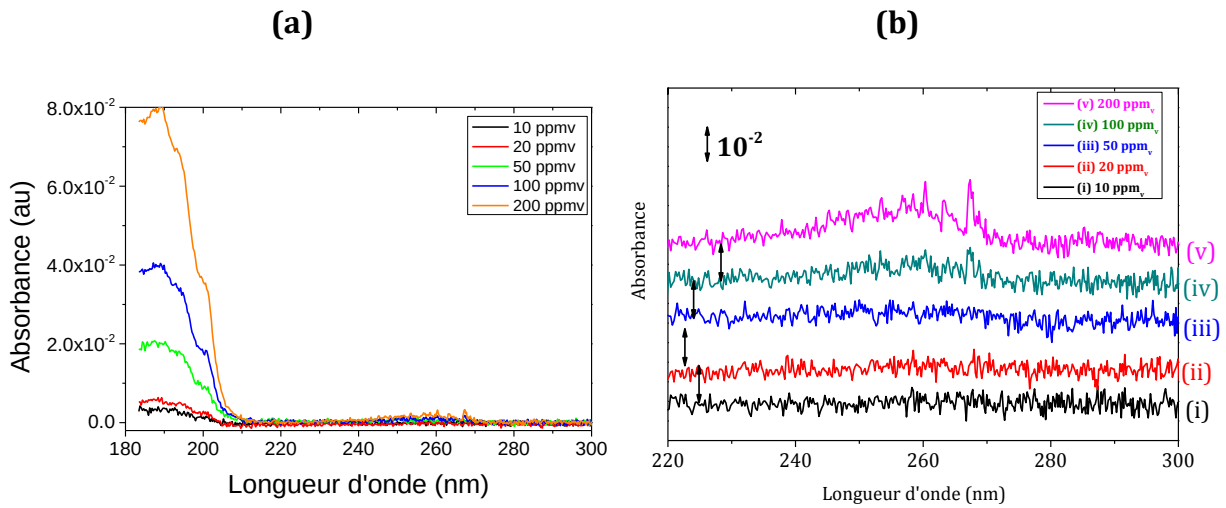

Figure II.37 : Spectres du Toluène en phase gazeuse à différentes concentrations enregistrés en absence du matériau adsorbant a. entre 180 nm et 300 nm et (b) zoom sur la région spectrale 220-300 nm avec un décalage (offset) de 10^{-2} entre chaque spectre

II.2. Traitement des données fournies par le spectromètre et interprétation

Le suivi des polluants adsorbés sur le matériau est réalisé par spectroscopie UV. Un spectre UV représentatif de l'état d'adsorption du solvant sur le matériau est enregistré toutes les 5 secondes. A la fin de chaque essai, 200 à 10 000 fichiers (.txt) sont obtenus. Ils correspondent aux spectres des polluants détectés pendant les étapes d'exposition et de purge. Au cours de travaux antérieurs à ce présent travail, une macro avait été développée sous le logiciel OriginPRO (OriginLAB ®) permettant de regrouper l'ensemble des spectres enregistrés par le spectromètre durant un essai en un seul fichier matriciel. Cette manipulation est toutefois très consommatrice des ressources informatiques et plutôt longue (quelques heures pour obtenir le fichier résultant). Le développement d'un nouvel outil de traitement des données rapide et adapté à nos essais nous a semblé une étape nécessaire.

Cette section présentera l'outil développé afin de traiter les données du spectromètre ainsi que la méthode adoptée pour l'analyse et l'interprétation des résultats des essais d'adsorption de polluants sur les matériaux testés.

II.2.1. Logiciel de traitement des données

Un fichier texte issu du spectromètre contient typiquement les informations suivantes :

- Le nom du fichier ;
- L'heure et date de l'acquisition du spectre ;
- Les paramètres spectraux utilisés lors de l'acquisition du spectre (temps d'intégration, nombre de spectres moyennés) ;
- Les paramètres de corrections du spectromètre ;
- Les longueurs d'onde du spectre ;
- L'absorbance à chaque longueur d'onde.

La figure II.38 présente un exemple de données enregistrées sur un fichier texte.

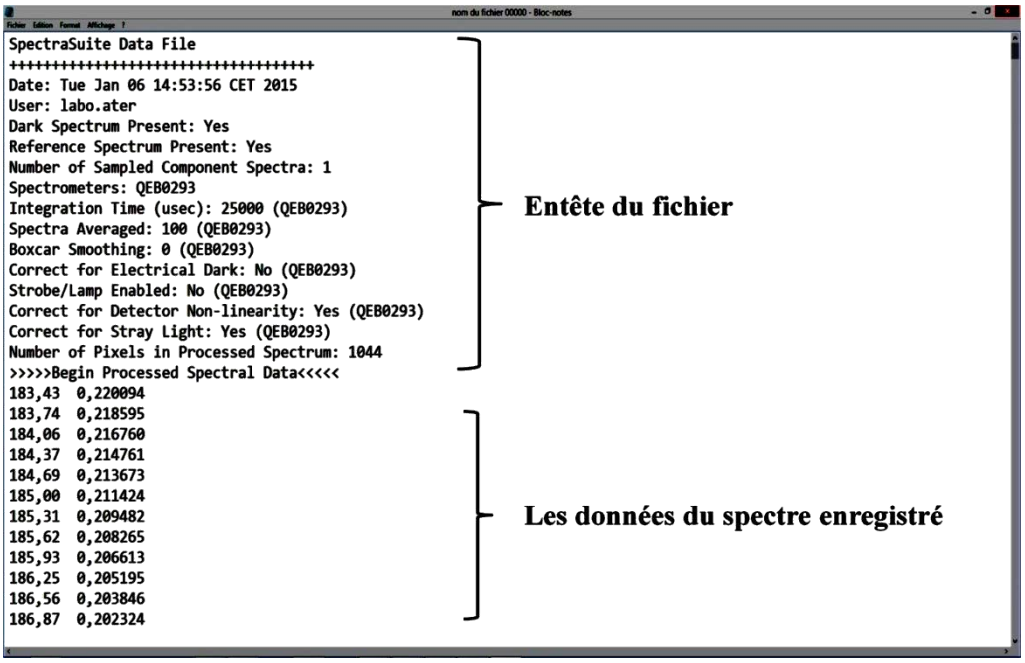

Figure II.38 : Exemple d'un fichier texte obtenu lors des essais d'adsorption du polluant sur le matériau testé

Les spectres enregistrés lors d'un cycle d'adsorption du polluant sont traités avec un outil développé durant ce projet. Le logiciel est développé sous environnement Labview (National Instruments). Les algorithmes du logiciel ainsi que ses différentes versions sont présentés en annexe de ce manuscrit. Le logiciel permet de mettre sous forme matricielle l'ensemble des données (relation II.9).

$$\begin{bmatrix} & Nom\ du\ fichier0001.txt & \cdots & Nom\ du\ fichier0150.txt & \cdots & Nom\ du\ fichier0299.txt \\ Date & Mon\ 23\ Mar\ 2015 & \cdots & Mon\ 23\ Mar\ 2015 & \cdots & Mon\ 23\ Mar\ 2015 \\ Heure & 09:15:32 & \cdots & 09:28:00 & \cdots & 09:40:26 \\ Longueur\ d'onde(nm) & & & & & \\ 183.43 & -0.000438 & \cdots & 0.051045 & \cdots & 0.002455 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 267.57 & 0.000121 & \ddots & 0.006028 & \ddots & 0.001503 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 409.39 & 0.009226 & \cdots & -0.027759 & \cdots & -0.027087 \end{bmatrix} \quad (II.9)$$

A partir de cette matrice il est possible d'obtenir les valeurs de l'intensité d'absorbance fournies par le spectromètre à chaque moment (colonne de la matrice) pour une longueur d'onde donnée (ligne de la matrice).

Une fois l'outil de dépouillement des données spectrales mis en places, une méthode d'exploitation de ces données est déterminée afin de préciser les paramètres à prendre en compte lors du traitement des résultats.

II.2.2. Méthode de traitement des données spectrales

Lors d'une expérience de détection du polluant, un spectre d'absorbance UV est enregistré toutes les cinq secondes afin de suivre l'adsorption et la désorption des BTX. La figure II.39 présente les spectres enregistrés lors de la phase l'adsorption des BTX sur le matériau sensible. Nous avons alors choisi des longueurs d'onde spécifiques fixes pour chaque polluant. Le tableau II.9 présente ces longueurs d'ondes choisies pour détecter les trois polluants testés au cours de ce travail (benzène, toluène et p-xylène) sur les matériaux adsorbants développés dans le chapitre 3. Il s'agit de 252 nm pour le benzène, 267 nm pour le toluène et 274 nm pour le p-xylène.

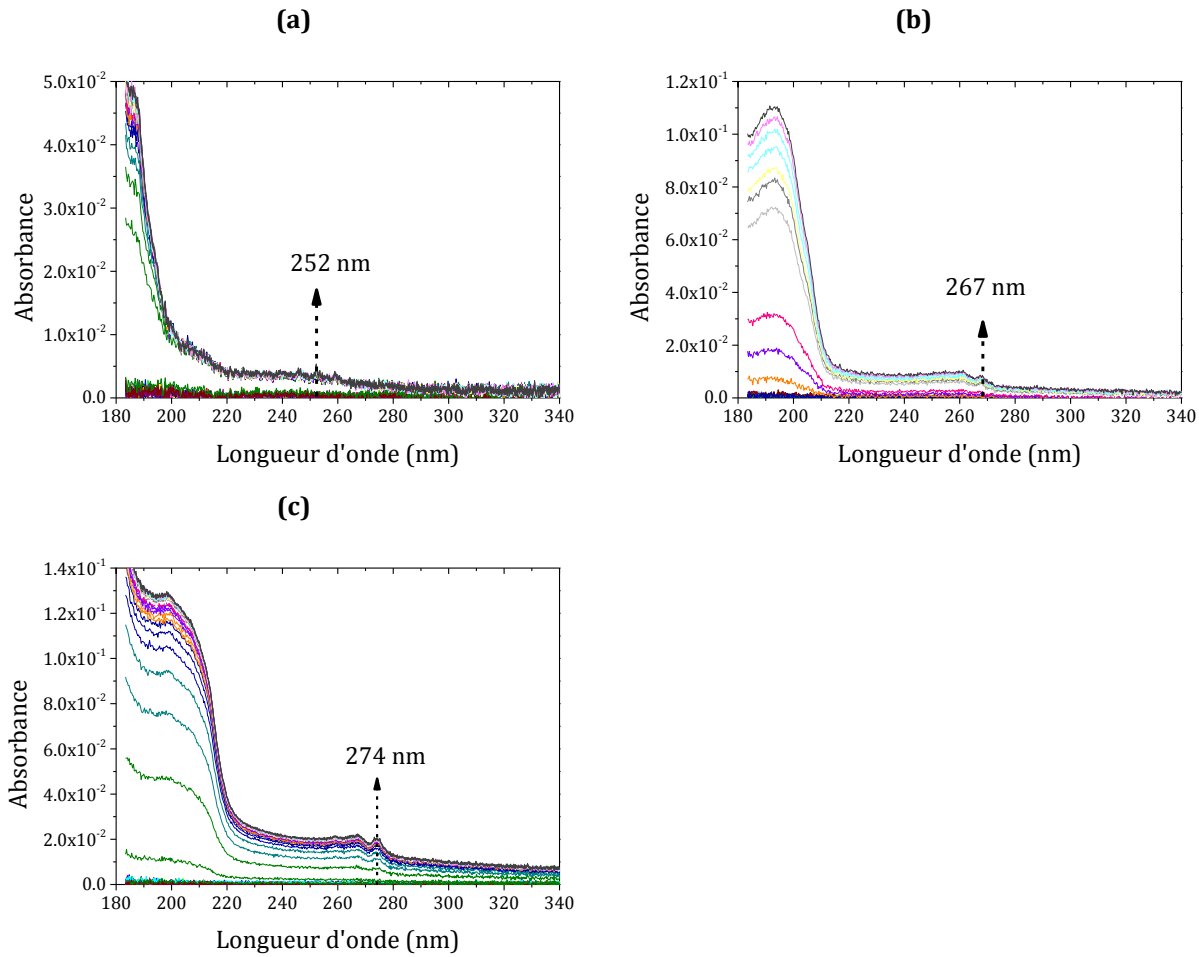

Figure II.39 : Spectres enregistrés lors de la phase d'exposition pour (a) 60 ppm_v de benzène, (b) : 20 ppm_v de toluène et (c) 20 ppm_v de p-xylène sur un matériau adsorbant type film mince de nanoparticules de silice

Tableau II.9 : Longueurs d'ondes choisies pour la détection des polluants sur le matériau adsorbant

Polluant	Longueur d'onde utilisée (nm)
Benzène	252
Toluène	267
p-Xylène	274

Les résultats de l'évolution de l'absorbance à la longueur d'onde choisie pour le polluant étudié sont représentés alors en fonction du temps. Le temps t=0 s correspond au début de l'essai. La figure II.40 présente un exemple de résultat obtenu lors de l'exposition d'un matériau adsorbant à 20 ppm_v de toluène (longueur d'onde choisie de 267 nm) comprenant trois cycles d'exposition :

- Un cycle de courte durée comprenant une minute d'exposition au polluant suivie d'une minute de purge ;
- Un cycle de durée moyenne comprenant trois minutes d'exposition au polluant suivies d'une minute de purge ;
- Un cycle de longue durée comprenant cinq minutes d'exposition au polluant suivies d'une minute de purge.

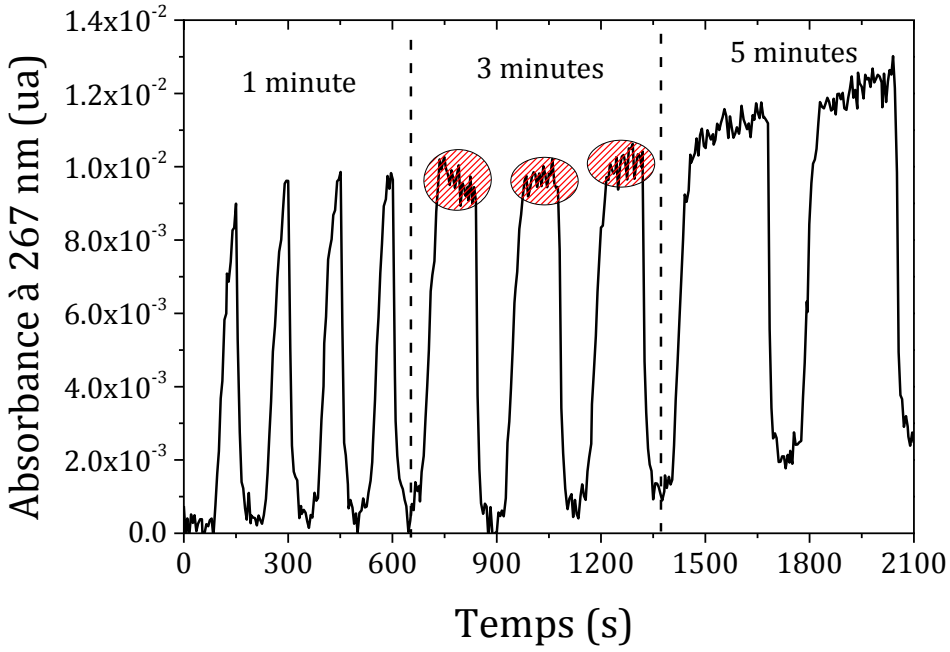

Figure II.40 : Exemple d'un résultat de l'exposition d'un matériau adsorbant à 20 ppm_v de toluène en air sec lors d'un essai

La valeur de l'absorbance à 267 nm caractérisant la réponse de ce matériau est donnée par un calcul de la moyenne de la densité optique (DO) à l'équilibre (partie cerclée du cycle sur la figure II.40). L'erreur expérimentale est obtenue en calculant l'écart type (σ) entre ces 3 valeurs moyennes.

II.3. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans un premier temps le banc expérimental nécessaire à notre travail en détaillant chaque élément de celui-ci. Il a été possible de voir que tous les éléments présents dans le banc sont nécessaires au bon déroulement des différents essais, que ce soit dans le fonctionnement principal (éléments

des circuits fluidiques et optique) ou dans une perspective de contrôle (détecteur PID ou capteur SnO_2). La présentation du banc expérimental a aussi permis de montrer les principales évolutions que celui-ci a subies durant le projet (diamètre de cœur des fibres optiques, longueur de celles-ci, lampe UV utilisée, méthode d'analyse adaptée et logiciel pour le traitement des données spectrales).

Puis nous avons présenté succinctement (plus de détails seront ajoutés en annexe du manuscrit) le fonctionnement du logiciel développé à des fins de traitements de données. Cette présentation a permis de montrer l'utilité de celui-ci puisque la quantité de données issues d'une expérience est importante et donc une automatisation informatique du traitement est essentielle au déroulement des essais. Il est aussi très important d'incorporer cette automatisation dans le cadre d'une future utilisation sur le terrain.

Ce banc d'essai a alors été utilisé afin d'évaluer différents matériaux susceptibles de pré-concentrer les BTX.

Chapitre III

Elaboration d'un matériau pour la détection des BTX

Ce chapitre est consacré au développement du matériau adsorbant ainsi qu'à l'évaluation de ce dernier pour l'adsorption des BTX. Trois matériaux vont être présentés : les monolithes, les films par assemblage de nanoparticules et les films mésoporeux (deux types de films ont été étudiés). Ces différents matériaux ont été caractérisés et testés pour la détection du toluène, du benzène et du p-xylène. Les détections du o-xylène et du m-xylène ont été également étudiées mais pas de façon systématique. Néanmoins, avant de nous intéresser à la présentation de la démarche suivie lors du développement du matériau adsorbant, il est important de lister les principales conditions que doivent respecter les matériaux synthétisés.

Tout d'abord, la transparence optique aux UV de ces matériaux doit être suffisamment élevée dans la zone spectrale 185-400 nm pour permettre un rapport signal/bruit élevé. Ensuite, le capteur doit être sélectif aux BTX dont la détection ne doit pas être impactée par la présence d'humidité ou d'autres COV dans la fraction d'air

échantillonnée. Le capteur doit répondre rapidement à des changements de concentration. Une réversibilité rapide doit être obtenue avec le capteur. En effet, dans l'optique d'une utilisation en temps réel, une mesure doit être obtenue en moins de 5 minutes. La mesure inclue ici deux phases : une phase d'exposition au polluant et une phase de régénération du matériau. En conséquence, avant de passer à une nouvelle analyse, une désorption complète du matériau doit être accomplie (nous verrons dans le chapitre IV que le mode de détection peut être modifié pour diminuer le temps de réponse du capteur). Enfin, afin d'avoir des mesures comparables et fiables, la reproductibilité du signal doit être vérifiée. Les matériaux doivent être également stables dans le temps afin de pouvoir les utiliser sur une longue période sans altération ni dégradation du signal détecté.

III.1. Monolithe en silice synthétisé par sol-gel

Le premier matériau étudié pour la détection des BTX est un monolithe de silice synthétisé par le procédé sol-gel. L'utilisation des monolithes microporeux et mésoporeux en détection ou en concentration des BTX a été reportée dans la littérature à plusieurs reprises [71,72,110,113,114,127,138]. Le choix de ce type de matériau s'explique par l'importance de l'aire spécifique et par l'affinité de la silice pour l'adsorption des BTX [71,72,104–106,116,127,138–141]. La bibliographie est riche en matière d'adsorption ou de piégeage des BTX sur des supports en silice ainsi que l'utilisation de ses derniers dans des dispositifs de détection. Cependant, il existe peu de publications traitant la stratégie de détection locale des BTX adsorbés sur un matériau adsorbant.

La thèse s'inscrit dans la continuité d'une collaboration initiée entre le laboratoire Francis Perrin et l'INRS. Il était donc logique de commencer sur la base d'un matériau inspiré des monolithes de silice précédemment développés par le groupe de Tran-Thi et al. en utilisant le procédé sol-gel [71,72,140,141]. La section suivante résume le mode opératoire de la synthèse, la mise en forme de ce matériau ainsi que les résultats des caractérisations des monolithes obtenus.

III.1.1. Synthèse d'un matériau monolithique

Les précurseurs utilisés lors de cette synthèse sont le tétraméthoxysilane (TMOS) et méthyltriméthoxysilane (MeTMOS). Le mélange réactionnel est constitué de TMOS-MeTMOS-Ethanol-H_2O avec les rapports molaires suivants 1:1:8:8. Les détails des conditions opératoires de la synthèse sont présentés dans l'annexe expérimentale (Annexe 3). Le pH final du sol est proche de 2. A pH<3, la cinétique de condensation est lente. La gélification est favorisée à des pH plus élevés (>5). L'ajout d'une base au sol après hydrolyse est alors envisagé afin d'augmenter le pH et donc favoriser la gélification rapide du sol. Deux cas de figures sont alors étudiés afin de comparer les effets de la catalyse basique sur la cinétique de gélification ainsi que les propriétés du matériau final : l'ajout d'une base forte (hydroxyde de sodium) ou l'ajout une d'une base faible (l'ammoniaque).

III.1.1.1. Gélification par ajout d'une base forte : l'hydroxyde de sodium (NaOH)

Le temps de gélification est estimé expérimentalement à partir du moment où la base est ajoutée au sol jusqu'au moment où le sol est complètement gélifié (formation du gel humide) et ne coule plus sur les parois du flacon (figure III.41).

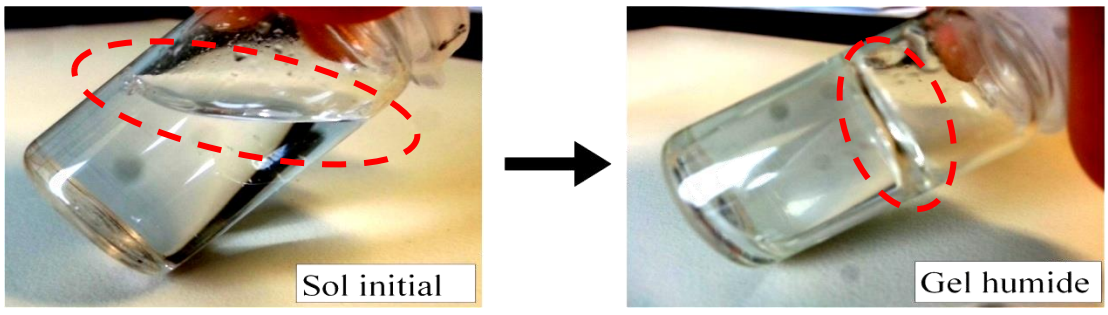

Figure III.41 : Caractérisation expérimentale de la prise en masse du sol après ajout de la base

Ces observations qualitatives ont été effectuées dans le but d'évaluer le domaine de pH dans lequel une prise en masse rapide du sol (de l'ordre de 30 minutes à 2 h) est obtenue. Le rapport $\frac{Volume\ NaOH\ (0.1M)}{Volume\ sol\ initial}$ a été augmenté dans le sol afin d'évaluer la cinétique de la gélification en fonction du volume de NaOH utilisé. Le pH du sol a été évalué à l'aide un

papier pH pour chaque rapport de volume étudié. Une prise en masse brutale et rapide (20 minutes) du sol est observée à partir d'un pH avoisinant 5. Les conditions opératoires exactes de cette étude qualitative sont détaillées dans l'annexe expérimentale.

III.1.1.2. Gélification par ajout d'une base faible : l'ammoniac (NH_3)

L'effet de l'ajout d'une base faible (l'ammoniaque) sur la cinétique de gélification du sol a été également étudié. Une prise en masse rapide (une vingtaine de minutes) est obtenue dans un domaine de pH compris entre 6 et 7 avec un rapport molaire $\frac{n(NH_3)}{n(Si)}$ supérieur à 5.10^{-4}. Le mode opératoire et les observations qualitatives sont également détaillés dans l'annexe expérimentale. Les différents monolithes ont été caractérisés et évalués dans le banc d'essai décrit dans le chapitre II.

III.1.1.3. Mise en forme et séchage du matériau monolithique

Une microplaque de 96 puits à fonds plats (figure III.42 (a)) en plastique inerte a été utilisée comme moule pour les monolithes qui auront alors la dimension adéquate. Différents volumes allant de 50 à 500 µL des différents sols issus de la catalyse en milieu NaOH et NH_3 (monolithe-NaOH et monolithe-NH_3) ont été déposés dans les puits. La prise en masse des sols est effectuée dans le puits et le matériau prend, in fine, la forme de celui-ci. Les monolithes obtenus à l'issu des différentes synthèses ont les dimensions suivantes : 3.4 mm de diamètre et de 1 à 3 mm d'épaisseur en moyenne mesurée sur les bords du monolithe (figure III.42 (b) et (c)).

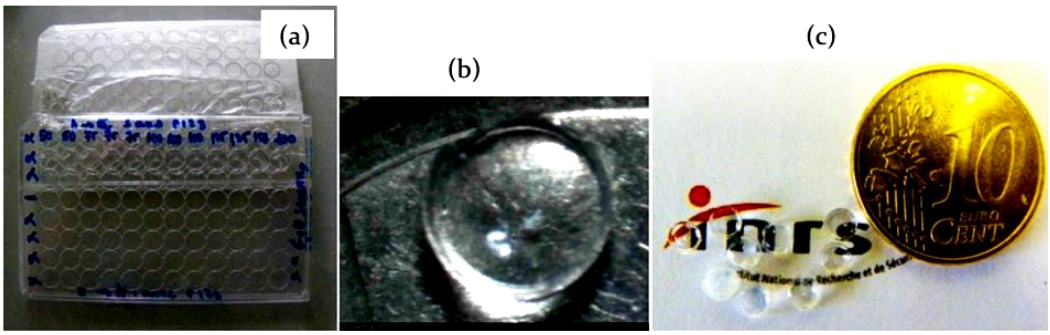

Figure III.42 : (a) Microplaque 96 puits : moule pour obtenir les monolithes cylindriques (b+c)

Les monolithes issus de cette étape contiennent encore le solvant. Ils sont alors séchés à 40 °C pendant 1 heure afin d'évacuer le surplus de solvant retenu dans les pores. Cette étape est la plus critique dans le procédé où l'on remarque des cassures dans les matériaux obtenus, la structure silicique étant fragilisée au départ du solvant par évaporation. Afin d'obtenir des monolithes sans craquelures, il est indispensable de contrôler soigneusement la vitesse de séchage [142]. En moyenne, la moitié des monolithes sont cassés lors de cette étape et donc inutilisables.

III.1.2. Caractérisations des monolithes

Les monolithes, issus de la catalyse avec le NaOH ou le NH_3, ont été caractérisés par volumétrie d'adsorption d'azote afin de déterminer leurs surfaces spécifiques et les volumes poreux. Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote ont été mesurées à 77 °K après dégazage à 373 °K pendant 15 heures (figure III.43). Ces isothermes d'adsorption d'azote des monolithes sont typiques d'une structure microporeuse aux faibles pressions relatives. En effet dans les deux cas, il y a présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation P/Po=1. Les deux plateaux atteignent un niveau similaire de l'ordre de 200 $cm^{-3}STP.g^{-1}$ * .

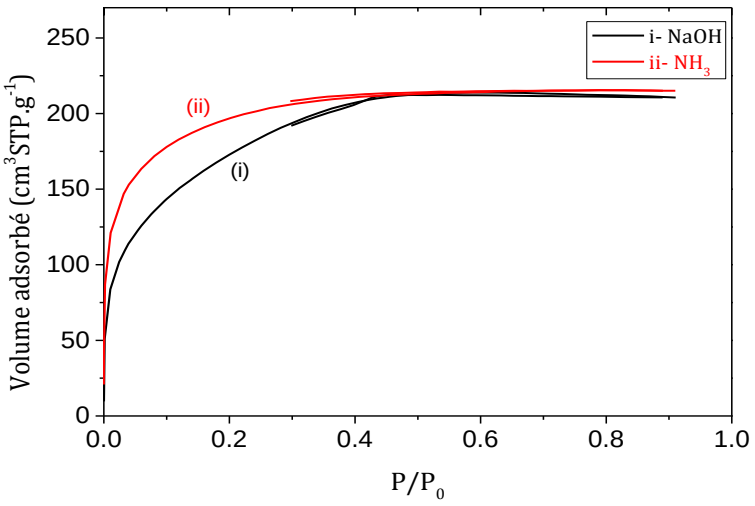

Figure III.43 : Isothermes d'adsorption de l'azote des monolithes issus de la catalyse avec (i) NaOH et (ii) NH_3

* STP= Standard Temperature and Pression

La théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) a été appliquée afin de déterminer les aires spécifiques des monolithes qui d'après l'isotherme de l'adsorption d'azote sont très proches. Le tableau III.10 regroupe les différents résultats de caractérisation de l'aire spécifique ainsi que du diamètre des pores des différents monolithes obtenus par l'ajout de la base NaOH ($\frac{n(NaOH)}{n(Si)} = 2.10^{-4}$) ou celle de NH_3 ($\frac{n(NH_3)}{n(Si)} = 7.5.10^{-4}$).

Tableau III.10 : Aires spécifiques des différents monolithes obtenus

	Aires spécifiques par BET ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre des pores (nm)
Monolithe-NaOH	628	0.9
Monolithe-NH_3	642	1.1

Les deux monolithes présentent une aire spécifique équivalente de l'ordre de 640 $m^2.g^{-1}$ et des tailles des pores autour de 1.0 nm dans les deux cas. Par conséquent et dans nos conditions de travail, le catalyseur utilisé (base faible ou forte) ne semble pas avoir d'impact sur les monolithes obtenus.

Les monolithes ont ensuite été soumis aux cycles d'adsorption-désorption du toluène dans le banc d'essai expérimental.

III.1.3. Evaluation du monolithe dans le banc d'essai : adsorption du toluène

La transmittance des matériaux monolithiques est mesurée en effectuant le rapport entre l'intensité de la lumière émise par la lampe seule et celle en présence du monolithe testé. Cette transmittance de la lumière à travers les différents matériaux monolithiques est de l'ordre de 5 % à 267 nm. Les monolithes sont donc peu transparents (à cause de leur grande épaisseur). Une lampe puissante doit être utilisée pour l'évaluation du matériau en adsorption-désorption afin d'augmenter le rapport signal/bruit. Les monolithes issus des protocoles expérimentaux décrits précédemment ont été évalués dans le banc d'essai en les exposant à 50 ppm_v de toluène et selon des cycles successifs de 5 minutes composées de 1 minute d'exposition au toluène puis de 4 minutes de purge.

Lors des essais d'exposition des monolithes, la problématique de la réversibilité de l'adsorption du toluène a été rencontrée pour la totalité des monolithes testés (indifféremment de la nature du catalyseur basique utilisé). En effet, lors de la phase de purge, nous avons remarqué la dérive de la ligne de base qui indique qu'une quantité résiduelle de toluène s'accumule dans le monolithe. Comme nous pouvons le remarquer dans la figure III.44 (a), la ligne de base croît avec le nombre d'exposition du monolithe testé (ici le monolithe NH_3 avec $\frac{n(NH_3)}{n(Si)} = 7.5\ 10^{-4}$).

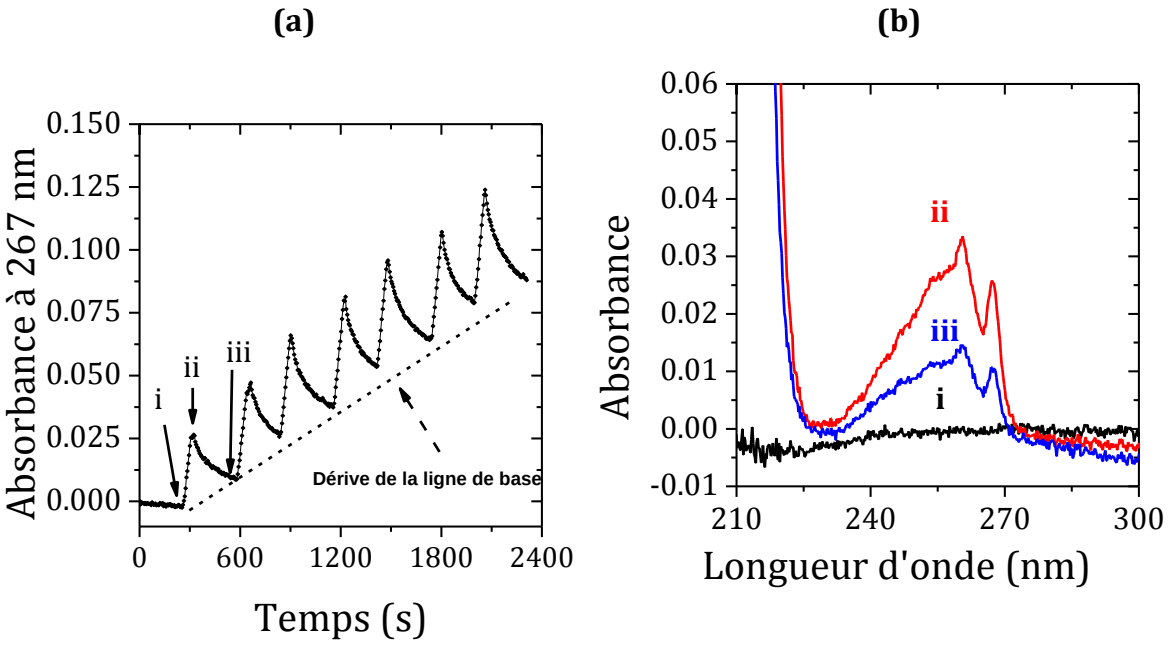

Figure III.44 : (a) Cycles d'adsorption-désorption de 50 ppm_v de toluène sur un monolithe (b) spectres enregistrés à différents moments du premier cycle (i-début du cycle, ii-après 60 secondes d'exposition au toluène (soit à la fin de la première expo) et iii-spectre après 4 minutes de purge

Une quantité résiduelle du toluène semble être adsorbée irréversiblement sur le monolithe à l'échelle de temps où nous travaillons. En effet, d'après la figure III.44 (a-i), nous remarquons que la valeur de l'intensité de l'absorbance à 267 nm est nulle avant la première exposition. Après 60 secondes d'exposition à 50 ppm_v de toluène, elle atteint la valeur de 0.026 (figure III.44 (a-ii)). Après 4 minutes de purge du matériau, la valeur de l'absorbance ne diminue pas à sa valeur initiale (0) et elle se stabilise autour de la valeur de 0.010 (figure III.44 (a-iii)). Une analyse des spectres enregistrés aux différents points

du cycle testé indique que cette absorbance résiduelle est bien liée au toluène non désorbé (figure III.44-b courbe iii).

La non réversibilité apparente de l'adsorption du toluène sur les différents monolithes est probablement due à leur grande épaisseur. Lors de la phase d'exposition au toluène, une partie de celui-ci pénètre dans les épaisseurs du monolithe. A cause de la densité élevée du matériau et de sa faible porosité (les pores ont en moyenne 1 nm de diamètre), l'aéraulique à l'intérieur du monolithe est limitée. La quantité résiduelle de toluène ne peut donc pas être purgée par le flux d'air propre. Des essais ont été conduits afin de diminuer l'épaisseur du matériau en réduisant le volume du sol de départ ajouté dans le moule. L'épaisseur a été réduite de 3 mm à 1 mm, épaisseur minimale en dessous de laquelle les monolithes sont trop fragiles dans les conditions de synthèse définies précédemment.

Le tableau III.11 résume les différents monolithes obtenus (nature et proportion du catalyseur utilisé) ainsi que les résultats de leur réponse à une exposition à 50 ppm_v de toluène dans le banc d'essai. Pour chaque monolithe testé, nous calculons le ΔDO (qui correspond à la variation de densité optique entre le début de l'exposition et le maximum du pic) à 267 nm lors de chaque cycle d'adsorption-désorption. L'écart type décrit les écarts entre les différentes ΔDO composant les cycles. Les différents écarts-types observés pour les monolithes évalués ne semblent pas être liés ni à la nature de la base ni aux conditions de synthèse employées. Ces écarts types sont probablement dus aux variations de conditions opératoires telles que les humidités qui varient entre 35 et 60 % lors des différents essais. Comme nous pouvons le remarquer, les monolithes-NH_3 ont des valeurs de ΔDO comparables à ceux obtenus avec les monolithes-NaOH (respectivement $\Delta DO = 3.75\times10^{-2}$ et $\Delta DO = 3.72\times10^{-2}$ en moyenne). Le changement des conditions de catalyse basique n'a pas eu d'influence, dans nos conditions de travail, sur la détection du toluène (tableau III.11).

Tableau III.11 : Caractéristiques des différents monolithes et ΔDO consécutif à l'exposition à 50 ppm_v de toluène en air ambiant : les détails des synthèses sont disponibles dans l'annexe expérimentale (Annexe 3)

Monolithe	Caractéristiques principales		Résultats de l'exposition	
	Epaisseur (mm)	Composition chimique	ΔDO à 267 nm	Ecart type (%)
Monolithe 1	3 mm	Catalyseur : NaOH $\frac{n(NaOH)}{n(Si)} = 2 \times 10^{-4}$	3.47×10^{-2}	17.4%
Monolithe 2	1 mm	Catalyseur : NaOH $\frac{n(NaOH)}{n(Si)} = 2 \times 10^{-4}$	3.97×10^{-2}	10.5%
Monolithe 3	1 mm	Catalyseur : NH_3 avec $\frac{n(NH_3)}{n(Si)} = 7.5 \times 10^{-4}$	3.79×10^{-2}	9.9%
Monolithe 4	1 mm	Catalyseur : NH_3 avec $\frac{n(NH_3)}{n(Si)} = 7.5 \times 10^{-4}$	4.10×10^{-2}	4.4%
Monolithe 5	1 mm	Catalyseur : NH_3 avec $\frac{n(NH_3)}{n(Si)} = 11.3 \times 10^{-4}$	4.25×10^{-2}	5.0%

III.1.4. Conclusions des matériaux monolithiques

Des matériaux monolithiques ont été obtenus par chimie sol-gel. La transparence de ces matériaux est faible puisqu'elle n'excède pas les 5 % à 267 nm. Une pré-concentration rapide (1 minute) de 50 ppm_v de toluène est obtenue avec ce matériau. Cependant, la purge complète du monolithe n'est pas obtenue en 4 minutes. En effet, le matériau est épais et il présente une structure microporeuse dense qui ne facilite pas le passage de l'air de purge en son sein. Les optimisations entreprises pour diminuer l'épaisseur des monolithes n'ont pas été concluantes.

Une nouvelle approche est alors étudiée afin de résoudre le problème de non régénération du matériau adsorbant. Cette approche consiste à utiliser des films par assemblage de nanoparticules mésoporeuses de silice. La mise en forme en film fin est adoptée afin de d'éviter l'accumulation du polluant. Les modes opératoires de la synthèse et de la mise en forme de ce nouveau matériau sont détaillés dans la section suivante.

III.2. Film par assemblage de nanoparticules

Stöber, Fink et Bohn ont décrit en 1968 un procédé, connu depuis sous le nom de procédé Stöber, qui consiste en une réaction d'hydrolyse-condensation de tétra-alkoxysilanes, en milieu hydro-alcoolique et avec pour catalyseur une solution aqueuse d'ammoniaque [143]. Le procédé a été depuis utilisé et modifié par d'autres groupes afin d'accéder à des architectures contrôlées et complexes à base de silice colloïdale [144–149]. Lors de notre étude, nous avons choisi de travailler avec des nanoparticules de silice mésoporeuse. Ce type de matériau est doté d'une grande aire spécifique (de l'ordre de 1000 $m^2.g^{-1}$).

III.2.1. Synthèse des nanoparticules de silice mésoporeuses

III.2.1.1. Mode opératoire de la synthèse

Le mode opératoire de la synthèse des nanoparticules mésoporeuses étudiées dans le cadre de nos travaux a été inspiré des travaux du groupe Möller et al. [148]. Les nanoparticules sont synthétisées selon le procédé de Stöber modifié. Le précurseur silicaté utilisé lors de la synthèse des nanoparticules est le TEOS en présence d'un tensioactif-porogène, le chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (CTACl). La réaction est catalysée par ajout de triéthylamine (TEA). Le pH de la solution après ajout du TEA est égal à 9.4. Le mélange réactionnel est porté à 60 °C et le TEOS est ajouté lentement au mélange réactionnel. La réaction est arrêtée après 60 minutes. Le pH de la suspension obtenue est alors égal à 8.2. Le tableau III.12 résume les ratios molaires des réactifs lors de la synthèse.

Tableau III.12: Mélange réactionnel pour la synthèse des nanoparticules décrit par Möller et al. [148]

Réactif	TEOS	CTACl	H_2O	EtOH	TEA
Ratio molaire	1	0.31	137	7.4	1.31

III.2.1.2. Extraction du tensioactif

L'extraction du tensioactif est effectuée en milieu acide. Une solution d'extraction est préparée en mélangeant 20 g d'acide chlorhydrique dans 100 ml d'éthanol absolu. Cette solution est ajoutée à la suspension, traité au bain ultrason pendant 20 minutes puis

centrifugée (10000 tours.min^{-1}) pendant 30 minutes. La fraction déposée au fond du récipient est alors récupérée et dispersée dans une seconde solution d'extraction qui est alors traitée comme la première, c'est-à-dire qu'elle est de nouveau soumise au bain à ultrason et à la centrifugation. À la fin de la seconde centrifugation, la fraction solide obtenue (≈5 g) est dispersée dans 50 g d'éthanol absolu en utilisant le bain ultrason.

Avant de procéder au dépôt des nanoparticules en film, elles sont caractérisées par différentes méthodes physicochimiques (DRX, DLS, BET, MET). Les résultats de ces caractérisations sont regroupés dans la section III.2.2.

III.2.2. Caractérisations des nanoparticules

III.2.2.1. Isotherme d'adsorption d'azote

Lors de la synthèse des nanoparticules, et en particulier après chaque étape d'extraction du tensioactif (centrifugation), 1 g du matériau a été récupéré, séché pendant 24 heures à 130 °C puis dégazé sous vide pendant 48 heures avant de procéder à l'analyse de l'aire spécifique par adsorption d'azote. La théorie de Brunauer–Emmett–Teller (BET) a été appliquée afin de déterminer l'aire spécifique. Après la première extraction du tensioactif, la poudre a une aire spécifique de 742 m^2.g^{-1}. Après la seconde extraction, l'aire spécifique a été estimée à 1014 m^2.g^{-1} en cohérence avec la valeur présentée dans les travaux de Möller et al. [148]. En conséquence, il est nécessaire d'effectuer, dans nos conditions, au moins deux extractions du tensioactif pour libérer les pores du matériau en éliminant le surfactant.

Il faut rappeler que le diamètre moyen attendu des nanoparticules lors de la synthèse est de l'ordre de 50 à 60 nm, d'après la littérature [148]. Le rayon moyen de nanoparticules synthétisées a été évalué en utilisant différentes techniques tel que la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la microscopie électronique à transmission (MET).

III.2.2.2. Caractérisation des particules en suspension par DLS

Le diamètre moyen des nanoparticules a été tout d'abord mesuré avec la DLS. Cette méthode d'analyse est non destructive et elle permet d'évaluer la taille des particules en suspension dans un liquide. Il est possible à partir de ce procédé de mesurer

des diamètres allant de 1 à 500 nm environ. Le principe de mesure se base sur la diffusion d'un rayonnement laser par les particules. La mesure de l'intensité de la lumière diffusée permet de calculer le diamètre hydrodynamique des particules. La configuration suivante a été utilisée lors de cet essai :

- suspension après extraction du surfactant,
- solvant : éthanol absolu,
- facteurs de dilution : x1, x2, x4 et x8.

Le diamètre moyen apparent des nanoparticules dans la suspension non diluée (suspension utilisée pour les dépôts) est de 250 nm (figure III.44, courbe "i"). Cette valeur diminue en fonction de la dilution de la suspension avec l'éthanol absolu. Nous évaluons le diamètre moyen lorsque le facteur de dilution est de 2 d'environ 200 nm (figure III.45, courbe "ii") et il atteint un diamètre de 100 nm lorsque le facteur de dilution est supérieur ou égale à 4 (figure III.45, courbe "iii" et "iv").

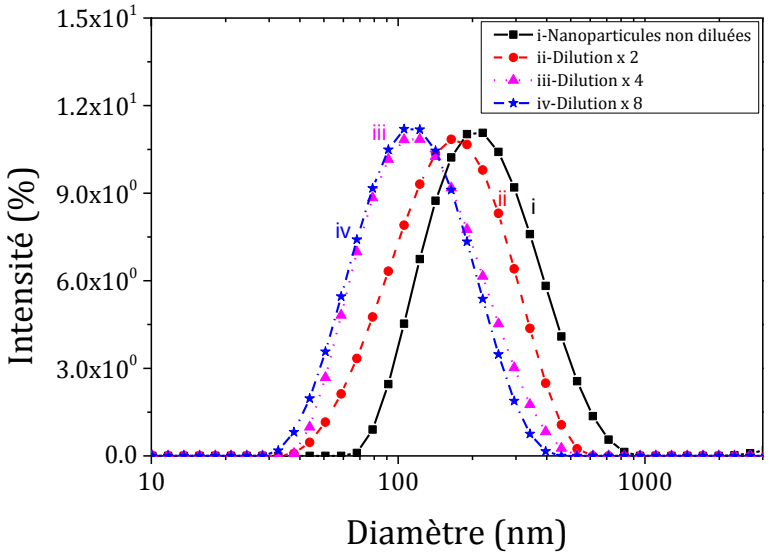

Figure III.45 : Répartition des diamètres moyens des nanoparticules dans la suspension (i) sans dilution ou (ii) diluée 2 fois ou (iii) diluée 4 fois ou (iv) diluée 8 fois dans l'éthanol absolu

Cet écart des valeurs des diamètres apparents des nanoparticules avant et après dilution est probablement dû soit à un phénomène de multidiffusion de la lumière dans la suspension concentrée qui introduit un artéfact de mesure [150], soit à une agrégation des particules. Le diamètre apparent pour les facteurs de dilution ≥ 4 de la suspension

initiale est constant et de l'ordre de 100 nm, reste plus élevé que la valeur théorique attendue d'après la littérature (diamètre d'environ 50 nm). La méthode d'analyse DLS mesure un rayon hydrodynamique qui inclus le diamètre de la particule ainsi que sa sphère de solvatation (molécules du solvant entourant la particule qui n'échangent que lentement avec les autres molécules de la solution). L'étroitesse des pics indique une dispersité limitée de la taille des particules dans la suspension donc une homogénéité des diamètres des nanoparticules.

III.2.2.3. Caractérisation des particules par MET

La seconde méthode utilisée pour la caractérisation du diamètre des nanoparticules est la microscopie électronique à transmission (MET). Cette méthode permet de déterminer le rayon réel des particules. La figure III.46 illustre la présence de nanoparticules de tailles monodisperses avec des diamètres compris entre 50 et 60 nm.

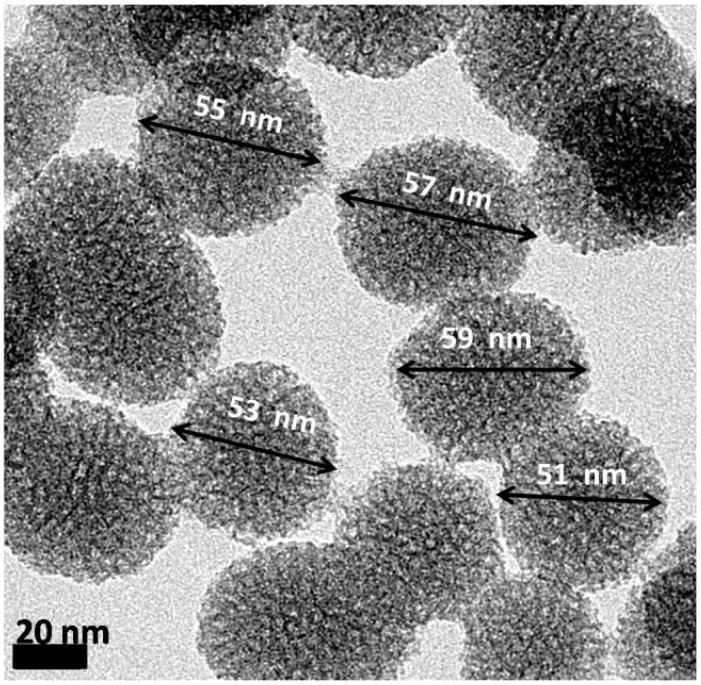

Figure III.46 : Image des nanoparticules de silice mésoporeuses enregistrée par MET (échelle=20 nm)

La monodispersité des nanoparticules dans la suspension observée en DLS a été confirmée par la MET puisque les diamètres sont évalués à un diamètre moyen de 55±5 nm. Nous pouvons, de plus, visualiser la présence des pores crées après extraction du

CTACl. Les diamètres des pores ont été évalués par mesure directes sur les clichés données par MET et ils sont de l'ordre de 2 nm.

III.2.3. Dépôt des nanoparticules et caractérisations des films SiO_2-Nano obtenus

La suspension obtenue est homogène et stable puisqu'aucun phénomène de décantation des nanoparticules au fond du récipient n'a été remarqué. La suspension de nanoparticules est déposée sur un substrat afin de former un film de nanoparticules. Cette section résume le mode opératoire choisi pour le dépôt de la couche adsorbante ainsi que les caractérisations des films obtenus.

III.2.3.1. Modes opératoires du dépôt par trempage-retrait

Au cours de cette étude, nous avons choisi de déposer les nanoparticules par un procédé de trempage-retrait sur des plaques de quartz (de dimensions $9 \times 8 \times 1$ mm) préalablement nettoyées et traitées par NaOH (1 M). Le montage expérimental utilisé pour la fabrication des films est présenté dans la figure III.47. Il est composé d'un ensemble de moteurs permettant des mouvements dans trois dimensions de l'espace. Le substrat de quartz est fixé par une pince et la suspension de nanoparticules est placée dans un récipient en verre. La vitesse de retrait est de 10 $mm.min^{-1}$. La formation de la couche s'effectue en plusieurs étapes. Le dépôt d'une couche de nanoparticules correspond à un cycle de trempage-retrait suivi de 1 minute d'attente à l'air libre avant de procéder au dépôt suivant. Lorsque le nombre de trempage-retrait excède 10, le film est stabilisé par un traitement thermique à 130 °C. Dans le cas d'un film constitué de 15 dépôts, il y aura deux traitements thermiques. Un traitement thermique intermédiaire au bout de 10 dépôts puis un second à la fin du $15^{ème}$ dépôt.

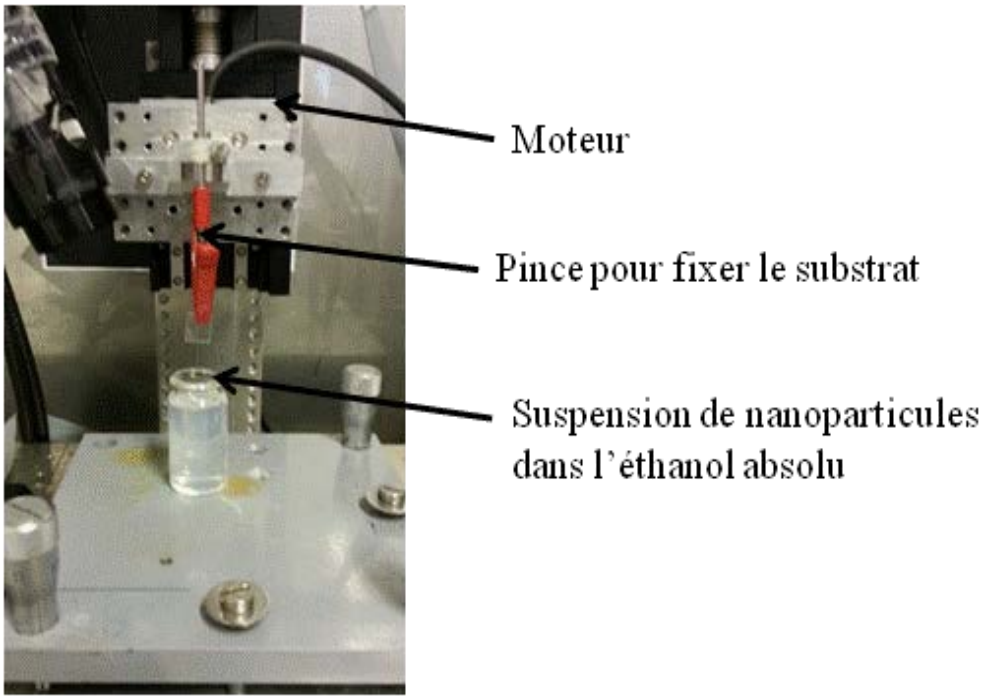

Figure III.47 : Montage utilisé pour le dépôt des nanoparticules en film sur la plaque de quartz par trempage-retrait

Les caractérisations des épaisseurs ainsi que la qualité de l'assemblage des nanoparticules des films obtenus sont présentées dans la section suivante.

III.2.3.2. Caractérisations des films de nanoparticules SiO_2-Nano

La figure III.48 présente des images obtenues par microscopie électronique à balayage pour un film SiO_2-nano (3 dépôts). L'homogénéité de l'assemblage et de la taille des nanoparticules dans ce film est montrée dans la figure III.48 (a) où nous observons que les nanoparticules sont réparties sur toute la surface de la plaque et l'absence de zones vides. Toutes les particules visibles ont des tailles similaires autour de 55 nm ± 5 nm. La figure III.48 (b) montre la cohésion globale du film sur son épaisseur qui est égale à 1.8 µm. Cette épaisseur est validée à l'aide de la profilométrie et les résultats sont présentés dans la section suivante.

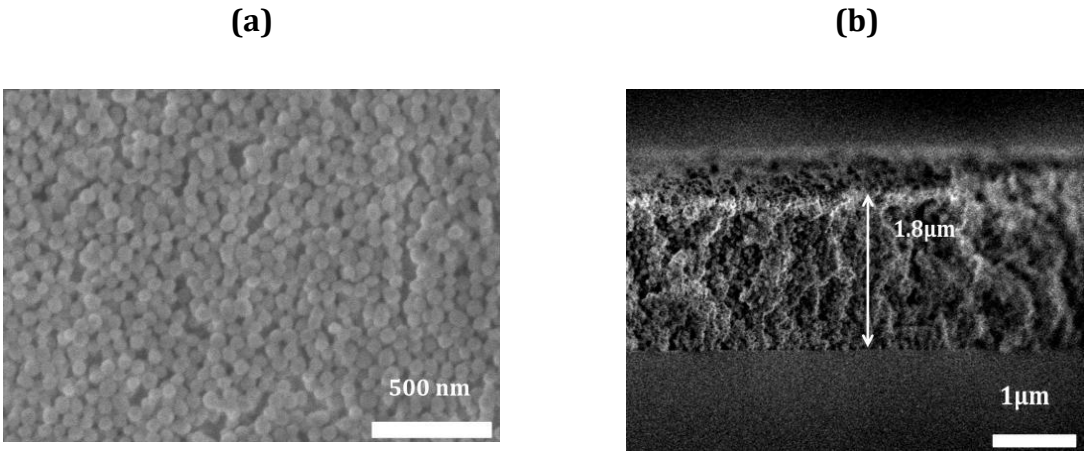

Figure III.48 : Caractérisation du film SiO_2-Nano (3 dépôts) par microscopie électronique à balayage (a) vue du dessus - (b) en section

III.2.3.2.1. Caractérisations des épaisseurs des films déposés par profilométrie

- Méthode de détermination des épaisseurs

Les épaisseurs des films déposés par trempage-retrait ont été évaluées par profilométrie. Afin de caractériser les épaisseurs des films, un défaut mécanique a été introduit dans le film en lui faisant une incision à l'aide d'une aiguille. La pointe du profilomètre parcourt alors la surface du film en passant au travers du défaut généré (Annexe 4). L'épaisseur peut donc être estimée en mesurant la différence entre la surface du film et la profondeur de l'incision. Un exemple de mesure sur un film SiO_2-Nano est présenté dans la figure III.49.

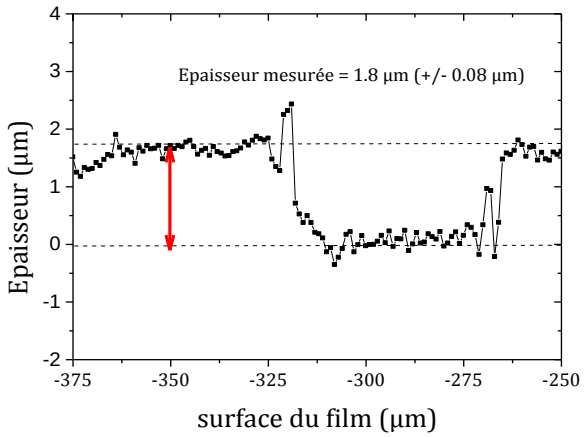

Figure III.49 : Exemple d'une détermination d'une épaisseur d'un film SiO_2-Nano (3 dépôts) par profilométrie

Sur cette figure, nous distinguons deux paliers distincts. Celui situé au niveau 0 représente la section qui a été volontairement incisée jusqu'à la plaque de quartz. Le second palier situé à 1.8 µm correspond à la surface extérieure du film. La différence entre les deux niveaux correspond à l'épaisseur du film présent sur la plaque. Dans ce cas, l'épaisseur peut être estimée à 1.8 ± 0.08 µm. Cela correspond exactement à la valeur déterminée par MEB pour le même film (figure III.48(b)).

- Résultats globaux de l'ensemble des mesures d'épaisseurs des différents films SiO_2-Nano déposés

Lors de la mesure de l'épaisseur par profilométrie, et en particulier lors de l'incision du film, certains films se sont décollés de la plaque de quartz et n'ont donc pas pu être caractérisés. Par conséquent, quelques mesures intermédiaires n'ont pas été effectuées. Le graphique présenté dans la figure III.50 montre la variation de l'épaisseur des films déposés avec le nombre de dépôts.

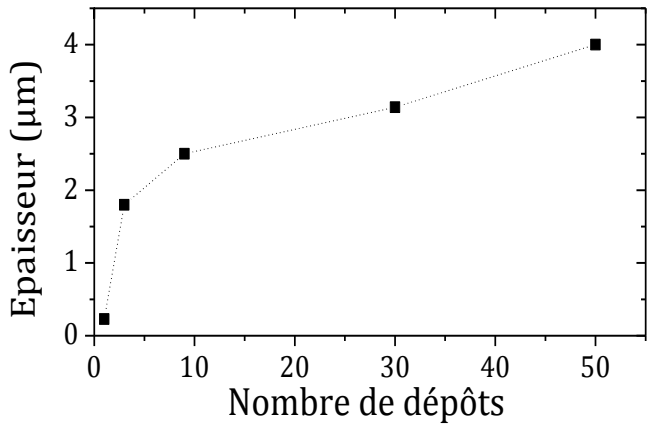

Figure III.50 : Épaisseurs des films SiO_2-Nano déposés en fonction du nombre de dépôts

Tout d'abord, nous constatons que l'épaisseur augmente en fonction du nombre de dépôts réalisés. En effet, dans le cas d'un dépôt unique, l'épaisseur est de 0.25 µm, de 1.8 µm pour 3 dépôts, d'environ 2.5 µm pour 10 dépôts jusqu'à atteindre environ 4 µm dans le cas de 50 dépôts. L'épaisseur ne croît pas linéairement par rapport au nombre de couches déposées sur le substrat. Une croissance lente du film est expliquée donc par la présence de deux phénomènes lors du dépôt : ajout de la quantité de nanoparticules sur le film et départ d'une quantité de matière par lavage du film. Les défauts mécaniques apparents dans les films au-delà de 10 dépôts sont dus à la contrainte mécanique rajoutée à partir

d'une certaine épaisseur (appelée épaisseur critique). Ce phénomène a été reporté et discuté en détail dans la littérature [151–153], et en particulier dans les travaux de thèse de Marthelot [154]. Plusieurs mécanismes de fissuration et délamination du film du substrat ont été donnés afin d'expliquer ce phénomène. Une des hypothèses mentionnées se base sur la propagation de l'énergie élastique dans un film mince. Dans le cas d'un film solidaire d'un substrat infiniment rigide (notre cas), les films plus fins que l'épaisseur critique sont stables tandis que les autres peuvent voir des fissures apparaître et se propager [154]. Cette hypothèse est confirmée par la microscopie optique des films (figure III.51). Nous remarquons que dans tous les cas, les bordures des films sont craquelées sur environ 1 mm. Ceci peut s'expliquer par une épaisseur plus importante sur la partie inférieure du substrat de quartz en raison de l'égouttage de la solution pendant l'étape du retrait. En revanche, pour le film SiO_2-Nano (3 dépôts), nous observons une homogénéité du film sur la partie centrale de la plaque (figure III.51-i) alors que sur le film SiO_2-Nano (50 dépôts) (figure III.51-iii), des craquelures sont réparties sur une grande surface du film.

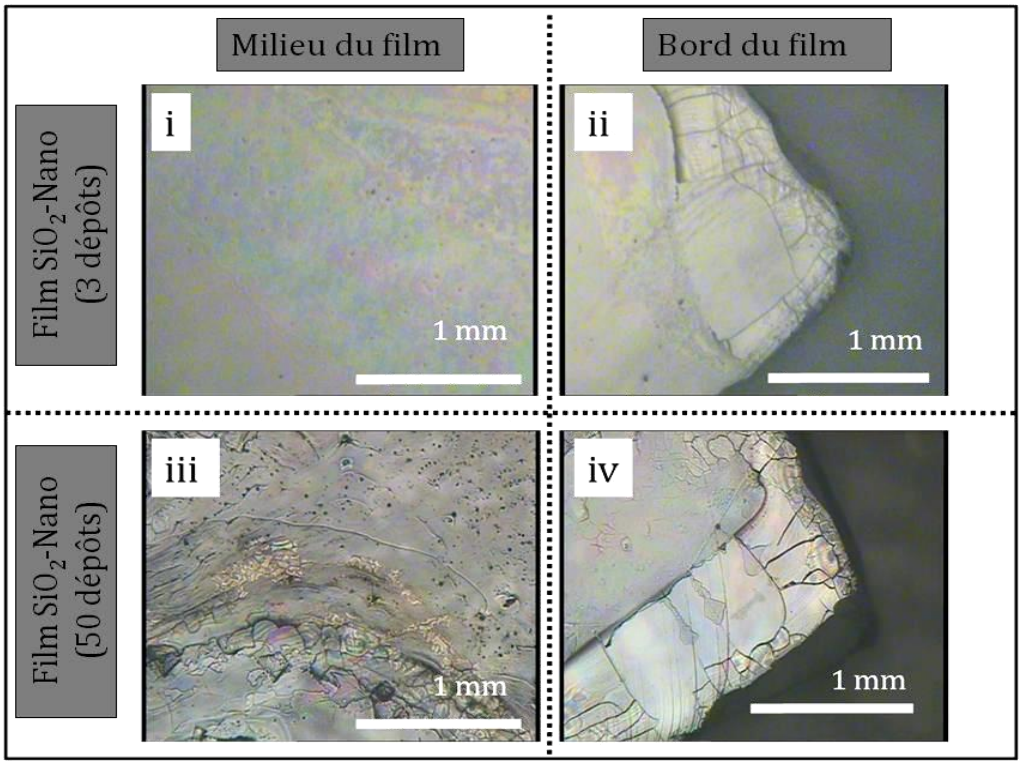

Figure III.51 : Images en microscopie optique des films SiO_2-Nano 3 et 50 dépôts. Les clichés (i et iii) montrent le centre de la plaque de quartz et (ii et iv) montrent la partie inférieure de la plaque.

Nous supposons donc que l'épaisseur critique dans notre cas et dans les conditions opératoires utilisées se situe autour de 2 µm (soit un film composé de 3 dépôts maximum). Au-delà de cette épaisseur et dans nos conditions expérimentales, un dépôt homogène ne peut pas être effectué et des défauts mécaniques apparaissent sur le film assemblé.

III.2.3.2.2. Structure des films par diffraction des rayons X

La structure cristalline du film SiO_2-Nano (3 dépôts) a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractogramme à petits angles (2Θ=0 à 10 °C, figure III.52) présente un pic à 2Θ=1.7° caractéristique d'une structure vermiculaire [155] avec une distance inter-particulaire moyenne de 5.2 nm. Il est à noter qu'un arrangement vermiculaire d'un matériau mésoporeux correspond à un arrangement régulier des pores à l'échelle nanométrique [156].

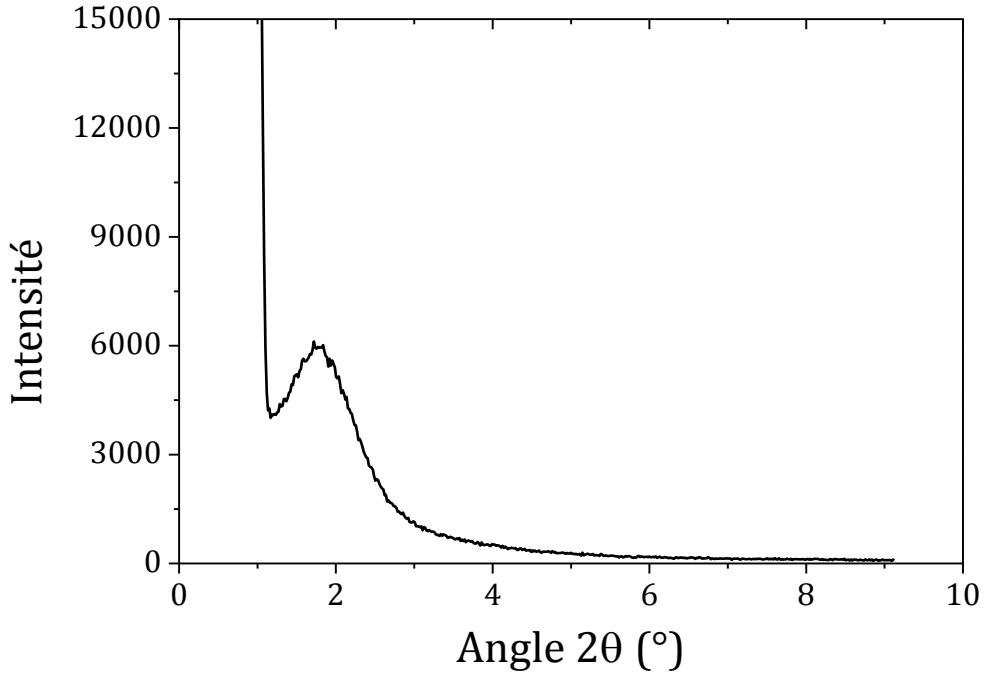

Figure III.52 : Diffractogramme à bas angles d'un film SiO_2-Nano (3 dépôts)

III.2.3.3. Effet de l'épaisseur sur les caractéristiques optiques des films SiO_2-Nano

La référence du spectromètre (zéro optique) a été configurée avec une plaque de quartz nue. La transmittance optique des films (en %) est calculée en utilisant le rapport d'intensités suivant :

$$\%T_{Film} = \frac{I_{\text{Lumière à travers le film+substrat de quartz}}}{I_{\text{Lumière à travers une plaque de quartz non revêtue}}} \times 100 \qquad \text{(III.1)}$$

Les transmittances des films SiO_2-Nano de 1 à 50 dépôts ont été évaluées. La figure III.53 présente un exemple de résultat d'évaluation de la transmittance (entre 180 et 400 nm) d'un film SiO_2-Nano (10 dépôts).

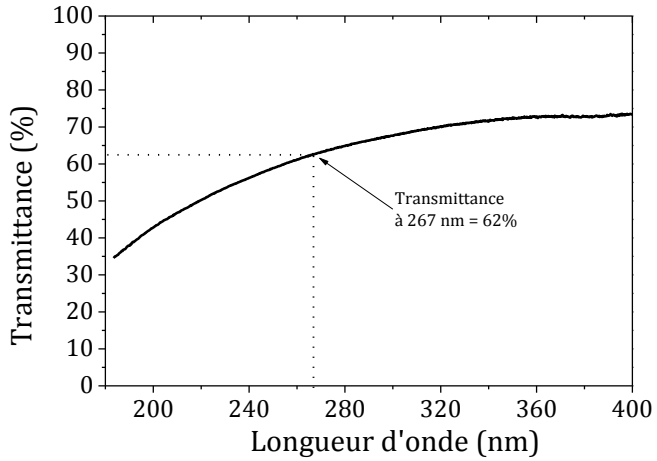

Figure III.53 : Exemple d'une caractérisation de la transmittance d'un film SiO_2-Nano (10 dépôts)

Nous remarquons d'après cette dernière figure que la transmittance d'un film SiO_2-Nano (10 dépôts) varie non linéairement allant de 35% à 180 nm jusqu'à environ 70 % à 400 nm. A 267 nm (longueur d'onde utilisée pour le suivi cinétique de l'adsorption du toluène lors des cycles d'exposition-purge), le film a une transmittance d'environ 63 %. Il est à noter que la transmittance d'un film de nanoparticules est grandement supérieure à celle d'un monolithe qui est de 5 % en moyenne. La longueur d'onde de 267 nm a été choisie afin de comparer les caractéristiques optiques des différents films. La figure III.54 représente le résultat de cette comparaison.

(a) **(b)**

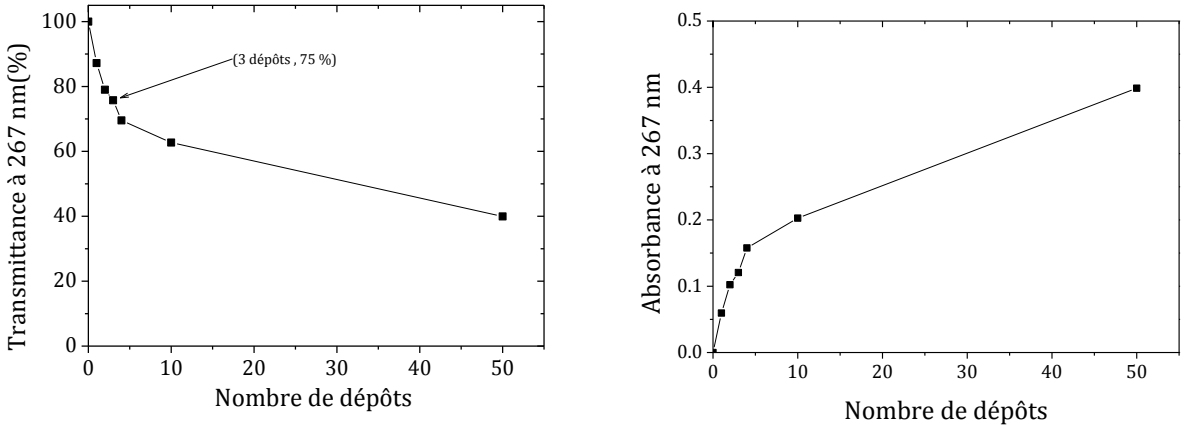

Figure III.54 : (a) Transmittance et (b) absorbance des films SiO_2-Nano en fonction du nombre de dépôts à 267 nm

Le résultat présenté sur la figure III.54 (a) est cohérent avec l'évolution de l'épaisseur en fonction du nombre de dépôts précédemment présenté (figure III.50). En effet, la croissance non linéaire en fonction du nombre de dépôts de l'épaisseur varie exactement de la même façon que l'absorbance (figure III.54). Dans le cas du film SiO_2-Nano (3 dépôts), l'absorbance est d'environ 0.05 DO et atteint 0.4 DO pour un film SiO_2-Nano (50 dépôts).

Après avoir analysé la transmittance et l'absorbance des films SiO_2-Nano, l'impact de l'épaisseur sur l'adsorption du toluène est évalué.

III.2.3.4. Effet de l'épaisseur sur l'adsorption du toluène

La méthode de suivi de l'adsorption des polluants en spectroscopie a été décrite en détail au chapitre II. Afin d'évaluer l'effet de l'épaisseur des films sur l'adsorption du toluène, les différents films SiO_2-Nano ont été testés avec le protocole opératoire suivant : 3 cycles de durées différentes d'exposition du film (un cycle court de 1 minute, un cycle moyen de 3 minutes et un cycle long de 5 minutes) et 1 minute de purge après entre chaque phase d'exposition. L'hygrométrie est gardée constante à 5% afin de pouvoir comparer les différents films. La concentration de toluène utilisée pour chaque test est de 20 ppm_v. La longueur d'onde choisie est de 267 nm. La figure III.55 présente un exemple de suivi cinétique de l'adsorption du toluène sur un film SiO_2-Nano (3 dépôts) ainsi que le spectre de ce dernier durant la phase d'exposition.

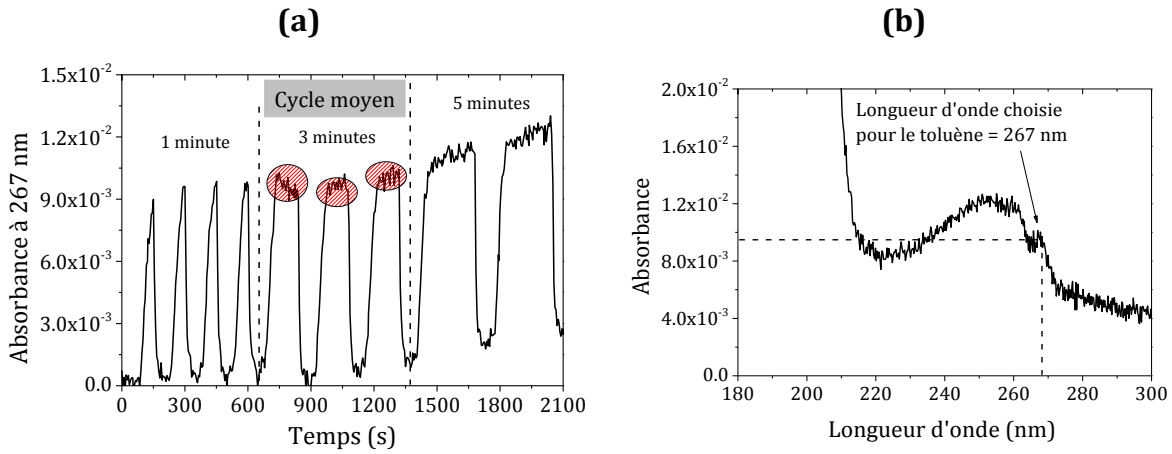

Figure III.55 : Exemple d'un résultat de suivi cinétique de l'exposition du film SiO_2-Nano (3 dépôts) à 20 ppm_v de toluène selon le protocole expérimental standard ($\%H_R$ = 5%, débit expo = 0.1 $L.min^{-1}$, débit de purge = 5 $L.min^{-1}$) λ = 267 nm et (b) spectre du toluène enregistré sur ce film à t=1000 s

Contrairement aux matériaux monolithiques, on voit sur l'exemple de la figure III.55(a) que les films SiO_2-Nano satisfont une des conditions primordiales requises pour la couche adsorbante dans notre étude puisque nous observons une désorption complète du polluant en 1 minute. La valeur de l'absorbance est obtenue en faisant la moyenne des ΔDO. Le résultat de l'exposition des différents films de différentes épaisseurs, à 20 ppm_v de toluène est présenté dans la figure III.56.

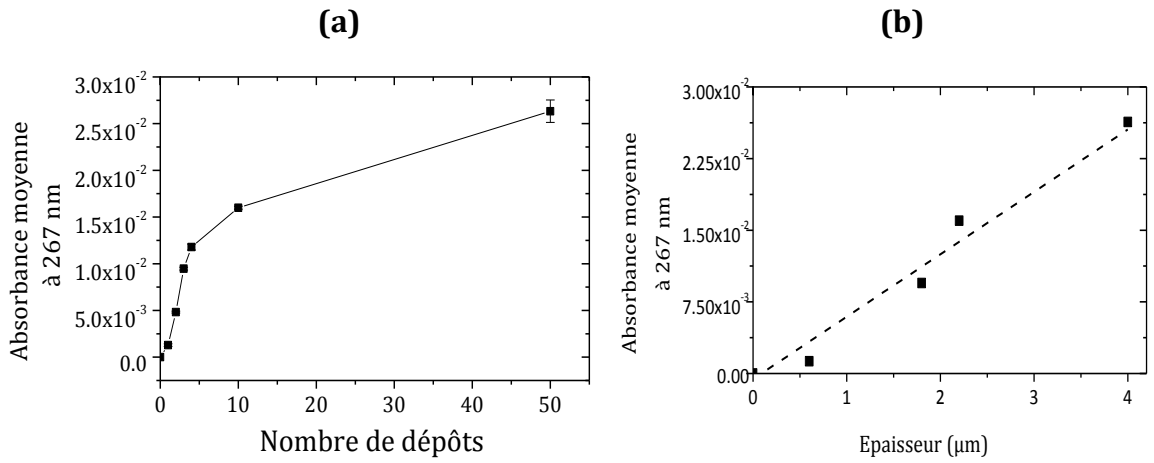

Figure III.56 : Absorbance moyenne à 267 nm du toluène détecté avec des films SiO_2-Nano en fonction du (a) nombre de dépôts et de (b) l'épaisseur déterminée par profilométrie

La figure III.56 (a) montre une relation non linéaire entre l'absorbance moyenne à 267 nm et le nombre de dépôts réalisé sur le film mais une relation linéaire (figure III.56 (b)) en fonction de l'épaisseur des films.

Nous rappelons qu'au-delà d'une épaisseur d'environ 2 µm, le film de nanoparticules présente des défauts mécaniques (fissures). Le film SiO_2-Nano (3 dépôts) a permis d'obtenir un film d'épaisseur 1.8 µm. De plus, ce film est homogène et exposé à 20 ppm_v de toluène il donne une ΔDO de 10^{-2}. Cette valeur illustre l'intérêt du film au lieu du monolithe. En effet, le ΔDO des monolithes de 1 mm d'épaisseur était seulement de 2.6 10^{-2} avec 50 ppm_v de toluène. Le film donne donc une réponse supérieure au toluène et une bonne régénération de la surface pendant la phase de purge.

Ce film a donc été étudié plus en détail dans les sections suivantes dans le but de l'appliquer à la détection des BTX.

III.2.4. Etude paramétrique du film SiO_2-Nano (3 dépôts)

Le film SiO_2-Nano (3 dépôts) a été évalué dans différentes configurations. La limite de détection et de quantification ainsi que l'effet de quelques interférents dont l'eau ont été étudiés.

III.2.4.1. Evaluation des limites de détection du film SiO_2-Nano (3 dépôts) en air sec

La gamme de concentration de toluène étudiée afin d'évaluer les limites de détection du film SiO_2-Nano (3 dépôts) est comprise entre 0 et 100 ppm_v. Le film a été exposé pendant 3 minutes et purgé pendant 1 minute avec trois répétitions, pour chacune des concentrations testées. Le résultat est présenté dans la figure III.57. Nous observons que l'absorbance croît avec la concentration testée. En ce qui concerne la première concentration testée (c'est à dire 1 ppm_v) le signal d'absorbance obtenu montre la présence de toluène mais ne permet pas de le quantifier exactement. 1 ppm_v est la limite de détection que nous considérons. Dès 2 ppm_v, soit 10 % de la VLEP du toluène, la quantification est possible puisque le signal fourni par le spectromètre se détache nettement du bruit de fond et de même amplitude pour les 3 répétitions. Pour 2 ppm_v l'absorbance est d'environ 0.005, elle atteint 0.01 pour une concentration de 15 ppm_v et s'élève jusqu'à environ 0.024 dans le cas de 100 ppm_v de toluène. Nous constatons que le signal de l'absorbance n'évolue pas linéairement avec la concentration générée (figure III.59-ii).

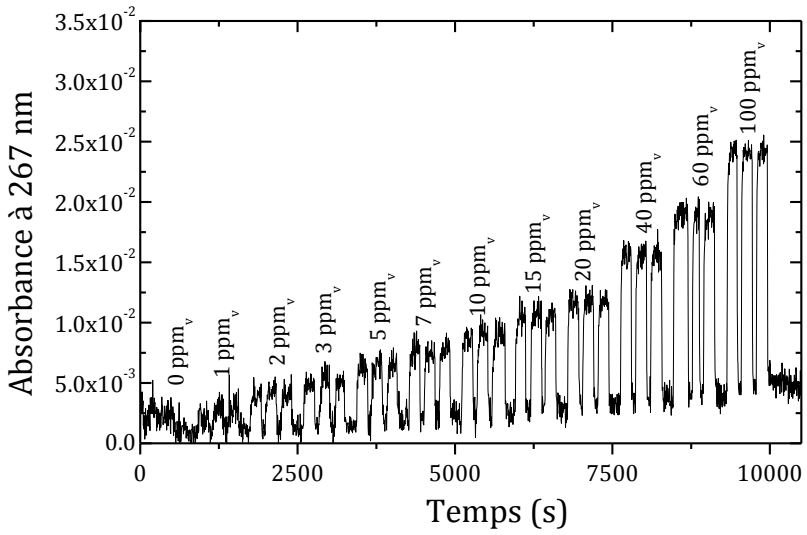

Figure III.57 : Suivi de l'absorbance à 267 nm lors l'exposition d'un film SiO_2-Nano (3 dépôts) au toluène à différentes concentrations en air sec

Afin de vérifier que le polluant généré dans l'enceinte de génération arrive au niveau de la cellule de mesure, un capteur SnO_2 est placé en amont de la cellule de mesure. La figure III.58 représente l'évolution de l'absorbance en fonction du signal donné par le capteur SnO_2. Cette relation est linéaire. Prenant en compte la courbe de la figure II.35, cela montre que l'évolution non linéaire du signal d'absorbance en fonction de la concentration générée est due à une réponse non linéaire et non à un défaut d'acheminement du polluant dans le système.

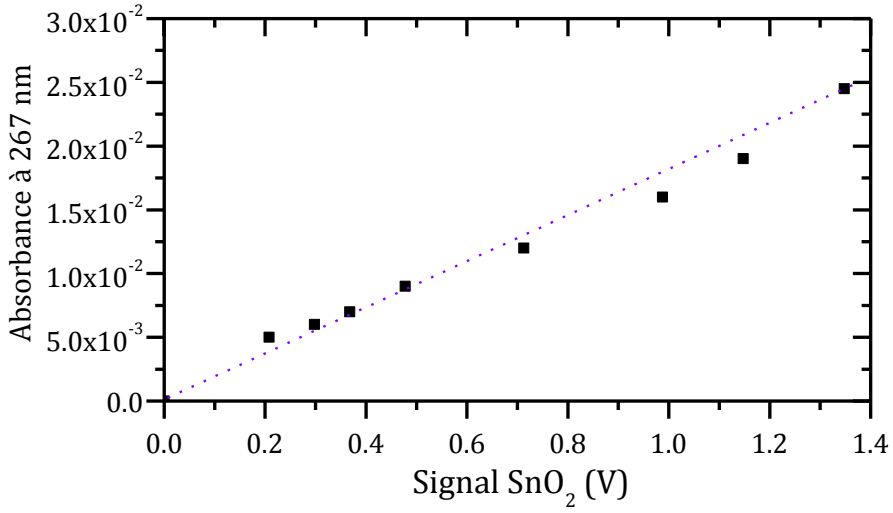

Figure III.58 : Relation entre le signal du capteur SnO_2 placé en amont de la cellule de mesure et l'absorbance moyenne à 267 nm du toluène détecté sur le film SiO_2-Nano (3 dépôts)

La même expérience a été conduite avec le p-xylène et le benzène dans la même gamme de concentration afin d'évaluer la sensibilité de détection du film SiO_2-Nano (3 dépôts). La relation entre l'absorbance des BTX et les différentes concentrations générées a été présentée sur la figure III.59. La bande d'absorption correspondante à chaque polluant est de 252 nm pour le benzène, 274 nm pour le p-xylène et 267 nm pour le toluène.

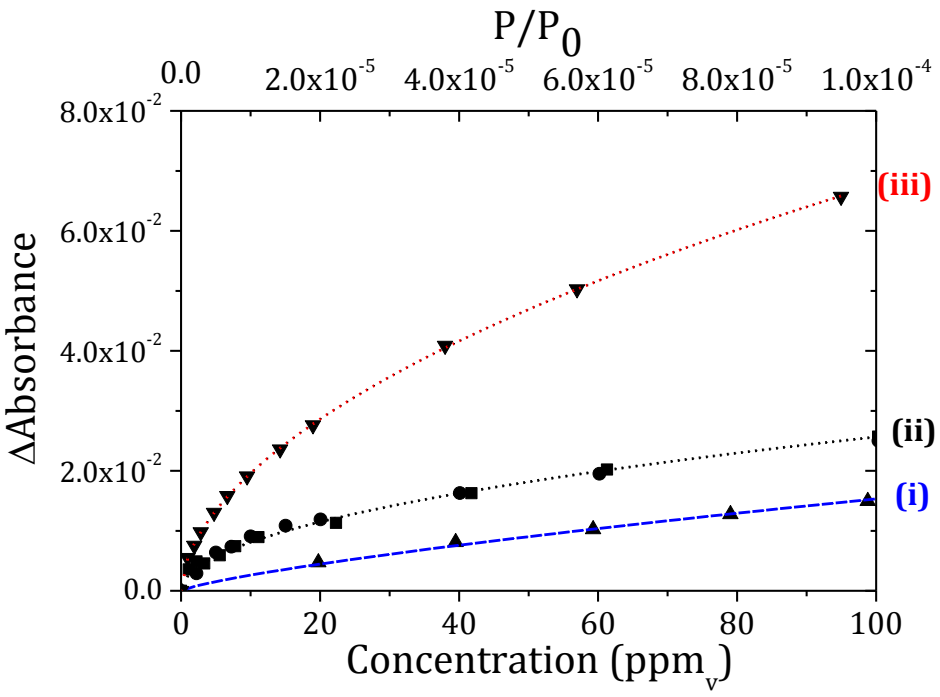

Figure III.59 : Courbes d'étalonnages du (i) benzène (à 252 nm), (ii) toluène (à 267 nm) et (iii) p-xylène (à 274 nm) sur un film SiO_2-Nano-3d

Dans la gamme de P/P_0 étudiée ($\leq 10^{-4}$), la relation de l'absorbance donnée par le benzène et le p-xylène en fonction de la concentration est non linéaire comme nous l'avons pour le cas du toluène. Si nous supposons que la variation de l'absorbance en fonction de la concentration suit la loi de Beer-Lambert, nous en venons à la conclusion que l'isotherme d'adsorption des BTX n'est pas linéaire. L'adsorption des molécules sur le film SiO_2-Nano (3 dépôts) peut être modélisée par l'adaptation du modèle empirique décrit par l'équation de Freundlich (III.3).

$$A = \frac{K\left(P/P_0\right)^{\alpha}}{1 + K\left(P/P_0\right)^{\alpha}} \qquad \text{(III.3)}$$

L'isotherme de Freundlich est généralement utilisée pour des adsorbants ayant une surface d'adsorption hétérogène. La constante K est une constante d'affinité à P = 0 et α décrit l'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Dans le cas où α = 1 : les sites d'adsorption sont indépendants. Le modèle d'adsorption dans ce cas est celui du modèle décrit par Langmuir. Dans le cas où α <1, l'énergie d'adsorption diminue avec le nombre de molécules adsorbées. Le modèle de Freundlich a été appliqué aux valeurs expérimentales obtenues pour l'adsorption du toluène, du benzène et du p-xylène aux différentes concentrations allant de 1 à 100 ppm_v afin de déterminer les valeurs α et K Les résultats de cette estimation sont présentés dans le tableau III.13.

Tableau III.13 : Constantes de Freundlich pour les isothermes d'adsorption des BTpX sur le film SiO_2-Nano (3 dépôts)

Molécules	**K**	**α**	**Moments dipolaires à 20 °C (Debye)** [157]
Toluène	2.2±0.4	0.49±0.02	0.31
Benzène	19.5±3.5	0.77±0.02	0
p-Xylène	12.6±0.6	0.56±0.02	0.02

Le benzène et le p-xylène, qui sont beaucoup moins polaires que le toluène, (leur moment dipolaire sont respectivement 0, 0.02 et 0.31 Debye [157]), affichent des valeurs de K similaires (respectivement K=19.5 et K=12.6) beaucoup plus élevées que le toluène (K=2.2). Ceci indique que l'affinité de l'adsorption est liée à la polarité de l'environnement et des polluants. La constante α de la relation de Freundlich est assez similaire pour le p-xylène et le toluène et moins élevée pour le benzène mais dans tous les cas α est inférieure à 1. Ceci indique que l'adsorption des molécules aromatiques sur le film de nanoparticules de silice mésoporeuses peut s'effectuer sur plusieurs niveaux énergétiques, en fonction de l'état de surface de la silice, et selon l'architecture des pores ainsi que leur courbure. Ce comportement a été observé par Choudhary et al. [115], sur des silices MCM-41, où les données d'adsorption des hydrocarbures aromatiques monocycliques correspondent au modèle d'adsorption de Freundlich. Les mêmes auteurs [115] ont établi, à partir des

isothermes d'adsorption, un ordre de classement des chaleurs d'adsorption isostériques (Q^a)des hydrocarbures aromatiques qui est le suivant :

$$Q^a \text{ (benzène)} < Q^a \text{ (toluène)} < Q^a \text{ (p-xylène)}$$

Cet ordre va dans le même sens que notre observation. Dans la pratique, en plus des coefficients d'extinctions molaires des trois molécules, cela se traduit par une sensibilité moindre pour le benzène comparée à celle du toluène et du p-Xylène. En effet, la limite de quantification du p-Xylène est de l'ordre de 1 ppm_v et celle du benzène est de 20 ppm_v.

III.2.4.2. Reproductibilité des films SiO_2-Nano (3 dépôts) en air sec

Le but de cette étude métrologique est d'évaluer la reproductibilité de la détection grâce au film SiO_2-Nano et de valider la maîtrise du protocole opératoire du mode de dépôt. Dans cette partie, nous avons concentré l'étude sur les films SiO_2-Nano (3 dépôts). Toutefois, avant d'exposer les résultats de cette évaluation, nous procéderons à la présentation de la méthode adoptée.

III.2.4.2.1. Définition de la méthodologie

La méthode définie et adoptée afin de comparer les résultats des différents films entre eux est la suivante :

- Tout d'abord, les films évalués sont issus de trois synthèses de nanoparticules différentes élaborées par le même procédé dans le but d'évaluer la reproductibilité de la synthèse des nanoparticules. L'aire spécifique des nanoparticules, le volume poreux et la taille des pores des matériaux issus de ces trois synthèses ont été déterminés.
- Ensuite, l'ensemble des films sont testés en air sec pour différentes concentrations de polluants. La concentration en benzène s'élève à 60 ppm_v, et celle utilisée pour le toluène ou le p-xylène est de 20 ppm_v. La concentration en benzène utilisée est plus élevée puisque d'après la figure III.59, nous remarquons qu'à des concentrations plus basses, le signal du benzène détecté à 252 nm est très faible. Le tableau III.14 résume les concentrations utilisées ainsi que les longueurs

d'ondes permettant l'analyse des BTpX. Les différents essais sont effectués selon un protocole d'essais standard et unique composé de trois cycles d'adsorption-désorption composés d'une phase d'exposition de 3 minutes suivie d'une phase de purge de 1 minute chacun. Le résultat de l'absorbance des films est donné par la moyenne du delta de l'absorbance des trois essais.

Tableau III.14 : Concentrations et longueurs d'onde des BTpX utilisées lors de l'évaluation de la reproductibilité des films SiO_2-Nano (3 dépôts)

Polluant	Concentration (ppm_v)	Longueur d'onde analysée (nm)
Benzène	60	252
Toluène	20	267
p-Xylène	20	274

III.2.4.2.2. Résultats de l'étude de la reproductibilité du film SiO_2-Nano (3 dépôts)

Les résultats concernant cette évaluation de la reproductibilité se présentent en deux parties. La première résume la caractérisation des synthèses de nanoparticules ainsi que celle des films déposés issus des 3 synthèses. La seconde, quant à elle, résume les résultats de l'adsorption des BTX sur les différents films testés.

- Caractérisation des nanoparticules

La caractérisation des nanoparticules issues des 3 synthèses est réalisée à l'aide de la microscopie électronique à balayage et de l'adsorption d'azote.

D'après les clichés MEB des nanoparticules provenant des 3 synthèses (figure III.60), ces particules ont des diamètres proches, quelle que soit la synthèse considérée, compris entre 60 et 80 nm.

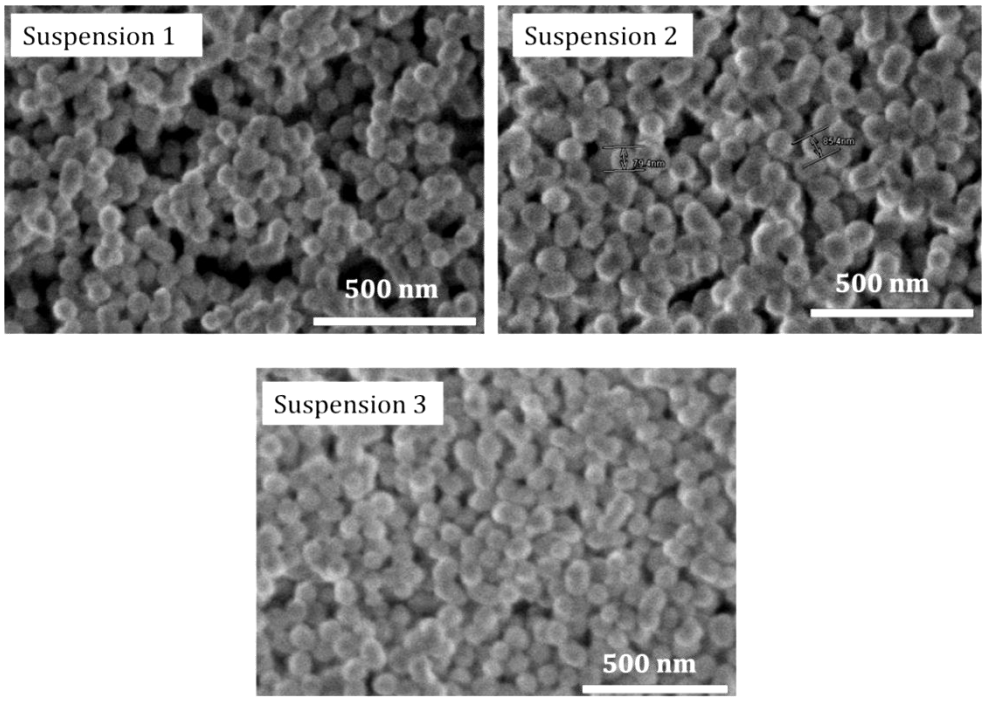

Figure III.60 : Clichés MEB de nanoparticules issues des 3 synthèses et utilisées dans l'étude de reproductibilité des films SiO_2-Nano

Néanmoins, lorsque nous analysons les résultats de l'adsorption d'azote, nous observons une grande différence de l'aire spécifique entre les matériaux provenant des 3 synthèses (tableau III.15). En effet, dans le cas de la synthèse 1, l'aire spécifique est d'environ 700 $m^2.g^{-1}$ alors que les 2 autres se rapprochent de 1000 $m^2.g^{-1}$. Cette tendance est maintenue pour les volumes poreux où celui de la synthèse 1 est inférieur à ceux de la synthèse 2 et 3 (respectivement 0.51, 0.55 et 0.61 $cm^3.g^{-1}$). Ces différences pourraient être expliquées par une élimination partielle du surfactant lors de l'étape de l'extraction ou par une certaine variabilité inhérente à la méthode de synthèse. La taille des pores est similaire pour les trois synthèses et elle est égale à 2.2 nm.

Tableau III.15: Caractérisations par adsorption d'azote des nanoparticules issues des 3 synthèses utilisées pour l'évaluation de la reproductibilité des films SiO_2-Nano (3 dépôts)

Synthèse	Aire spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Volume poreux ($cm^{-3}.g^{-1}$)	Taille des pores (nm)
1	698	0.51	2.2
2	939	0.55	2.2
3	999	0.61	2.2

Après avoir caractérisé les matériaux synthétisés, les films de nanoparticules sont déposés par trempage-retrait (SiO_2-Nano (3 dépôts)). La transmittance des différents films obtenus est alors analysée.

- Caractérisation de la transmittance des films SiO_2-Nano (3 dépôts)

Les transmittances des différents films sont mesurées à la longueur d'onde utilisée dans le cas du toluène (267 nm). La figure III.61 représente les transmittances obtenues. Nous remarquons sur cette figure que les transmittances des films issus de la synthèse 1 se situent entre 60 et 68 %, elles se trouvent entre 65 et 75 % pour les films de la synthèse 2 et entre 60 et 65 % pour la synthèse 3. La transmittance globale de l'ensemble des films issus des différentes synthèses est située entre 60 et 75 %, ce qui est cohérent avec les résultats présentés dans la section III.2.3.3. Cette transmittance reste grandement supérieure à celle des monolithes qui, nous le rappelons, était de 5 % en moyenne. La caractérisation de la transmittance des différents films laisse supposer que ceux-ci répondront d'une façon similaire aux tests réalisés dans la section III.2.4.1.

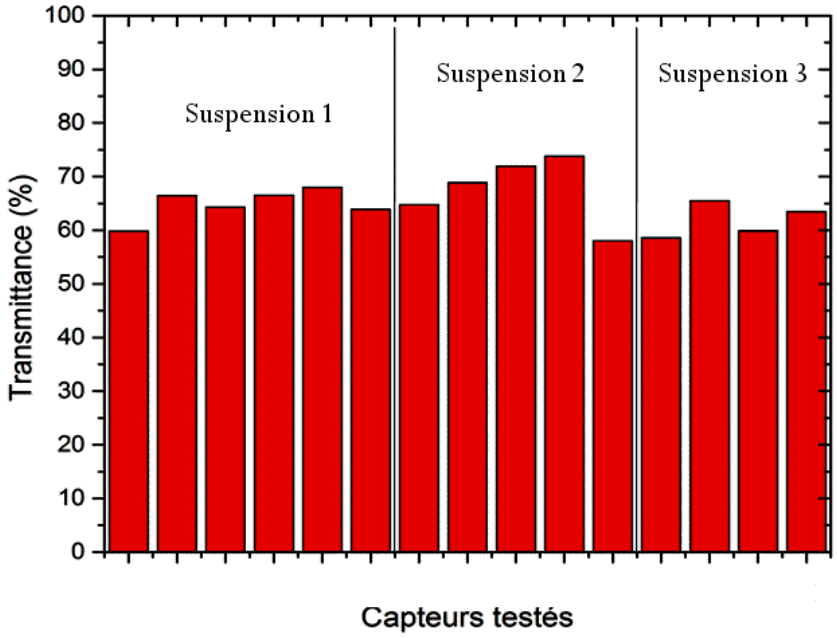

Figure III.61 : Transmittances à 267nm des films SiO_2-Nano (3 dépôts) utilisés lors des essais de reproductibilité

o Etude de reproductibilité des réponses des capteurs (SiO_2-Nano (3 dépôts))

Les tests de la reproductibilité ont été effectués dans le cas d'expositions au toluène, au benzène et au p-xylène. La figure III.62 résume les résultats des deltas d'absorbance mesurés avec les différents films en présence de 20 ppm_v de toluène.

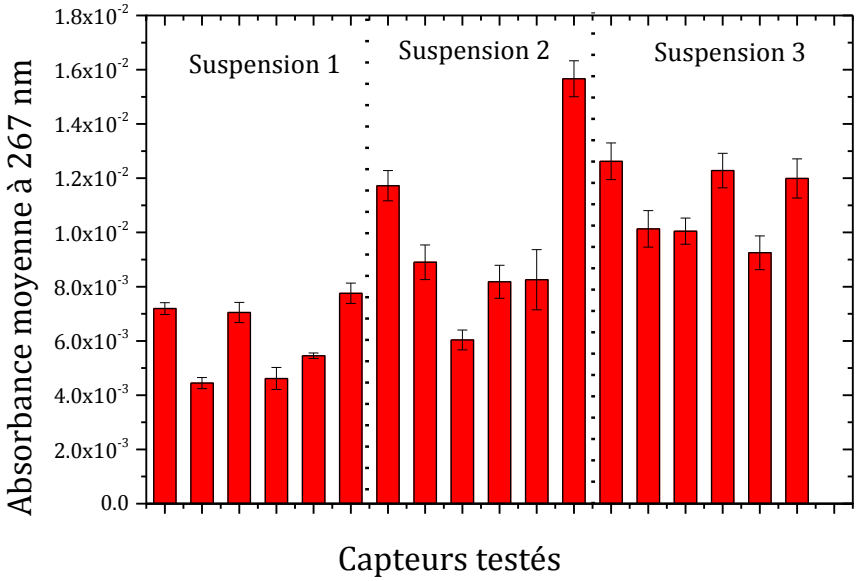

Figure III.62 : Résultats des essais de reproductibilité des films obtenus par 3 dépôts pour une exposition à 20 ppm_v de toluène sous air sec

D'après la figure III.62, nous remarquons que les résultats montrent une assez grande variation de l'absorbance d'un essai à l'autre. Dans le cas des valeurs obtenues pour la synthèse 1, nous remarquons un delta d'absorbance moyen de 6.11×10^{-3} avec une variation de 23 % entre les différents films. Cette valeur est plus faible que celle obtenue dans la section II.2.4.1 (où à 20 ppm_v de toluène le delta d'absorbance était de 10×10^{-3} à 267nm). Alors que dans le cas des films issus des synthèses 2 et 3, le delta d'absorbance moyenne est respectivement de 9.36×10^{-3} à 267 nm (avec une variation de 36 % entre les films) et de 11.1×10^{-3} à 267 nm (variation de 12 %) ce qui les rapproche de la valeur obtenue dans la section III.2.4.1.

L'écart observé entre les films issus des synthèses 1 et les deux autres synthèses est attribuable à la faible aire spécifique du matériau issu de la synthèse 1. Dans le cas des

matériaux issus des synthèses 2 et 3, nous observons des aires spécifiques similaires et proches de 1000 $m^2.g^{-1}$ de la référence utilisée. Les deltas d'absorbance à 267 nm sont aussi similaires. Néanmoins, nous remarquons que les variations des films issus de la même synthèse peuvent être très élevées puisque, par exemple, dans le cas des films issus de la synthèse 2, la variation atteint 36 %. Afin d'avoir plus de visibilité sur les résultats obtenus dans le cas des trois polluants testés (benzène, toluène et p-xylène), les valeurs des deltas d'absorbance ainsi que les variations sont regroupées dans le tableau III.16.

Tableau III.16 : Résultats moyens de films issus de 3 synthèses de nanoparticules différentes

Polluant étudié	Résultat de l'évaluation des films	Synthèse 1 ($698\ m^2.g^{-1}$)	Synthèse 2 ($939\ m^2.g^{-1}$)	Synthèse 3 ($999\ m^2.g^{-1}$)
Toluène ($20ppm_v$)	Moyenne de la DO à 267 nm	6.11×10^{-3}	9.36×10^{-3}	11.1×10^{-3}
	Ecart type relatif (%)	23 %	36 %	12%
p-Xylène ($20ppm_v$)	Moyenne de la DO à 274 nm	2.23×10^{-2}	3.57×10^{-2}	3.18×10^{-2}
	Ecart type relatif (%)	22 %	37 %	20 %
Benzène ($60ppm_v$)	Moyenne de la DO à 252 nm	$5.94\ 10^{-3}$	$7.48\ 10^{-3}$	9.83×10^{-3}
	Ecart type relatif (%)	17 %	19 %	18 %

Les résultats présentés dans le tableau III.16 montrent clairement que le constat de dispersion des résultats émis sur le cas du toluène peut s'étendre au cas du benzène et p-xylène. En effet, l'absorbance obtenue avec les films issus de la synthèse 1 pour le p-xylène s'élève à 2.23×10^{-2} à 274 nm avec une variation de 22 % entre les différents films et à 5.94×10^{-3} à 252 nm avec une dispersion de 17 % dans le cas du benzène. Ces absorbance sont plus faibles que ceux atteint pour les films issus des synthèses 2 et 3. Pour la synthèse 2, l'absorbance pour le p-xylène est de 3.57×10^{-2} à 274 nm et pour le benzène de 7.48×10^{-3} à 252 nm alors que pour la synthèse 3, le delta du p-xylène est de 3.18×10^{-2} à 274 nm et celui du benzène est de 9.83×10^{-3} à 252 nm. L'hypothèse émise au sujet de la capacité d'adsorption des films qui est liée à l'aire spécifique est donc vérifiée puisque la détection (absorbance) des films issus de la synthèse 1 reste toujours inférieure à celle des autres synthèses. Les résultats obtenus pour chaque série de films issus d'une même synthèse sont soumis à de fortes variations d'absorbance. En effet, l'absorbance peut varier jusqu'à 37 % dans une même série. La reproductibilité des capteurs n'est donc pas parfaite. Nous pouvons émettre l'hypothèse que cette dispersion est due au procédé de synthèse et dépôt des films. En effet, le procédé que nous employons pour la synthèse et le dépôt des couches de nanoparticules peut induire des écarts

importants dans les caractéristiques finales du capteur vu le nombre important des étapes impliquées dans le procédé utilisé.

Malgré une reproductibilité limitée des films de nanoparticules, l'utilisation d'un même matériau reste répétable dans le temps. Par conséquent, un étalonnage individuel permettrait de l'utilisation de ces films, éventuellement, sur le terrain. Néanmoins, avant d'en arriver à ce stade, il est utile de s'intéresser à l'adsorption des BTX sur ces films lorsqu'ils sont en présence de différents interférents.

III.2.4.3. Etude de l'effet de présence de quelques interférents organiques sur les propriétés d'adsorption d'un film SiO_2-Nano (3 dépôts) en air sec

L'effet d'interférents organiques sur les propriétés d'adsorption d'un film est un élément important à caractériser puisque sur le terrain, la pollution de l'air échantillonné n'est jamais uniquement composée du polluant à évaluer. Cette section ne s'intéresse qu'aux interférents organiques et ne traite pas l'interférence de l'humidité qui sera traitée dans la partie suivante. Tout d'abord, nous présenterons le choix des interférents étudiés puis la méthodologie des essais pour finir avec la présentation des résultats.

III.2.4.3.1. Choix des interférents à étudier

La présence des aromatiques monocycliques dans les atmosphères des lieux de travail est généralement accompagnée d'autres polluants. Selon le secteur d'activité, la localisation géographique et d'autres paramètres extérieurs, la nature des interférents peut changer. C'est pourquoi, nous avons choisi de tester l'adsorption et la détection du toluène en présence des interférents organiques les plus susceptibles d'être rencontrés. Le choix des interférents a été basé sur la fréquence de leur présence lorsque des BTX étaient détectés sur les lieux de travail d'après des états des lieux et des données recueillies lors des campagnes de mesure dans les entreprises françaises par les caisses d'assurance retraite et de santé au travail (CARSAT), les caisses régionales d'assurance maladie (CRAM) et l'INRS [7,158].

III.2.4.3.2. Méthodologie

La détection du toluène à 20 ppm_v sur le matériau adsorbant en présence de butanone, d'acétone, d'éthanol et de cyclohexane a alors été testée. L'interférent a été généré dans chaque essai avec une concentration de 40 ppm_v. Le film a été soumis à plusieurs cycles d'exposition selon la méthode adoptée précédemment. Pour rappel, les essais sont composés de trois cycles courts (1 minute d'exposition suivit de 1 minute de purge), puis de trois cycles moyens (3 minutes d'exposition suivis de 1 minute de purge) et enfin de trois cycles longs (5 minutes d'exposition suivie de 1 minute de purge). L'hygrométrie lors des essais est contrôlée et gardée constante entre 5 % et 7 %. Les débits utilisés sont de 0.1 $L.min^{-1}$ pour l'exposition du matériau et de 4 $L.min^{-1}$ pour la purge. L'absorbance lors d'un essai est calculée en moyennant le delta au niveau des trois cycles moyens et la longueur d'onde choisie est celle du suivi du toluène (267 nm) puisque c'est le polluant utilisé.

III.2.4.3.3. Résultats de l'étude de l'impact de la présence des interférents organiques

Le résultat du suivi cinétique de l'adsorption du toluène seul et en présence des interférents étudiés est présenté dans la figure III.63. D'après celle-ci, nous remarquons que le cycle du toluène seul et celui du toluène en présence de 40 ppm_v de cyclohexane sont très semblables (courbes (i) et (ii)). Nous pouvons donc en déduire d'après l'aspect de ces deux courbes que le cyclohexane (apolaire) n'influe pas d'une façon significative sur l'adsorption du toluène. En revanche, la présence des interférents polaires (butanone, acétone et éthanol) semble impacter significativement l'intensité du signal détecté à 267 nm. En effet, le retour de la ligne de base à zéro lors de la phase de purge n'a pas lieu lorsque nous avons à faire à des interférentes polaires (courbes (iii), (iv) et (v)). Dès la première phase de purge, nous remarquons que la valeur de l'absorbance ne revient pas à son niveau initial ce qui suggère qu'une partie des interférents organiques polaires testés n'est pas désorbée pendant la purge. Néanmoins, et contrairement aux matériaux monolithiques, cette accumulation ne se poursuit pas sur les cycles suivants. En effet, la valeur de la ligne de base se stabilise autour de la valeur de 5.0×10^{-3} à 267 nm dans le

cas du toluène en présence d'éthanol, 7.5×10^{-3} à 267 nm dans le cas du toluène en présence d'acétone et 10.0×10^{-3} à 267 nm dans le cas d'une présence de la butanone dans l'air échantillonné.

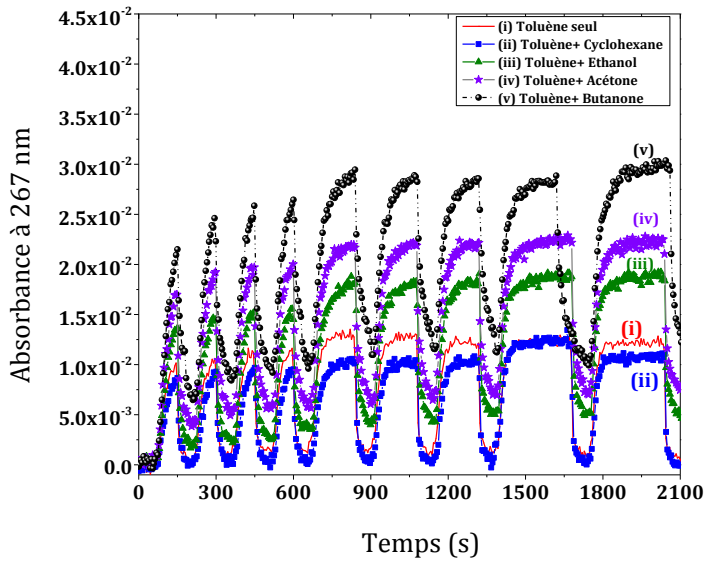

Figure III.63 : Cycles d'adsorption-désorption en présence de (i) 20 ppm$_v$ toluène seul et (ii) en présence de 40 ppm$_v$ de cyclohexane (iii) d'éthanol (iv) d'acétone et (v) de butanone

Afin d'affiner l'analyse des cycles d'adsorption-désorption, le calcul de l'absorbance moyenne est effectué pour chaque mélange interférent + toluène. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.64.

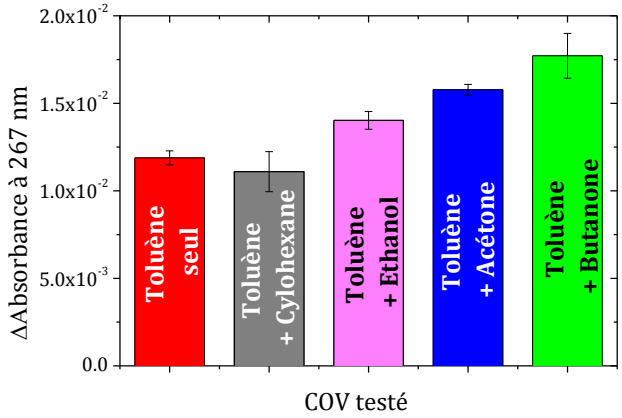

Figure III.64 : Absorbances moyennes à 267 nm mesurées en présence de 20 ppm$_v$ de toluène seul et en présence de 40 ppm$_v$ de différents interférents avec un film siO2-Nano (3 dépôts)

L'absorbance du toluène seul est de $(11.9 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ à 267 nm et celle du toluène en présence de cyclohexane est d'environ $(11.1 \pm 1.1) \times 10^{-3}$ à 267 nm (figure III.64). Ces deux valeurs sont très proches et les intervalles de confiance se recoupent, ce qui signifie que le cyclohexane d'influence pas de façon significative l'intensité de l'absorbance du toluène à 267 nm. La présence des interférents polaires conduit, quant à elle, à une augmentation significative de la valeur de l'absorbance à 267 nm. En effet, présence de 40 ppm_v d'éthanol avec le toluène l'absorbance est d'environ $(14.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ à 267 nm, elle est de $(15.8 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ à 267 nm pour le cas de l'acétone et de $(17.7 \pm 1.2) \times 10^{-3}$ à 267 nm dans le cas de la butanone. En conclusion, les interférents polaires ont un impact non négligeable sur la détection du toluène. Cet impact est très probablement attribuable à l'adsorption de l'interférent qui présente une absorbance non nulle à la longueur d'onde étudiée. Cette perturbation, certes importante, n'a pas empêché l'observation du signal du toluène comme il est présenté sur la figure III.65. Cette figure représente le spectre du toluène seul et en présence des différents interférents lors d'une phase d'exposition d'un cycle moyen (spectres enregistrés après 60 secondes du début du cycle d'exposition).

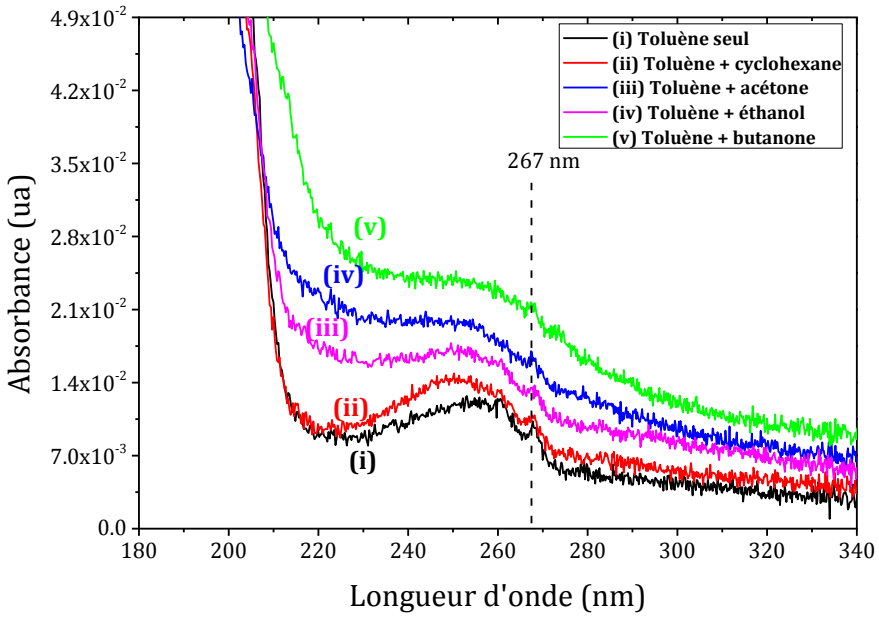

Figure III.65 : Spectres du (i) toluène seul et en présence des différents interférents après 60 secondes d'exposition du film SiO_2-Nano aux mélanges de (20 ppm_v + 40 ppm_v) (ii) toluène + cyclohexane, (iii) toluène+acétone, (iv) toluène+éthanol et (v) toluène+butanone

En observant ces différents signaux, une interrogation se pose sur l'origine de cette augmentation du signal spectral. En effet, il se peut que le spectre obtenu dans le cas d'un

air échantillonné contenant le toluène en présence de l'interférent ne serait pas simplement la somme entre le spectre du toluène seul et celui de l'interférent seul. Afin de vérifier cette hypothèse, des expériences d'exposition à 40 ppm_v des interférents seuls sur le film SiO_2-Nano (3dépôts) ont été conduites. La figure III.66 résume les tests réalisés sur le cyclohexane, l'éthanol et la butanone.

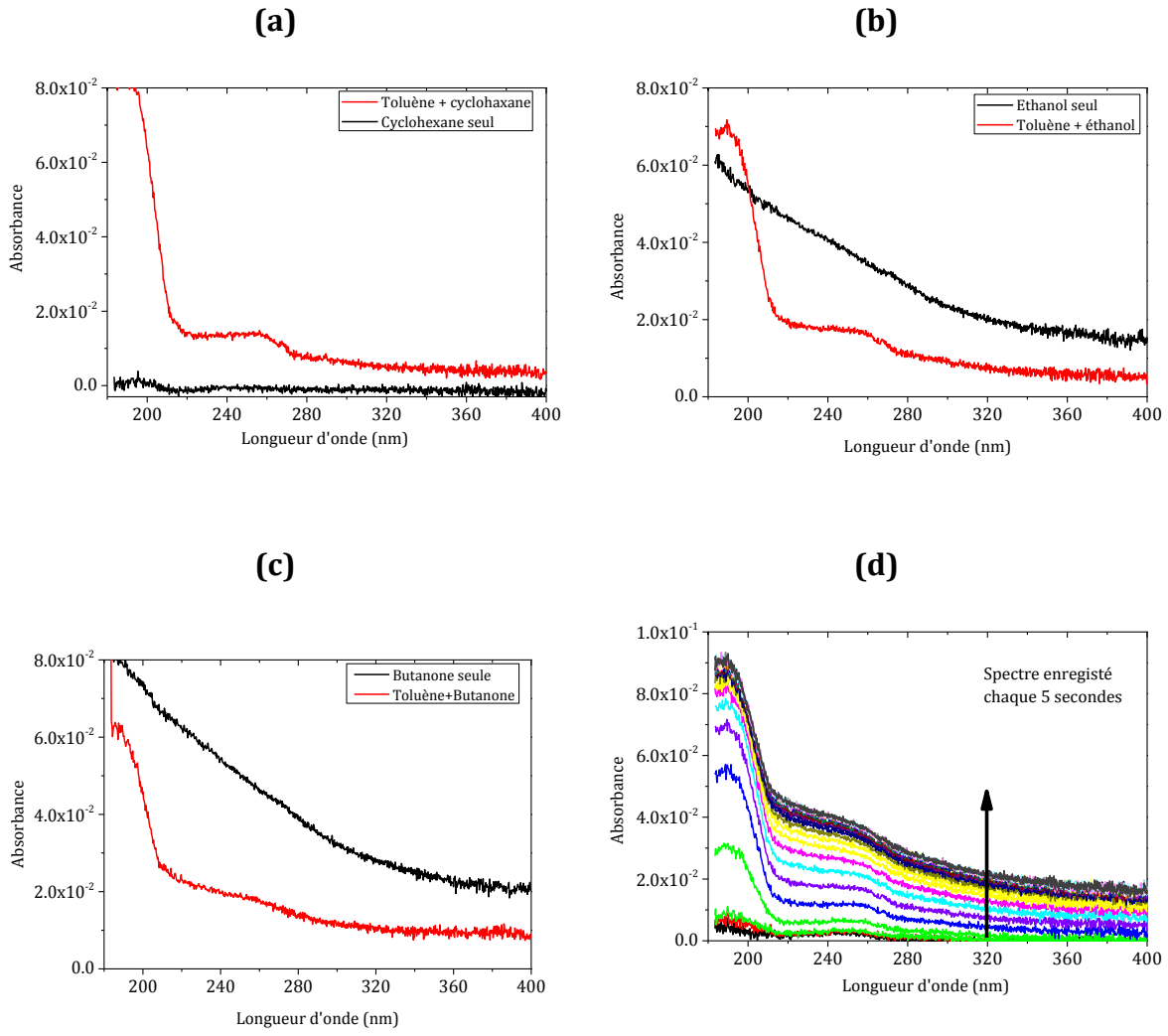

Figure III.66 : Spectres d'absorption du mélange toluène-interférent (20ppm_v + 40 ppm_v) comparés aux spectres des interférents seuls (40ppm_v). L'interférent étudié est (a) le cyclohexane (b) l'éthanol et (c) la butanone. (d) Spectres de l'absorption suite à une exposition à 20 ppm_v de toluène en présence de 40 ppm_v d'éthanol pendant 3 minutes.

La figure III.66 (a, b et c) montre les spectres mesurés après 60 secondes d'exposition du film SiO_2-Nano (3 dépôts) au mélange toluène+interférent (20 et 40 ppm_v respectivement) comparés à ceux de l'interférent seul (à 40 ppm_v de concentration) enregistrés dans les mêmes conditions (après 60 secondes du début de l'exposition). Le

matériau adsorbant ne présente pas de bande d'absorption à la longueur d'onde étudiée de 267 nm lors de l'exposition au cyclohexane (figure III.66(a)). La réponse du capteur en présence du mélange toluène+cyclohexane est donc uniquement due au toluène. Néanmoins, dans le cas des composés polaires, l'observation est bien différente. En effet, l'absorption mesurée avec 40 ppm_v d'éthanol seul est supérieure à celle du mélange éthanol+toluène (figure III.66(b)). Des résultats similaires ont été obtenus avec la butanone (figure III.66(c)). Ces résultats laissent penser qu'il existe une sélectivité cinétique lors d'une exposition en présence d'interférents organiques polaires favorisant ainsi l'adsorption du toluène en premier lieu et sur les temps courts. L'influence du temps sur la réponse du capteur est confirmée à la figure III.66(d). Nous voyons, en effet, que le signal du toluène dans le mélange toluène+éthanol est visible aux temps courts (<60 s) et qu'il est totalement masqué par le spectre de l'interférent au temps long (>60 s).

III.2.4.4. Etude de l'effet de l'humidité

Cette partie présente une étude de l'effet de la présence de l'eau sur l'adsorption du toluène et sa détection avec le film SiO_2-Nano (3 dépôts). Etant donné que le traitement des absorbances est effectué sur les cycles moyens (3 minutes d'exposition suivies de 1 minute de purge), nous avons décidé de présenter dans cette partie des mesures sur ce type de cycle.

III.2.4.4.1. Effet de l'eau à faibles concentrations d'eau

Tout d'abord, l'étude de l'effet de petites concentrations d'eau sur l'adsorption du toluène a été effectuée. Pour ce faire, des concentrations croissantes d'eau (40 puis 80 et enfin 120 ppm_v) ont été générées et le capteur a été exposé au toluène seul (20 ppm_v) puis au toluène en présence de l'humidité à ces différentes concentrations. Pour rappel, lors des précédentes expériences, la détection du toluène sur les films SiO_2-Nano (3 dépôts) est effectuée à une hygrométrie contrôlée entre 5 et 7%. L'air utilisé provient du réseau du laboratoire et il est préfiltré avec des filtres à charbon actif. Le résultat de cette expérience est représenté dans le graphique de la figure III.67. Cette courbe montre l'absorbance du toluène seul et pour le mélange entre le toluène avec les trois niveaux de concentration d'eau. Nous pouvons remarquer que la présence de l'eau ne modifie pas

significativement l'intensité du signal de l'absorption à 267 nm. En effet, l'absorbance obtenue à 267 nm pour chaque configuration testée est quasi-identique.

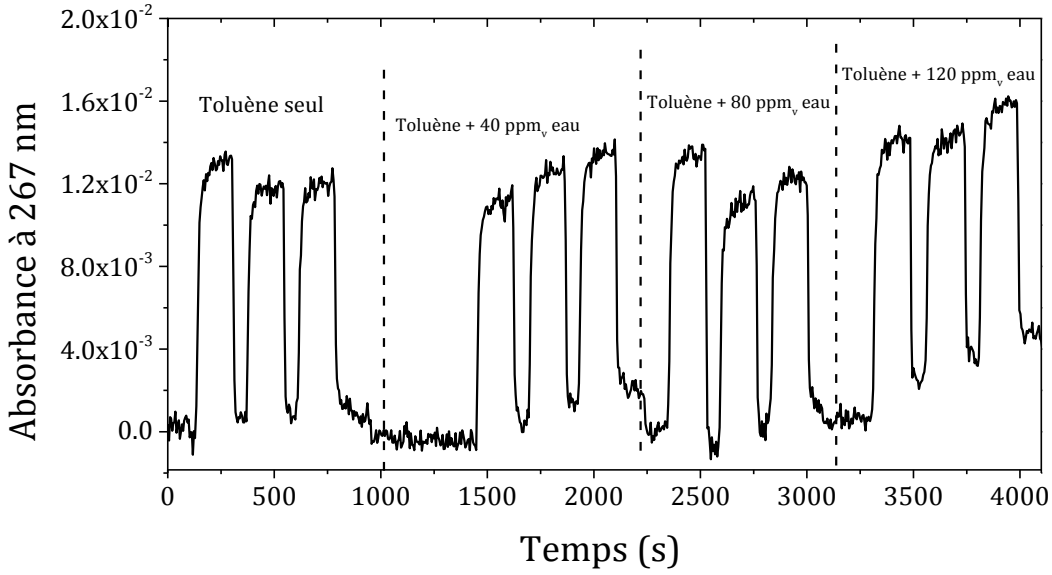

Figure III.67 : Suivi de l'absorbance à 267 nm du toluène seul (20ppm$_v$) et en présence de petites concentrations d'eau (40, 80 et 120 ppm$_v$)

Néanmoins, d'après la courbe présentée dans la figure III.67, il semblerait que la présence de l'eau modifie la ligne de base et empêche un retour au zéro après chaque purge. C'est effet est d'autant plus visible que la concentration d'eau utilisée est grande. Dans le cas où le test est réalisé avec 120 ppm$_v$ d'eau, la ligne de base passe de 0 à 2×10^{-3} à 267 nm après la purge du premier cycle puis à 3.5×10^{-3} à 267 nm au second cycle pour finir à 5×10^{-3} à 267 nm au dernier cycle. Il est possible que lors de la purge une partie de l'eau présente dans l'air échantillonné reste adsorbée par le film et modifie les caractéristiques optiques du matériau. Sur la figure III.68 qui représente les spectres d'absorption de l'eau (entre 40 et 120 ppm$_v$) ainsi que les cycles d'adsorption-désorption de l'eau seule, nous pouvons remarquer de manière plus nette encore ce phénomène. En effet, lorsque nous visualisons sur la figure III.68 (a) les cycles d'adsorption-désorption montrent une augmentation constante de la ligne de base. De plus, à la fin du cycle de mesure avec uniquement 120 ppm$_v$ d'eau, une purge de plus de 40 minutes est réalisée. A la fin de cette purge, nous remarquons que la ligne de base n'est pas revenue à 0 mais reste stable à environ 4×10^{-3} à 267 nm. L'augmentation de la ligne de base est tout aussi visible sur la figure III.68 (b) qui montre l'évolution de l'absorbance durant les phases d'exposition

pour toutes les longueurs d'ondes en présence d'eau. Nous remarquons très nettement que plus la concentration d'eau utilisée est élevée plus l'absorbance durant l'exposition est grande. Lorsque l'eau est présente à 40 ppm_v, l'absorbance est quasi nulle pour toutes les longueurs d'ondes alors que lorsqu'il y a 80 ppm_v d'eau, l'absorbance atteint environ 4×10^{-3} à 267 nm et finalement elle atteint 6×10^{-3} à 267 nm pour 120 ppm_v d'eau.

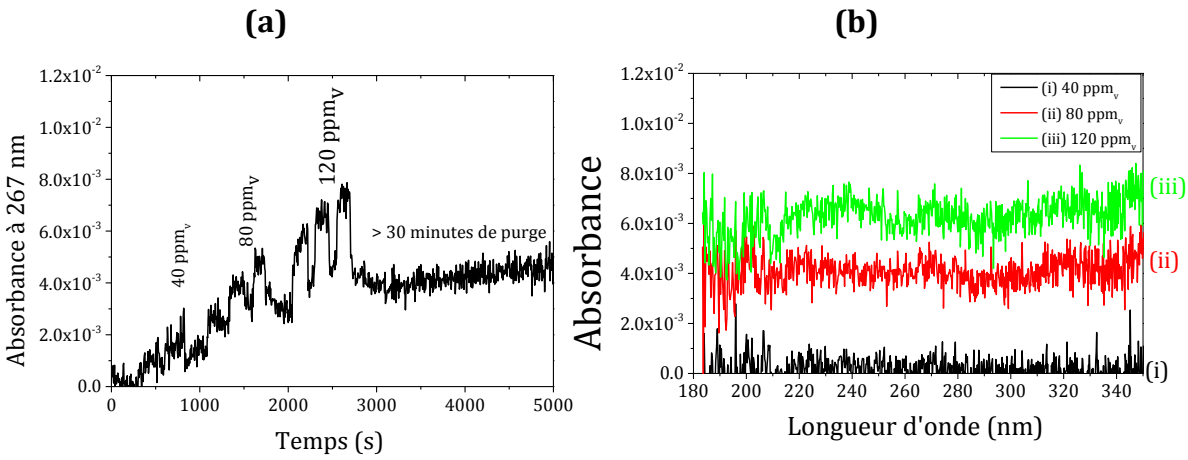

Figure III.68 : (a) Suivi de l'absorbance à 267 nm lors des cycles d'adsorption-désorption de l'eau et (b) les spectres adsorbés de (i) 40 ppm_v, (ii) 80 ppm_v et (iii) 120 ppm_v d'eau l'eau lors de l'exposition d'un matériau SiO_2-Nano (3 dépôts)

La figure III.69 présente les spectres du toluène adsorbé en présence de l'eau aux faibles concentrations. Ce graphique permet de visualiser l'impact de l'eau même en petite quantité sur le spectre d'absorption du toluène.

D'après cette figure, la présence de l'eau aux faibles concentrations ne perturbe pas de façon significative l'adsorption du toluène. Néanmoins, nous remarquons que plus la concentration en eau est grande (120 ppm_v) moins le pic à 267 nm est défini et donc une perte de l'empreinte spectrale du toluène. Par conséquent, d'après les résultats exposés dans les figures III.67, 68 et 69, il est évident que les molécules d'eau ont un impact sur l'adsorption du toluène sur les films SiO_2-Nano(3 dépôts) même en petites quantités.

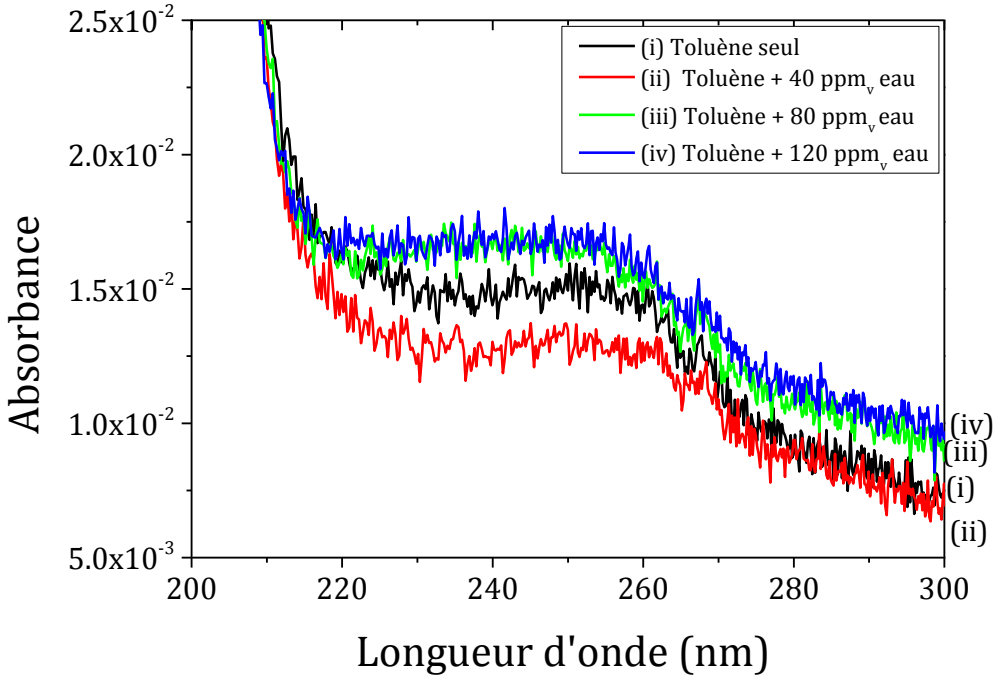

Figure III.69: Spectre du toluène adsorbé sur le matériau en présence de faibles concentrations d'eau

Ces résultats peuvent expliquer en partie la variabilité des résultats obtenus dans la section III.2.4.2 puisque dans cette section, l'humidité était gardée à un niveau faible entre 5 et 7 %. 2 % d'écart en humidité relative est équivalent à environ 500 ppm_v d'eau. Nous venons de voir l'effet non négligeable de la présence de l'humidité même à 120 ppm_v d'eau sur l'adsorption du toluène.

Après avoir évalué l'impact de l'humidité à très faible concentration d'eau, nous avons étudié l'effet de l'humidité ambiante réelle c'est à dire de H_R=40 % à 50 % soit ≈12000 ppm_v d'eau. Le paragraphe suivant présente les résultats de cette étude.

III.2.4.4.2. Effet de l'eau à hygrométrie ambiante (≈50 %)

Le toluène a été généré (à 20 ppm_v de concentration) dans l'enceinte en présence d'air ayant une humidité ambiante sans aucun assèchement préalable. La figure III.70 montre l'effet de la présence de cette humidité sur la détection du toluène.

L'analyse de la présence d'une telle quantité d'eau montre très clairement l'impact de l'eau sur l'absorbance. Tout d'abord, sur la figure III.70(a), nous pouvons mettre en

évidence, en comparant les deux lignes de bases, que la ligne de base augmente d'une façon significative dans le cas où le matériau est exposé au toluène dans des conditions d'humidité ambiante. Effet, dans des conditions d'une exposition du matériau au toluène en air sec, la ligne de base croît après les trois cycles d'exposition-purge d'environ 1×10^{-3} à 267 nm alors qu'en humidité ambiante, celle-ci augmente d'environ 4×10^{-3} à 267 nm.

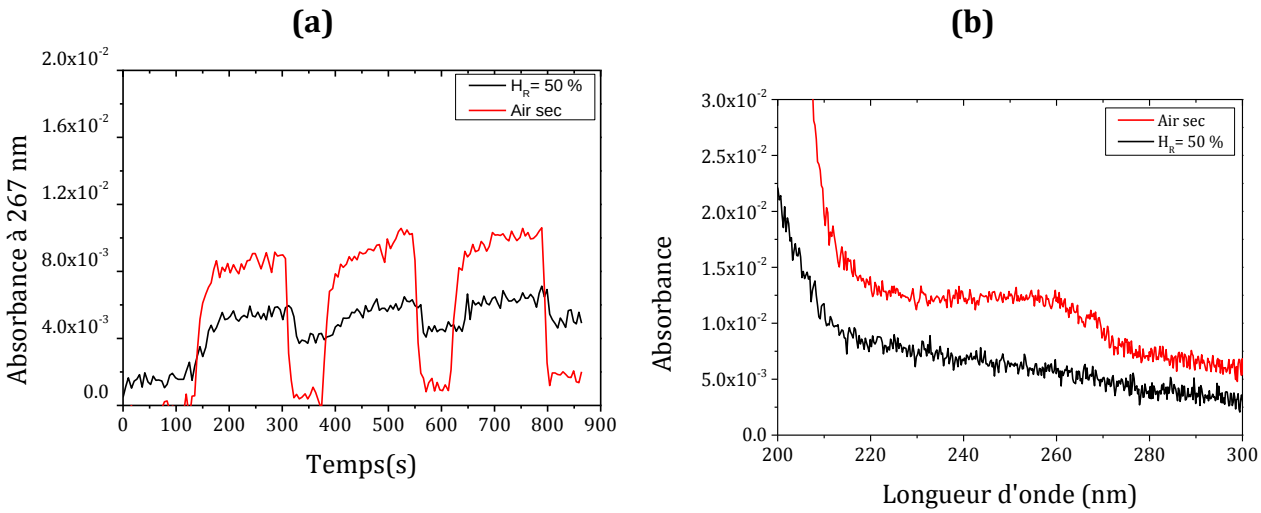

Figure III.70: (a) Suivi cinétique des cycles d'adsorption-désorption du toluène à humidité ambiante et (b) spectres du toluène adsorbé (exposition à 20 ppm_v en absence et en présence d'humidité) sur un film SiO_2-Nano (3 dépôts) durant une phase d'exposition

De plus, nous constatons que l'absorbance est grandement influencée par la présence de l'humidité. En effet, dans le cas de l'air sec, l'absorbance moyenne à 267 nm est en d'environ 9×10^{-3} alors que dans le cas de l'air humide, elle n'est que d'environ 1×10^{-3}. Sur la figure III.70 (b), nous constatons que le spectre du toluène nm est indiscernable lorsqu'il est détecté en présence d'humidité ambiante. Par conséquent, il est évident que la présence de l'humidité ambiante empêche fortement la mesure du toluène avec le film SiO_2-Nano (3dépôts). Deux phénomènes peuvent expliquer ce constat : une adsorption concurrentielle des molécules d'eau sur les sites d'adsorption par rapport aux molécules de toluène ou une condensation capillaire des molécules d'eau dans les pores bloquant ainsi l'accès à ceux-ci aux molécules cibles. L'influence de l'humidité est une limitation majeure pour le matériau SiO_2-Nano dans le cadre d'une future application l'humidité étant présente dans toutes atmosphères échantillonnées. Afin de corriger cette influence, une stratégie de fonctionnalisation de la surface du matériau a été explorée.

III.2.4.5. Fonctionnalisation des films SiO_2-Nano (3 dépôts) par des groupements hydrophobes

Une fonctionnalisation de la surface de la silice a été réalisée avec des groupements organiques (méthyle) afin d'augmenter l'hydrophobie du film SiO_2-Nano (3 dépôts) adsorbant et ainsi limiter l'adsorption de l'eau au détriment des BTX. Nous présenterons dans la section suivante les différentes stratégies de fonctionnalisation, les caractérisations des matériaux fonctionnalisés ainsi que les résultats de détection du toluène avec ces derniers.

III.2.4.5.1. Fonctionnalisation par co-condensation des groupements méthyle

La première stratégie de fonctionnalisation des films étudiée consiste en l'introduction de groupements méthyle par co-condensation du MeTEOS avec le TEOS. Nous développerons dans cette partie le mode opératoire, la caractérisation des films obtenus puis les résultats de la détection du toluène par ces films.

- Mode opératoire

Lors de la synthèse des nanoparticules mésoporeuses selon le protocole précédemment décrit, des quantités variables de méthyltriéthoxysilane (MeTEOS) ont été introduites. Les quantités ajoutées de MeTEOS substituent de 5 à 20 % celle de la fraction molaire du TEOS. Ceci a pour conséquence de garder un rapport molaire constant des silanes par rapport aux autres constituants dans le protocole. Le mélange réactionnel est présenté dans le tableau III.17.

Tableau III.17 : Mélange réactionnel pour la fonctionnalisation des nanoparticules avec des groupements méthyle par co-condensation du MeTEOS avec le TEOS

Réactif	TEOS	MeTEOS	CTACl	H_2O	EtOH	TEA
Ratio molaire	1-x	x	0.31	137	7.4	1.31

x= 0.05-0.20

Par exemple, si le ratio molaire du MeTEOS est de 0.1 (soit 10 %), alors celui du TEOS sera seulement de 0.9 (soit 90 %). Les modes opératoires de la synthèse et de l'extraction du surfactant restent identiques à ceux présentés précédemment dans la section III.2.1.

- Caractérisations des films fonctionnalisés

Les méthodes de caractérisations sont les mêmes que celles utilisées dans les sections précédentes. C'est-à-dire la microscopie électronique à balayage, l'adsorption d'azote et la diffraction des rayons X (DRX). Les images obtenues par MEB des nanoparticules fonctionnalisées à différents taux de méthyle sont présentées dans la figure III.71.

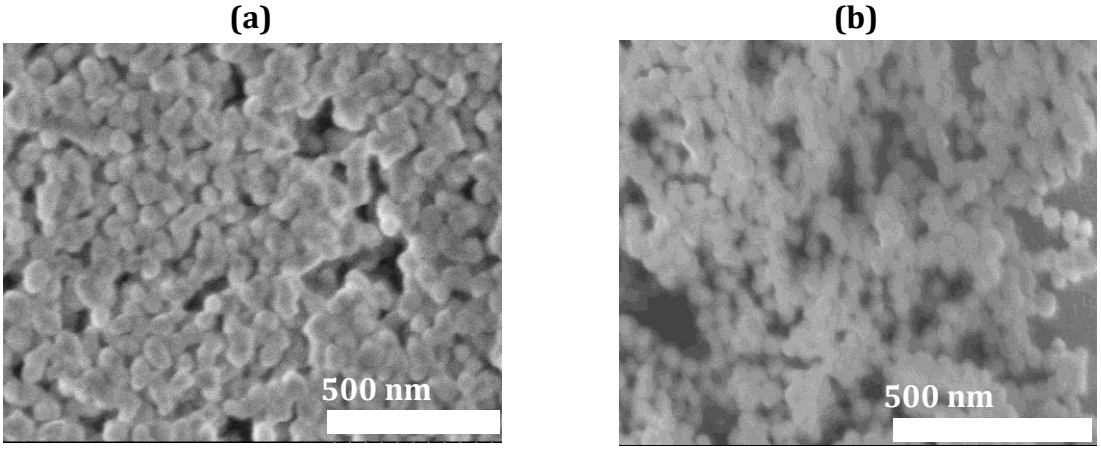

Figure III.71 : Caractérisation par MEB des nanoparticules de silice fonctionnalisées par co-condensation des groupements méthyle par remplacement de TEOS avec le MeTEOS avec des taux de (a) 5 % et (b) 20 %

D'après la figure III.71, l'ajout des groupements méthyle n'a pas influencé la formation des nanoparticules de silice puisqu'en analysant les deux clichés MEB des matériaux fonctionnalisés à 5 ou 20 % de MeTEOS, nous remarquons qu'ils sont assez semblables. En effet, le diamètre moyen des nanoparticules est compris entre 50 et 60 nm dans les différentes préparations réalisées (similairement aux nanoparticules non fonctionnalisées). Ensuite, les nanoparticules résultantes ont été caractérisées par adsorption d'azote. Les résultats de cette caractérisation sont présentés dans la figure III.72 et le tableau III.18 suivants.

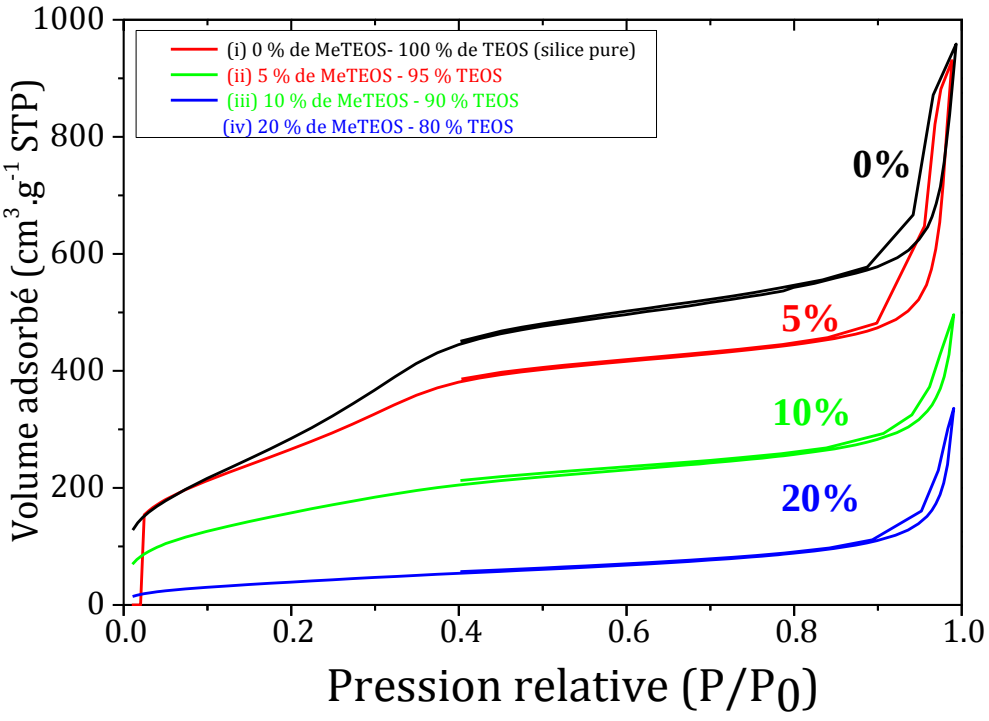

Figure III.72 : Isothermes d'adsorption d'azote des nanoparticules fonctionnalisées par co-condensation des groupements méthyle par remplacement de TEOS avec le MeTEOS avec des taux de substitution allant de 0 % à 20%

D'après la figure III.72, nous remarquons que les courbes de l'adsorption d'azote sont caractéristiques d'une silice mésoporeuse. De plus, nous constatons la diminution du volume d'azote adsorbé en fonction du pourcentage MeTEOS ajouté lors de la synthèse des nanoparticules.

Tableau III.18 : Valeurs de l'aire spécifique, volume poreux et diamètre des pores des nanoparticules fonctionnalisées par co-condensation des groupements méthyle par remplacement de TEOS avec le MeTEOS avec des taux de substitution allant de 0 % à 20 %

Echantillon	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Vp ($cm^3.g^{-1}$)	Dp (nm)
Nanoparticules non fonctionnalisées	1014	0.5	2.2
Nanoparticules avec 5%Me	812	0.5	2.3
Nanoparticules avec 10%Me	476	-	-
Nanoparticules avec 20%Me	112	-	-

Les résultats présents dans le tableau III.18 confirment cette diminution de l'aire spécifique. En effet, l'aire spécifique diminue fortement passant ainsi de 1014 $m^2.g^{-1}$ pour un matériau non fonctionnalisé à 112 $m^2.g^{-1}$ pour un matériau fonctionnalisé avec un remplacement de 20 % du précurseur initial (TEOS) par le MeTEOS. Lorsque le film est fonctionnalisé avec 5 % MeTEOS, l'aire spécifique est de 812 $m^2.g^{-1}$ et de 476 $m^2.g^{-1}$ pour un film composé de 10 % de MeTEOS. Nous remarquons néanmoins que le volume poreux et les diamètres des pores sont identiques et respectivement de 0.5 $cm^3.g^{-1}$ et de 2.2 nm pour les nanoparticules non fonctionnalisées et celles obtenues avec remplacement de 5% du TEOS avec le MeTEOS. Dans le cas des nanoparticules fonctionnalisées avec des taux de remplacement des TEOS avec MeTEOS supérieurs à 10 %, aucune mesure du volume poreux ou du diamètre des pores n'a pu être effectuée.

Nous avons également caractérisé ces nanoparticules par diffraction des rayons X aux petits angles (figure III.73). Nous remarquons une diminution de l'intensité du pic à $2\theta=1.7°$ en fonction de l'ajout des groupements méthyle dans la structure des nanoparticules de silice. Cette diminution peut représenter la perte de la proportion de pores disponibles dans la structure du film ce qui est cohérent avec les observations des aires spécifiques présentées précédemment.

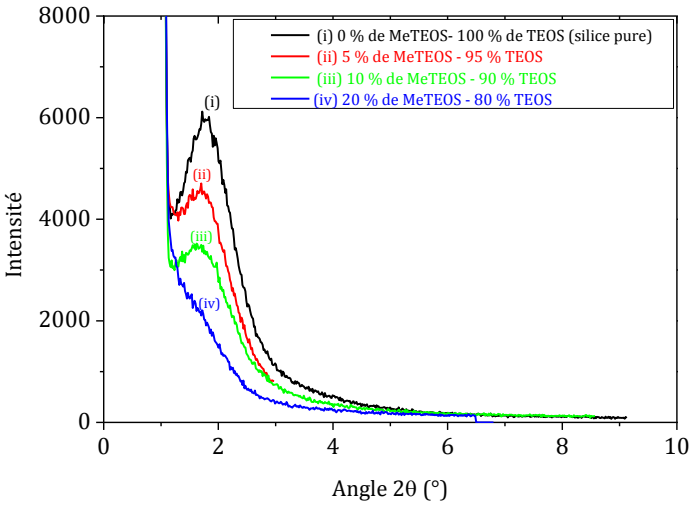

Figure III.73 : Caractérisation par DRX des nanoparticules fonctionnalisées par co-condensation de MeTEOS avec le TEOS avec différents taux de substitution des TEOS par des MeTEOS (0 % à 20 %)

- Résultats de l'évaluation des films SiO_2-Nano (3 dépôts) fonctionnalisés par co-condensation des groupements méthyle

Les films SiO_2-Nano modifiés par co-condensation de MeTEOS ont été évalués en les exposant à 20 ppm_v de toluène selon le protocole standard et en air sec (humidité ≈ 5 %).

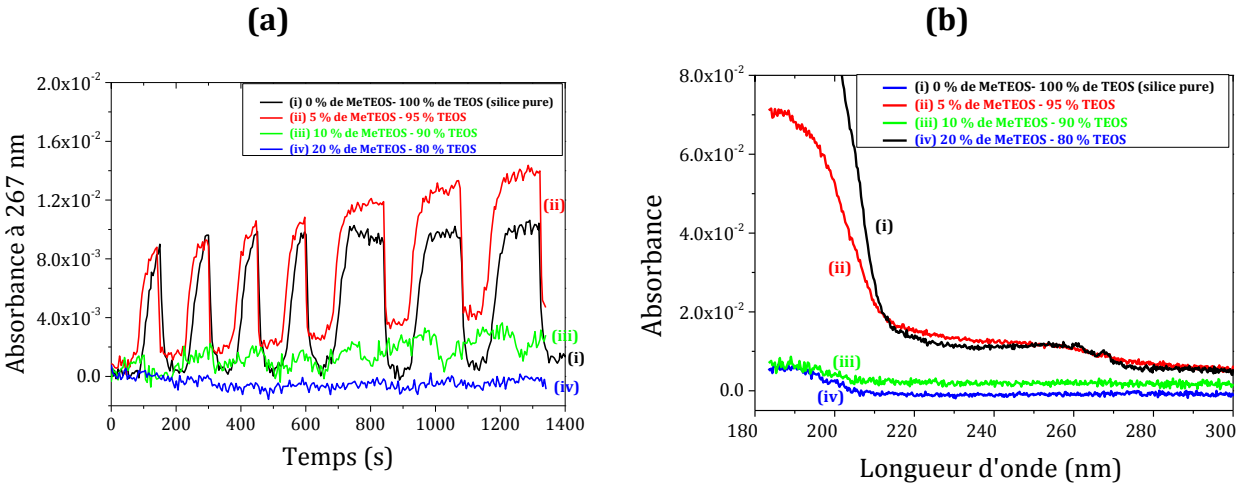

Figure III.74 : (a) Suivi de l'exposition à 20 ppm_v toluène à 267 nm en air sec et (b) spectres du toluène sur des films SiO_2-Nano (3 dépôts) modifiés par co-condensation de MeTEOS avec le TEOS avec différents taux de substitution du TEOS par le MeTEOS allant de 0 % à 20%

Nous remarquons que le signal d'absorption consécutif à l'adsorption du toluène diminue en fonction du pourcentage de méthyle rajouté au mélange réactionnel de départ (figure III.74(a)). Ce phénomène est accompagné par la perte en résolution du spectre UV de la substance adsorbée (figure III.74 (b)). En effet, lorsque nous analysons plus finement les courbes, nous constatons que le film 0 %Me et celui 5 %Me sont proches l'un de l'autre. La réponse de ces deux films est semblable à celle déjà obtenue dans les sections précédentes (cycle d'adsorption-désorption identifiable et absorbance à 267 nm qui atteint environ 1×10^{-2}). Ensuite, le film ayant 10 %Me présente un faible signal d'absorbance à 267 nm mais qui n'est pas exploitable. Le signal atteint 2×10^{-3} au maximum mais aucun cycle d'adsorption-désorption n'est discernable. Pour finir, le film ayant 20 %Me ne répond plus du tout à la présence du toluène en air sec. Cette observation est d'autant plus marquante sur la figure III.74 (b-iv) puisque les spectres du toluène sont de moins en moins discernables en fonction de la quantité de groupement méthyle présent. Seul le spectre obtenu sans groupements méthyle présente un spectre caractéristique du toluène. Le seul film modifié qui donne une intensité de signal d'absorption suffisante est le film contenant 5 % de MeTEOS. Par conséquent, ce film est testé en présence d'une humidité ambiante (50 %) afin de vérifier si cette fonctionnalisation permettrait de résoudre la problématique de l'humidité. Le résultat n'est pas concluant dans la mesure où, en présence d'humidité, aucun signal n'été détecté. Une méthylation partielle à un taux de 5 % n'est donc pas suffisante pour remédier à la problématique de l'adsorption concurrentielle des molécules d'eau au dépend de celle du toluène. Une fonctionnalisation avec un taux supérieur à 5 % diminue drastiquement l'aire spécifique rendant ainsi le capteur inefficace même en absence d'humidité ambiante. La stratégie de fonctionnalisation par co-condensation ne semble pas résoudre à la problématique de l'humidité.

Un autre mode de fonctionnalisation est donc envisagé : greffage de groupements méthyle sur la surface du matériau. Ce mode intervient sur les pores préexistants en fonctionnalisant le film SiO_2-Nano (3 dépôts). Il s'agit de la fonctionnalisation par post greffage. Ce mode de fonctionnalisation permettrait théoriquement de conserver la structure initiale des pores ainsi qu'une fonctionnalisation entière de la surface du matériau. Le mode opératoire ainsi que les résultats sont présentés dans la section suivante.

III.2.4.5.2. Fonctionnalisation par greffage des groupements méthyle

- Mode opératoire

Un film SiO_2-Nano (3 dépôts) a été fonctionnalisé en utilisant l'hexaméthyldisilazane (HMDS) selon le mode opératoire décrit par Tasaltin et al. [159]. Ce mode de fonctionnalisation consiste à exposer le matériau aux vapeurs du HMDS pendant quelques heures. Le schéma (figure III.75) présente le principe de fonctionnalisation des surfaces hydroxylées avec le HMDS selon le mécanisme de substitution nucléophile de type SN_2 [117]. L'exposition aux vapeurs de HMDS a été faite à 100 °C pendant 12 heures.

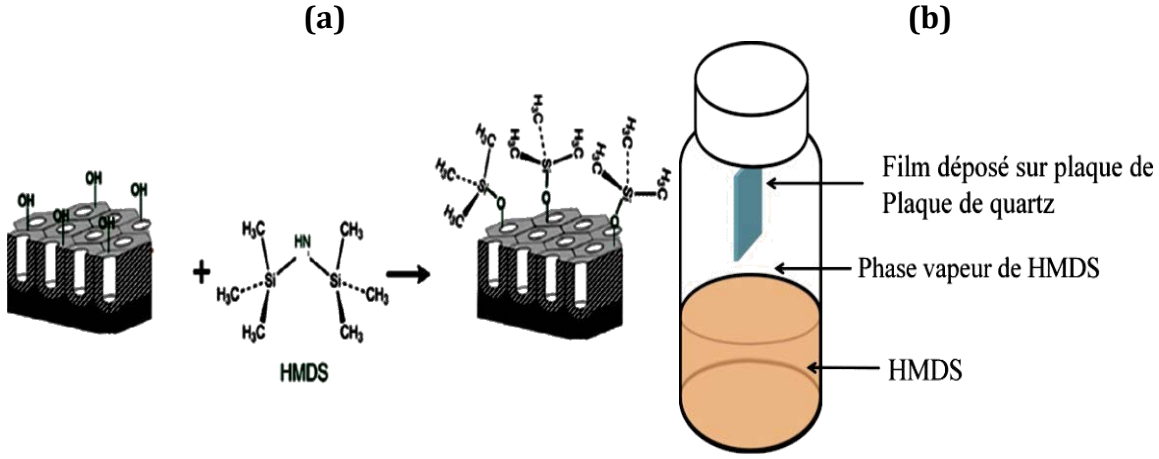

Figure III.75 : (a) Le principe de la fonctionnalisation des surfaces hydroxylées avec le HMDS [117] **ainsi que (b) le montage expérimental utilisé lors de la fonctionnalisation de la surface du film SiO_2-Nano (3 dépôts)**

- Résultats de l'évaluation des films SiO_2-Nano (3 dépôts) fonctionnalisés par greffage de groupements méthyle

La possibilité de détecter 20 ppm_v de toluène avec le film SiO_2-Nano (3 dépôts) a été évaluée avant et après la fonctionnalisation dans les mêmes conditions expérimentales utilisées lors des essais précédents. A savoir en air sec et en utilisant le protocole standard d'exposition. La figure III.76 représente les résultats de détection de 20 ppm_v de toluène en air sec avant et après la fonctionnalisation. Nous remarquons sur les courbes de la figure III.76 une disparition du signal mesuré après la fonctionnalisation (courbe ii) par greffage de groupements méthyle en phase gazeuse.

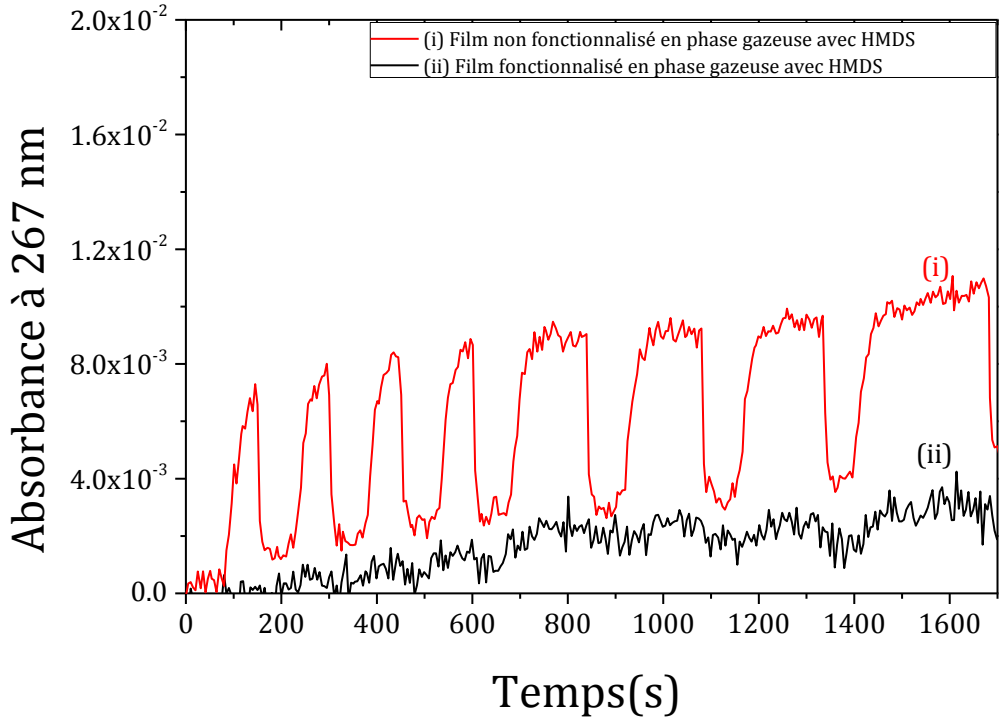

Figure III.76 : Détection de 20 ppm$_v$ de toluène avec le matériau poreux avant (i) et après (ii) sa fonctionnalisation par greffage de groupements méthyle (absorbance suivie est 267 nm)

Par conséquent, la fonctionnalisation par greffage de groupements méthyle ne semble pas résoudre la problématique de l'humidité. Les résultats obtenus avec ce type de fonctionnalisation peuvent être expliqués de deux façons différentes. La première est que le greffage obstrue les pores de la silice et donc la surface disponible pour l'adsorption du toluène diminue comme dans le cas de la fonctionnalisation par co-condensation. La seconde hypothèse est que les groupements méthyle modifient les mécanismes de l'adsorption du toluène dans la gamme de P/P_0 étudiée.

Les deux modes de fonctionnalisation de la surface par des groupements hydrophobes utilisées dans ce travail s'avèrent donc inefficaces pour s'affranchir de l'interférence de l'eau dans la gamme de P/P_0 étudiée.

III.2.5. Conclusions des matériaux par assemblage de nanoparticules

Cette partie a présenté la synthèse de couches minces de nanoparticules mésoporeuses par le procédé Stöber et leur assemblage par trempage-retrait sur un

substrat de quartz. Le matériau résultant de cette approche est doté d'une grande aire spécifique (environ 1000 $m^2.g^{-1}$) ainsi qu'une bi-porosité inter et intra-nanoparticules facilitant ainsi l'adsorption rapide et la désorption complète des polluants. De plus l'épaisseur de ces films peut être contrôlée. De plus, nous avons démontré la possibilité de détecter les BTX avec ces films en présence d'un interférent apolaire probable sur le lieu du travail (le cyclohexane).

Néanmoins, en présence de quelques interférents organiques polaires (l'éthanol, l'acétone, la butanone) l'absorbance mesurée lors de la détection du toluène est impactée de façon significative. De plus, nous avons observé la disparition du signal d'absorption du toluène en présence d'humidité ambiante (H_R=40-50%). Une approche de fonctionnalisation de la surface avec des groupements hydrophobes n'a pas permis de s'affranchir de la problématique de l'interférence de l'eau lors de l'adsorption du toluène. L'influence de l'humidité sur la détection peut être expliquée par deux phénomènes : une adsorption concurrentielle des molécules d'eau sur les sites d'adsorption par rapport à ceux des BTX ou la condensation capillaire des molécules d'eau dans les pores bloquant ainsi l'accès aux BTX à la surface du matériau.

Une autre limitation observée avec les films SiO_2-Nano est la grande variabilité de la réponse lors de la détection des BTX avec de plusieurs films issus de plusieurs synthèses différentes. Cette variabilité peut être expliquée par la complexité de la synthèse qui fait intervenir plusieurs étapes (synthèse, extractions en deux étapes du surfactant, lavage du matériau et re-dispersion dans l'éthanol. Puis dépôts en multi-étapes des nanoparticules sur la plaque de quartz). Une erreur peut être introduite à chaque étape du procédé rajoutant ainsi de la variabilité aux matériaux finaux et donc une variabilité du signal détecté lors de l'adsorption du polluant.

Dans le but d'améliorer la maitrise du procédé de synthèse et donc d'améliorer la reproductibilité des mesures, la dernière stratégie envisagée est la synthèse de films fins continus de silice mésoporeuse.

III.3. Films fins continus de silice mésoporeuse

Dans les parties précédentes, deux types différents de matériaux ont été présentés. Tout d'abord, les monolithes développés ne fournissent pas de résultats satisfaisants car ils ne se régénèrent pas lors de la phase de purge. Ensuite, les films obtenus par assemblage de nanoparticules ont été évalués. Ces derniers se régénèrent correctement mais ont une reproductibilité non satisfaisante. Ceci peut être interprété par la complexité de la synthèse et du dépôt des films SiO_2-Nano.

C'est pourquoi, la synthèse de films fins siliciques et continus a été réalisée. Ces films offrent les avantages de la faible épaisseur ainsi qu'un procédé relativement simple (moins d'étapes que les films de particules). Nous proposons donc dans cette partie de présenter les synthèses ainsi que les résultats obtenus lors de la détection des BTX avec ces films. La première partie de la discussion concerne les films fins continus préparés avec le tensioactif Pluronic F127 (SiO_2-F127) et la seconde traite des films fins continus obtenus en présence de CTAB (SiO_2-CTAB). Le choix de ces deux agents porogènes permet d'avoir accès à des matériaux présentant des tailles de pores différentes, susceptibles d'influencer la réponse du capteur. En effet, la condensation capillaire des molécules d'eau intervient à 40 % d'humidité relative, dans les pores des films préparés avec le CTAB et à 60 % d'humidité relative, ou plus (en fonction de la taille des pores), pour les films mésoporeux obtenus avec le F127 [160].

III.3.1. Etude des films fins continus SiO_2-F127

III.3.1.1. Synthèse et caractérisations des films SiO_2-F127

Les films sont fins et continus avec une porosité régulière sont créés par ajout d'un surfactant de type Pluronic F127 (copolymère tri-block). Ils sont synthétisés selon le mode opératoire décrit par Krohm et al. [161]. Un sol avec la composition molaire TEOS:F127:EtOH:H_2O:HCl (1:0.005:24 :5.2:0.28) est préparé et laissé sous agitation à température ambiante pendant 24h. Le dépôt est effectué en maintenant l'hygrométrie entre 40 et 50 % avec une vitesse de retrait de l'ordre de 2 $mm.s^{-1}$. Le film est stabilisé thermiquement à 60 °C puis à 130 °C. L'élimination de l'agent porogène s'effectue par

calcination à 450 °C pendant 4 heures. Les films sont stockés dans un dessiccateur avant leur utilisation. La caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) du film SiO_2-F127 (figure III.77) a révélé la présence des pores de 10 nm de diamètre en moyenne. La taille de ces pores est donc 5 fois supérieure à celle des films SiO_2-Nano.

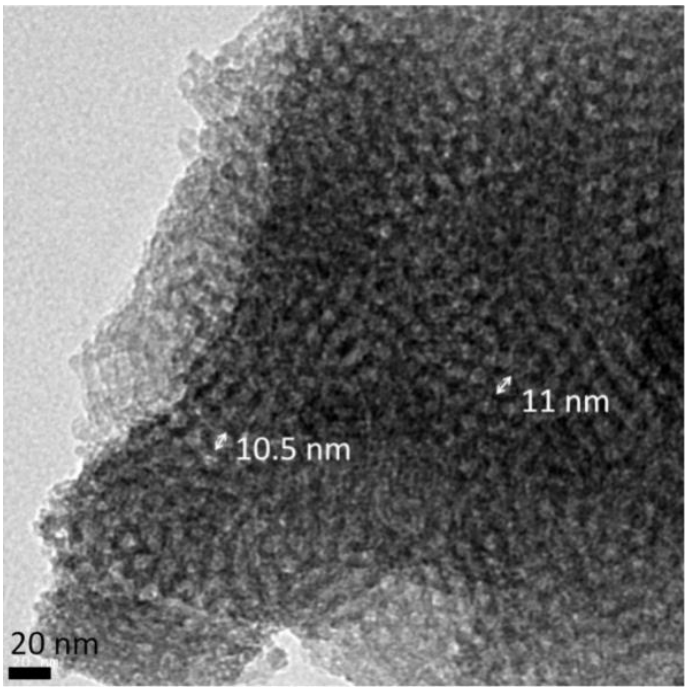

Figure III.77 : Caractérisation par MET du film mésoporeux SiO_2-F127

La mesure de la transmittance du film déposé sur une plaque de quartz est effectuée par différence entre la cellule de mesure vide et la cellule de mesure contenant la plaque de quartz recouverte du film SiO_2-F127. Nous constatons sur la figure III.78 que les transmittances de chaque film pour l'ensemble des longueurs d'ondes testées sont très élevées et relativement constantes (entre 85 et 95 %). De plus, lorsque nous nous intéressons à la longueur utilisée dans le cas de la détection du toluène (267 nm), la transmittance moyenne pour l'ensemble des films est de 91 % avec un écart entre de 2 %. Ceci peut être expliqué par la faible quantité de matière présente sur la plaque de quartz (l'épaisseur des films est comprise entre 150 et 250 nm selon la littérature [161]).

Par conséquent, les films SiO_2-F127, sont très transparents et remplissent un des critères requis pour le matériau adsorbant final. La grande transmittance de ce matériau rend l'utilisation d'une lampe miniature (la lampe mini-DT-2GS présentée dans le chapitre II) possible.

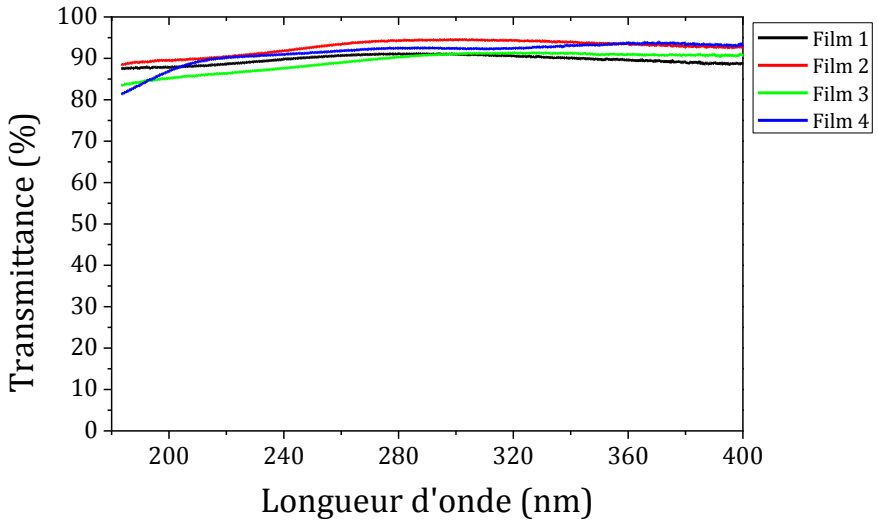

Figure III.78 : Mesure de la transmittance de 4 films SiO_2-F127 issus de 4 synthèses différentes

III.3.1.2. Reproductibilité des films SiO_2-F127

Avant de s'intéresser à la reproductibilité du film SiO_2-F127, il faut s'assurer que celui-ci réponde correctement à une exposition au BTX. Pour ce faire, nous évaluons ce film en l'exposant à 20 ppm_v de toluène en air sec (humidité relative de l'ordre de 5 %). La figure III.79 présente le résultat d'exposition de ce film au toluène. La figure III.79 (b) représente un spectre obtenu relatif à l'adsorption du toluène sur le film.

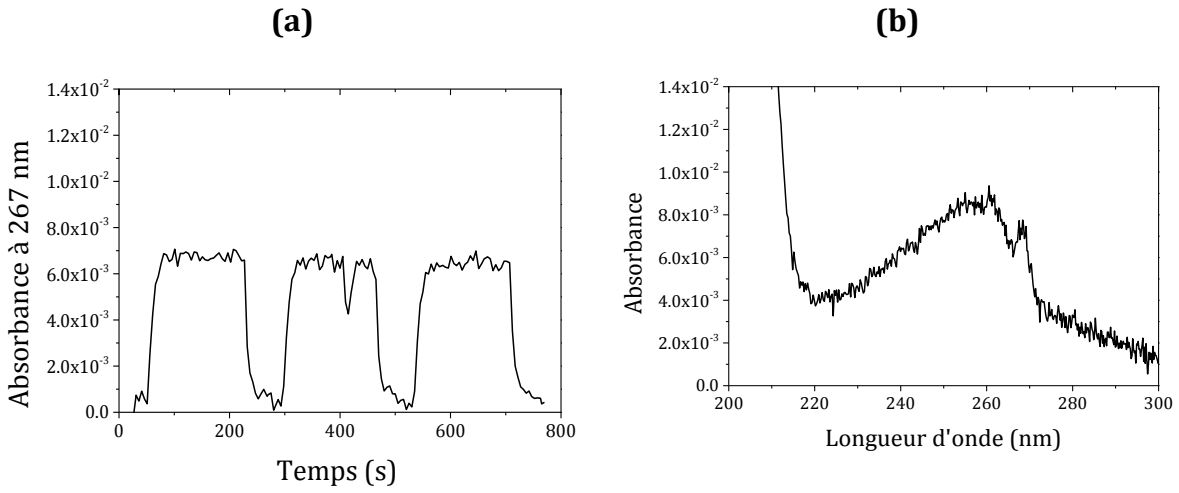

Figure III.79 : (a) Cycles d'exposition à 20 ppm_v de toluène avec un film SiO_2-F127 sous air sec - (b) spectre d'absorption mesuré en présence de 20 ppm_v de toluène avec un film SiO_2-F127 (%H_R=5 %)

Nous pouvons remarquer, sur la figure III.79, que la régénération du matériau est complète après la phase de purge. Ce résultat peut s'expliquer par la faible épaisseur du film ainsi que par la taille des pores relativement élevée ce qui facilite le transport et l'adsorption du toluène lors de la phase d'exposition et sa désorption lors de la purge. De plus, lors des trois phases d'expositions successives, la valeur de l'absorbance est constante, de l'ordre de 7×10^{-3} à 267 nm. Nous pouvons remarquer également la bonne résolution du spectre du toluène détecté avec ces films ainsi que le bon rapport signal/bruit.

Après avoir validé l'adsorption du toluène sur le film synthétisé, nous pouvons évaluer la reproductibilité de ce type de film. Il faut rappeler que la synthèse de SiO_2-F127 est relativement longue puisqu'il faut 5 jours pour obtenir les films. Néanmoins, et contrairement au procédé de fabrication des films SiO_2-Nano, le nombre d'étapes est réduit et les conditions opératoires de la synthèse et du dépôt sont plus facilement maîtrisables. Le contrôle des conditions opératoires lors de la synthèse des matériaux devrait, théoriquement, leur conférer une homogénéité de structure et donc une meilleure reproductibilité des mesures d'absorption en présence des BTX entre les différents films synthétisés. Afin de valider cette hypothèse, des essais ont été réalisés sur 5 films SiO_2-F127 différents. Ces tests ont été réalisés en air sec et sous une atmosphère comprenant 20 ppm_v de toluène. La figure III.80 présente la valeur moyenne de

l'absorbance à 267 nm pour les 5 films testés. Ces films présentent des réponses comparables. La reproductibilité entre les films est satisfaisante puisqu'en moyenne le signal d'absorption est de l'ordre de 7.3×10^{-3} avec une dispersion entre les films de l'ordre du 11 %.

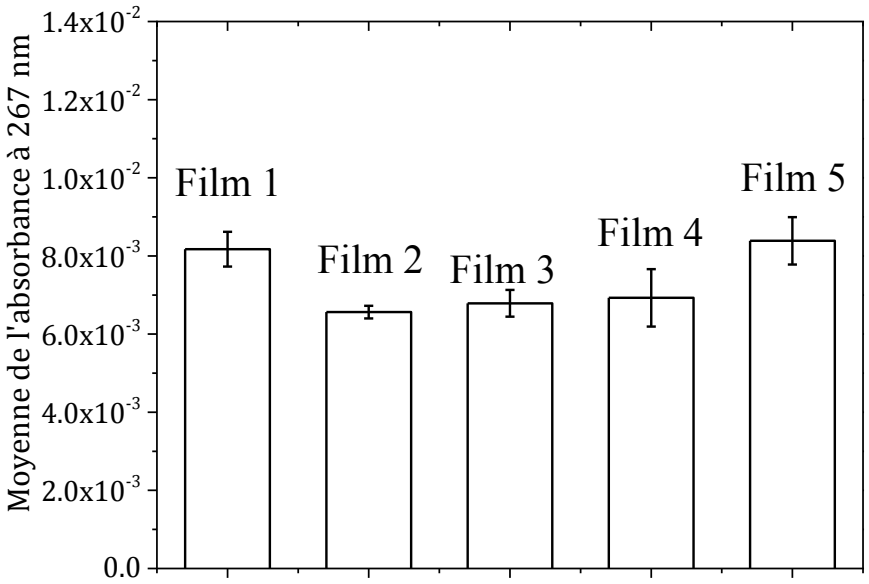

Figure III.80 : Evaluation de la reproductibilité des films SiO_2-F127 issus de sol différents : absorbances moyennes à 267 nm lors de la phase l'exposition des différents films à 20 ppm_v de toluène en air sec

Ces résultats montrent que la reproductibilité du signal d'absorption est meilleure quand on considère les films SiO_2-F127 au lieu des films de nanoparticules. La simplification du procédé de fabrication et une plus grande maîtrise du dépôt des films en est certainement la raison.

Nous rappelons que la synthèse de ces films a permis d'obtenir des pores de diamètre 5 fois supérieurs à ceux des films SiO_2-Nano puisqu'ils atteignent 10 nm au lieu de 2.2 nm. Cette augmentation de la taille des pores a été initialement effectuée pour évaluer le rôle éventuel du phénomène de condensation capillaire des molécules d'eau et donc potentiellement de limiter l'interférence de l'humidité sur les mesures réalisées. La section suivante traitera de l'effet de l'humidité sur ce nouveau type de film.

III.3.1.3. Effet de l'humidité sur l'absorbance mesurée avec un film SiO_2-F127

Après avoir validé la capacité du film SiO_2-F127 à adsorber le toluène en air sec, il est évalué sous une atmosphère à humidité ambiante (≈ 50 %). Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus lors du test en air sec (figure III.81). Comme nous pouvons le remarquer sur les figures III.81 (a) et (b), l'humidité empêche la détection du toluène avec les films SiO_2-F127. Dans le cas de l'air sec, l'absorbance est d'environ 6.5×10^{-3} à 267 nm alors qu'en présence d'humidité à H_r=50 %, la valeur d'absorbance à 267 nm est quasi nulle. Le spectre du toluène détecté avec le film SiO_2-F127 en air sec est visible alors qu'il ne l'est pas en présence d'humidité ambiante est de l'ordre de 50 %.

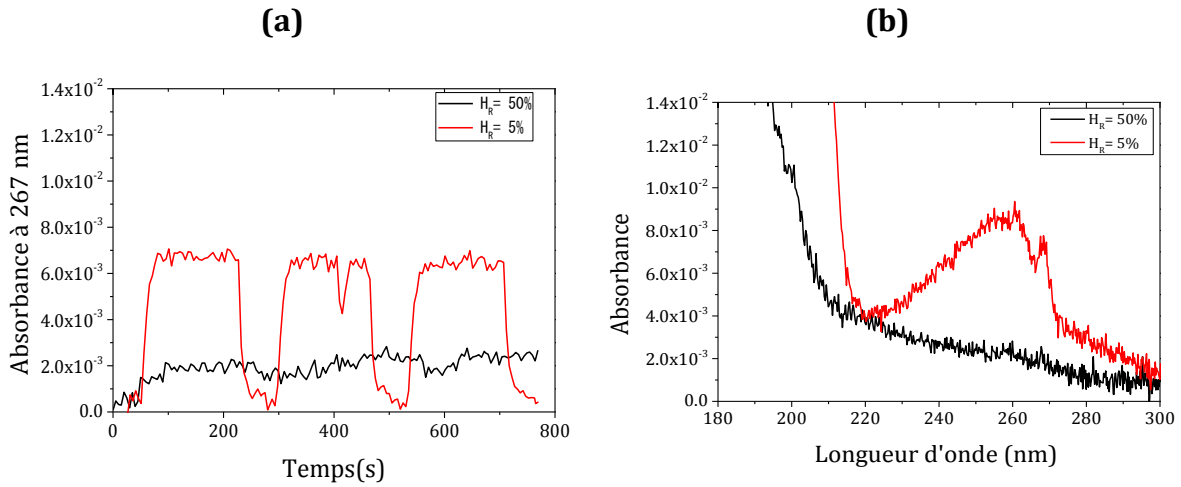

Figure III.81 : (a) Comparaison de la réponse à 20 ppm_v de toluène mesurée à la longueur d'onde 267 nm avec un film SiO_2-F127 en air sec et en présence d'humidité ambiante - (b) spectre d'absorption mesurés en présence de 20 ppm_v de toluène en air sec puis en présence d'humidité ambiante

Par conséquent, l'augmentation de la taille des pores n'a pas d'impact sur l'effet de l'humidité. L'hypothèse selon laquelle la perte de détection du toluène serait due à un phénomène de condensation capillaire des molécules n'est pas vérifiée. L'hypothèse la plus vraisemblable est que l'eau a une affinité plus forte avec la surface de la silice que les molécules des BTX. Ceci empêche l'adsorption des BTX sur la surface de la silice qui est saturée avec les molécules d'eau. Dans le but de limiter l'adsorption de l'eau sur la silice,

la fonctionnalisation avec des groupements hydrophobes a aussi été essayée sur ce matériau. Cette fonctionnalisation a pour objectif de conférer au matériau un caractère hydrophobe qui permettrait de limiter l'effet de l'humidité ambiante sur les mesures.

III.3.1.4. Fonctionnalisation des films SiO_2-F127 par des groupements hydrophobes

Le film est fonctionnalisé par le procédé de greffage du HMDS sur la surface. Le film résultant est exposé à 20 ppm_v de toluène en absence d'humidité afin d'étudier l'impact de la fonctionnalisation sur l'adsorption du toluène. Le résultat est présenté dans la figure III.82 suivante.

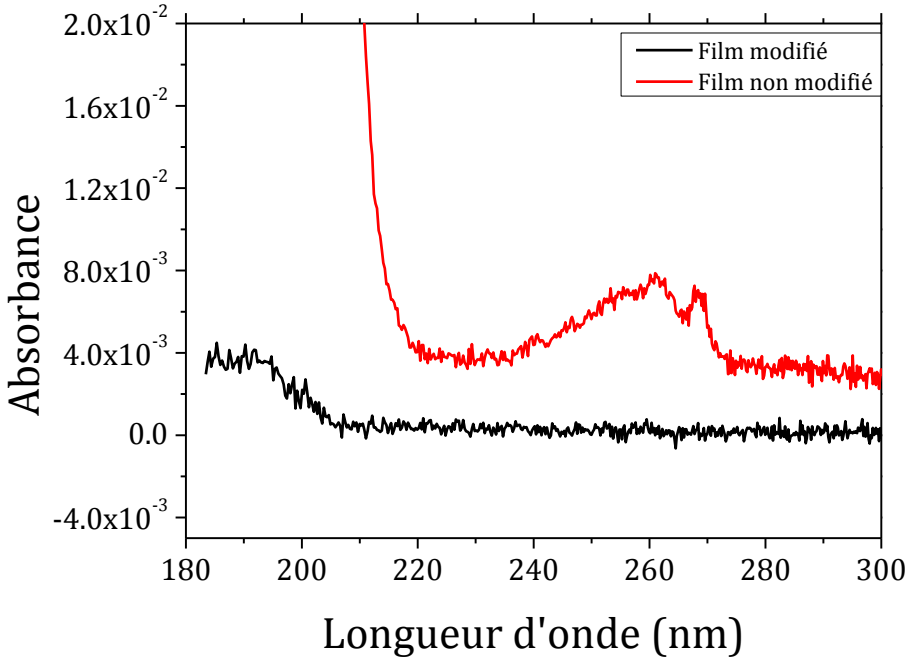

Figure III.82 : Effet du greffage des groupements méthyle sur la surface du film SiO_2-F127 sur la réponse du capteur à 20 ppm_v de toluène en air sec

Nous observons la disparition du signal de détection du toluène même en absence d'humidité. La fonctionnalisation perturbe l'adsorption du toluène quelle que soit la mise en forme de la silice. Après les essais de fonctionnalisation sur le matériau SiO_2-Nano (voir

section III.2.4.5) et le matériau SiO_2-F127, il est clair que cette approche n'est pas une solution au problème posé par l'humidité.

Le principal avantage des films SiO_2-F127 par rapport aux films SiO_2-Nano est leur reproductibilité de mesure. Néanmoins avant de pouvoir valider définitivement l'utilisation de ce matériau, il faut pouvoir tester sa stabilité dans le temps. C'est pourquoi, une étude de la stabilité de ce matériau dans le temps est effectuée et présentée dans la section suivante.

III.3.1.5. Etude de la stabilité des films SiO_2-F127 dans le temps

La stabilité temporelle de la détection du toluène avec les films SiO_2-F127est étudiée. La réponse en absorbance suite à une exposition à 20 ppm_v de toluène a été mesurée avec le film SiO_2-F127 sous air sec le jour même de sa préparation. Le matériau est ensuite conservé pendant une trentaine de jours dans un environnement inerte et propre : un dessiccateur maintenu à une humidité faible et stable. Une seconde mesure est alors effectuée (toujours avec une concentration en toluène de 20 ppm_v sous air sec) trente jours plus tard. Le résultat de cette comparaison est présenté dans la figure III.83.

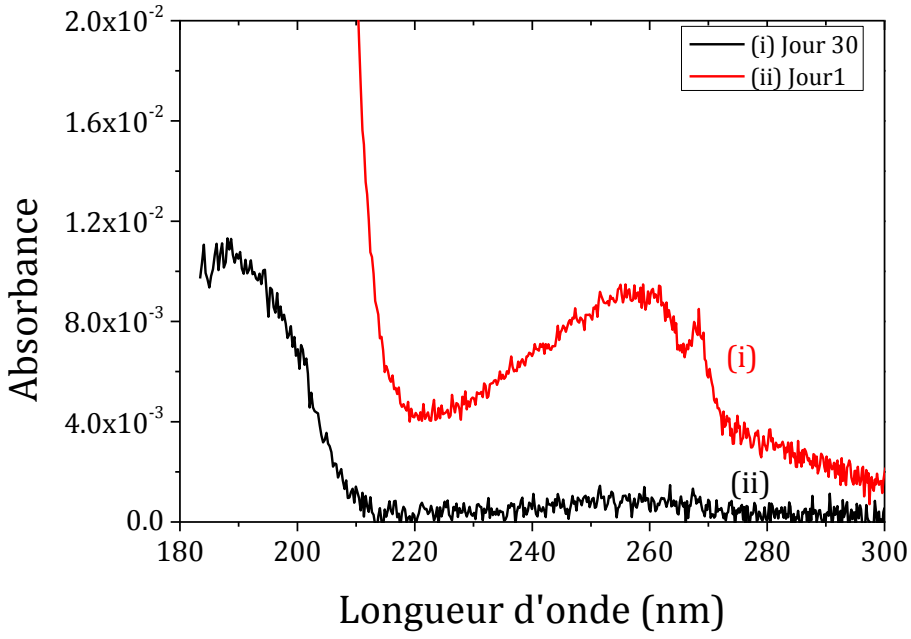

Figure III.83 : Comparaison des spectres du toluène enregistrés lors de la phase de l'exposition avec un film SiO_2-F127 (20ppm_v de toluène sous air sec) entre le (i) jour de la préparation et (ii) un mois plus tard

L'absorbance mesurée le premier jour est de l'ordre de 8×10^{-3} à 267 nm alors que la mesure effectuée trente jours plus tard fournit une absorbance noyée dans le bruit de fond et d'une intensité inférieure à 1×10^{-3} à 267 nm.

III.3.1.6. Résumé des résultats obtenus pour le film SiO2-F127

Dans cette partie, les films SiO_2-F127 ont été étudiés et plusieurs conclusions peuvent en ressortir. Tout d'abord, la synthèse de ces films est relativement longue (environ 5 jours) mais son procédé est plus maîtrisable que celui de la synthèse des films SiO_2-Nano. Dans un second temps, la reproductibilité des mesures a été évaluée. Dans ce cadre, l'absorbance de 5 films SiO_2-F127 différents a été évaluée sous 20 ppm_v de toluène en présence d'air sec (humidité relative de 5 %). Les résultats sont plus reproductibles qu'avec les films SiO_2-Nano puisque la dispersion des mesures n'est que de 11 % pour ces films au lieu d'environ 35 % pour les films SiO_2-Nano (3 dépôts). Néanmoins, il a été constaté que l'absorbance obtenue avec les films SiO_2-F127 (environ 7×10^{-3}) est légèrement plus faible qu'avec les films SiO_2-Nano (10×10^{-3}).

Ensuite, un test à humidité ambiante a été réalisé afin de voir si l'augmentation de la taille des pores du matériau par rapport à ceux des films par assemblage de nanoparticules (10 nm en comparaison à 2.2 nm) avait un impact sur la mesure. Tout comme avec les films SiO_2-Nano (3 dépôts) l'humidité impacte significativement la mesure. Une fonctionnalisation de la surface du matériau avec des groupements méthyle a été mise en œuvre afin d'éviter l'effet de l'eau sur l'adsorption du toluène. Tout comme avec les films SiO_2-Nano, ce traitement conduit à perte totale du signal d'absorption mesuré en présence du toluène.

Pour finir, la stabilité des films SiO_2-F127 dans le temps a été étudiée afin de voir si ceux-ci sont envisageables pour une utilisation dans un analyseur de terrain. Le résultat obtenu avec le matériau utilisé 30 jours après sa synthèse (conservé dans un dessiccateur) montre qu'il s'est dégradé. La section suivante de ce chapitre présente alors les résultats obtenus avec les films synthétisés en utilisant le surfactant bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) dans le but d'obtenir des films plus stable pour l'application capteur.

III.3.2. Etude des films fins continus SiO_2-CTAB

Le film SiO_2-CTAB est un film continu de silice mésoporeuse. La création de la porosité dans ce film s'effectue par ajout d'un surfactant cationique (CTAB). L'étude faite sur ce film suit la même démarche que celle du film SiO_2-F127. Tout d'abord, la caractérisation du matériau est réalisée. Puis une évaluation de la reproductibilité du signal est étudiée. Ensuite, l'impact de l'humidité est évalué. Pour finir, des tests de stabilité mécanique au cours du temps sont effectués et présentés.

III.3.2.1. Synthèse et caractérisations des films SiO_2-CTAB

Le mode opératoire pour la synthèse de ces films est inspiré des travaux d'Etienne et al. [162]. Un sol ayant la composition molaire suivante : TEOS:CTAB:EtOH:H_2O:HCl (1 : 0.14 : 20 : 5 : 0.004) est initialement préparé. Il est laissé sous agitation pendant 4 jours. Ensuite, le film est déposé par trempage-retrait sur la plaque de quartz tout en maintenant l'humidité à 50 % et avec une vitesse de retrait de la plaque de 2 $mm.s^{-1}$. Les films sont stabilisés thermiquement à 130 °C pendant deux jours. L'élimination du surfactant s'effectue par calcination à 450 °C. A la suite de cette synthèse, les films SiO_2-CTAB sont caractérisés par MET. Nous pouvons observer (figure III.84) les pores introduits par l'ajout du CTAB lors de la synthèse. Le diamètre moyen des pores évalué par MET est de 2 nm.

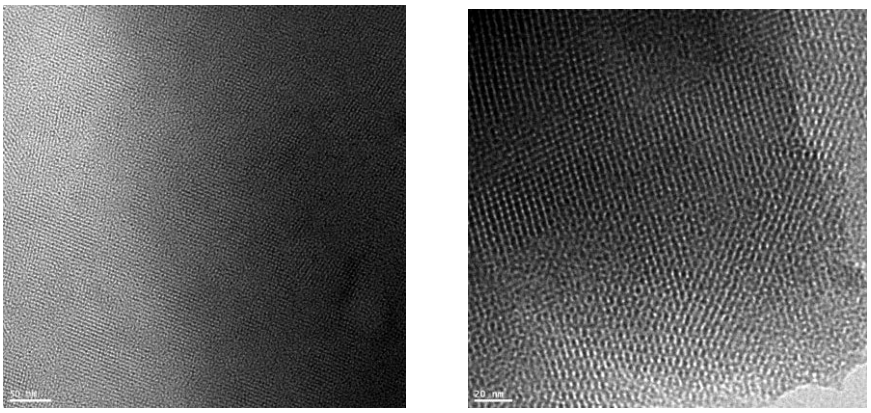

Figure III.84 : Caractérisation par microscopie électronique à transmission du film SiO2-CTAB

Une caractérisation par diffraction électronique a également été effectuée afin d'analyser la répartition du motif (figure III.85). D'après ce cliché, une répétition du motif (pores) sur le film avec une distance entre ces différents motifs de l'ordre de 2.2 nm est observée. En résumé, les pores ont une taille moyenne de 2 nm (caractérisation MET) et sont espacés de 2.2 nm environ. Le film synthétisé est donc homogène.

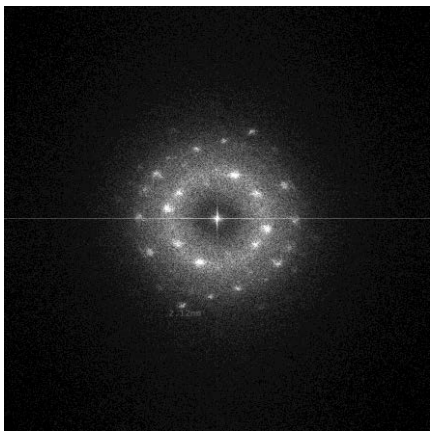

Figure III.85 : Cliché de diffraction électronique par illumination parallèle du film SiO_2-CTAB

Nous avons procédé à une étude de la transmittance optique de ce dernier. La figure III.86 résume le résultat obtenu de la transmittance du film SiO_2-CTAB et la compare à celle des films SiO_2-F127 et SiO_2-Nano (présentés précédemment) ainsi qu'à une plaque de quartz nue.

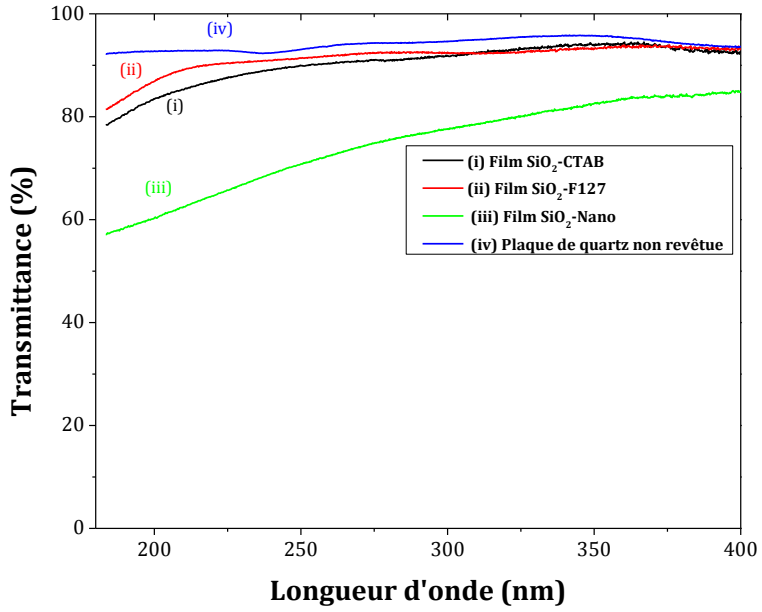

Figure III.86 : Comparaison des profils des transmittances des films (i) SiO_2-CTAB, (ii) SiO_2-F127, (iii) SiO2-Nano (3 dépôts) et (iv) d'une plaque de quartz non revêtue

La transmittance du film SiO_2-CTAB est comparable à celle de SiO_2-F127. Ces deux transmittances sont quasi-identiques à celle de la plaque de quartz seule. De plus elles sont nettement supérieures à celle du film SiO_2-Nano (3 dépôts). Avec des films fins continus, nous observons une transmittance de l'ordre de 90 % à 267 nm et de 70 % dans le cas d'un film SiO_2-Nano (3 dépôts). La différence de transmittance est très probablement due à l'épaisseur du matériau. Les films SiO_2-Nano (3 dépôts) ont une épaisseur de 1.8 µm alors que les films fins continus n'ont que de 150 à 250 nm d'épaisseur.

III.3.2.2. Reproductibilité des films SiO_2-CTAB

Avant l'analyse de la reproductibilité, nous évaluons la réponse du capteur en présence de 20 ppm_v de toluène sous air sec. La figure III.87 présente le résultat de cet essai. Similairement aux films SiO_2-Nano et SiO_2-F127, une adsorption rapide et réversible est observée avec le film SiO_2-CTAB. Cette rapidité de l'adsorption ou de la désorption est attribuée à la faible épaisseur du film SiO_2-CTAB ainsi qu'à sa porosité élevée.

L'absorbance du toluène à 267 nm est de l'ordre de 3×10^{-3} . Cette valeur est plus faible que celle obtenue pour le film SiO_2-F127 (7×10^{-3}) et aussi que celle obtenue dans le cas du film SiO_2-Nano (10^{-2}). Ce résultat peut être corrélé avec l'épaisseur du matériau et sa taille des pores. En effet, les films fins continus sont moins épais que le film SiO_2-Nano (3 dépôts), d'où une intensité de signal plus faible due à une moindre quantité de toluène adsorbée sur ces films.

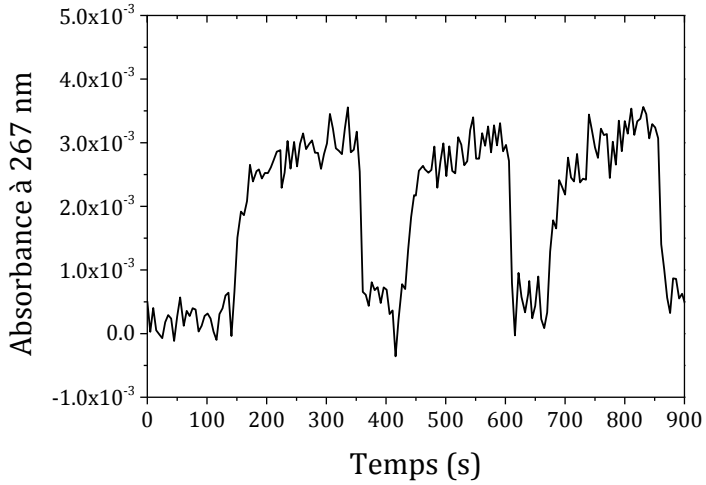

Figure III.87 : Variations de l'absorbance suite à trois expositions successives à 20 ppm_v de toluène à 267 nm avec un film SiO_2-CTAB

Après avoir vérifié que le film SiO_2-CTAB répond convenablement lorsqu'il est exposé à 20 ppm_v de toluène en air sec, nous évaluons la reproductibilité de ce type film sous les mêmes conditions opératoires. Les essais de reproductibilité ont été réalisés avec 4 films SiO_2-CTAB issus de quatre sols différents. La figure III.88 montre les résultats des 4 essais de reproductibilités.

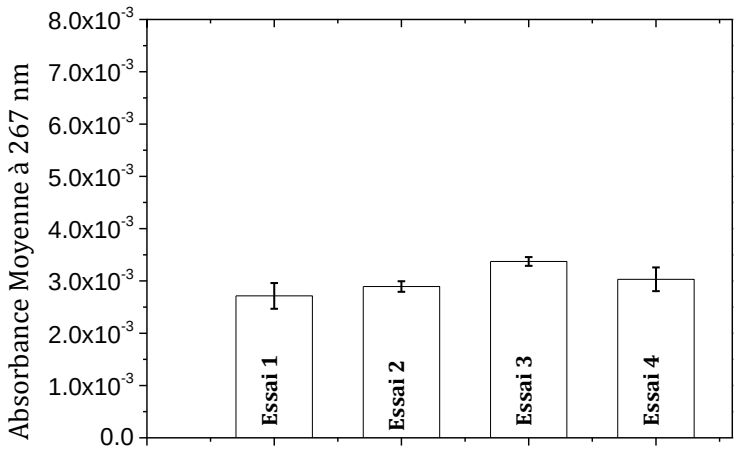

Figure III.88 : Test de reproductibilité effectué avec 4 films SiO_2-CTAB : absorbances à λ=267 nm, 20 ppm_v de toluène détecté en air sec

L'absorbance est semblable pour les 4 films testés. Les valeurs obtenues sont respectivement de 2.7 ; 2.9 ; 3.4 ; 3.0×10^{-3}. La valeur moyenne est d'environ $3.0 \times 10^{-3} \pm 0.2 \times 10^{-3}$ et un écart-type relatif de l'ordre de 9.8 %. Par conséquent, nous pouvons affirmer que la mesure avec ces films est reproductible.

III.3.2.3. Effet de l'humidité sur l'absorbance mesurée avec un film SiO2-CTAB

La mesure en présence d'une humidité ambiante de 50 % est effectuée. En effet, dans la section précédente, nous avons validé la capacité du film SiO_2-CTAB à adsorber le toluène sous une atmosphère contenant environ 5 % d'humidité. Un test sous une atmosphère à humidité ambiante initiale (≈40 %) est donc réalisé. Les signaux d'absorption observés pendant les cycles d'exposition au toluène en air humide sont comparés à ceux obtenus lors des cycles en air sec (figure III.89). Nous constatons que l'impact de l'humidité est la même que dans le cas des films SiO_2-Nano (3dépôts) ou SiO_2-F127. En effet, nous remarquons très nettement que la présence de l'humidité diminue le signal. Dans le cas de l'air sec, la ligne de base du signal est de 0 et l'absorbance pendant un cycle d'exposition est de 3.2×10^{-3} alors que dans le cas de l'air à humidité ambiante, la ligne de base est identique et le niveau de l'absorbance est inférieure à 1×10^{-3}. Sur la figure III.89 (b) le constat est le même puisque dans le spectre d'absorption pendant un cycle d'exposition montre nettement dans le cas de l'air sec un pic identifiable à 267 nm

alors que dans le cas d'un air à humidité ambiante le signal est difficilement discernable. Aucun test de modification chimique de la surface n'a été réalisé.

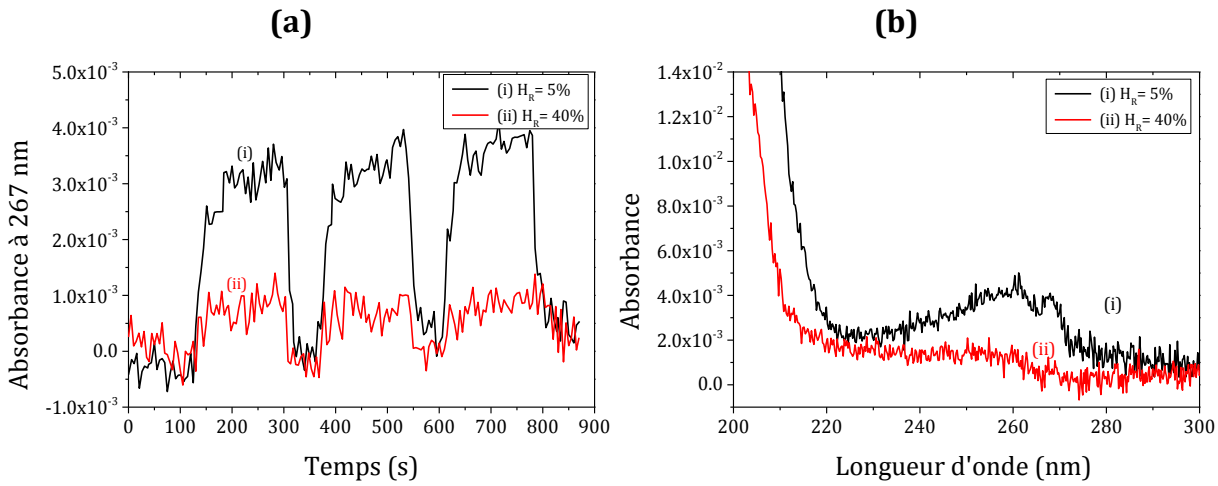

Figure III.89 : Détection de 20 ppm$_v$ de toluène avec un film SiO_2-CTAB (a) Cycles d'adsorption-désorption (b) Spectres d'absorption mesurés en présence de 20 ppm$_v$ de toluène durant une phase d'exposition en (i) air sec et (ii) en humidité ambiante

III.3.2.4. Etude de la stabilité dans le temps de la réponse du capteur muni des films SiO_2-CTAB

Une évaluation de la détection du toluène avec le matériau immédiatement après sa synthèse a été effectuée, puis celui-ci a été conservé dans un dessiccateur pour être de nouveau testé à différentes dates. Au total, 5 essais de détection de 20 ppm$_v$ de toluène ont été effectués, au jour 1, 2, 7, 15 et finalement au jour 45. La réponse en UV suite à l'exposition à 20 ppm$_v$ de toluène sous air sec est présentée dans la figure III.90.

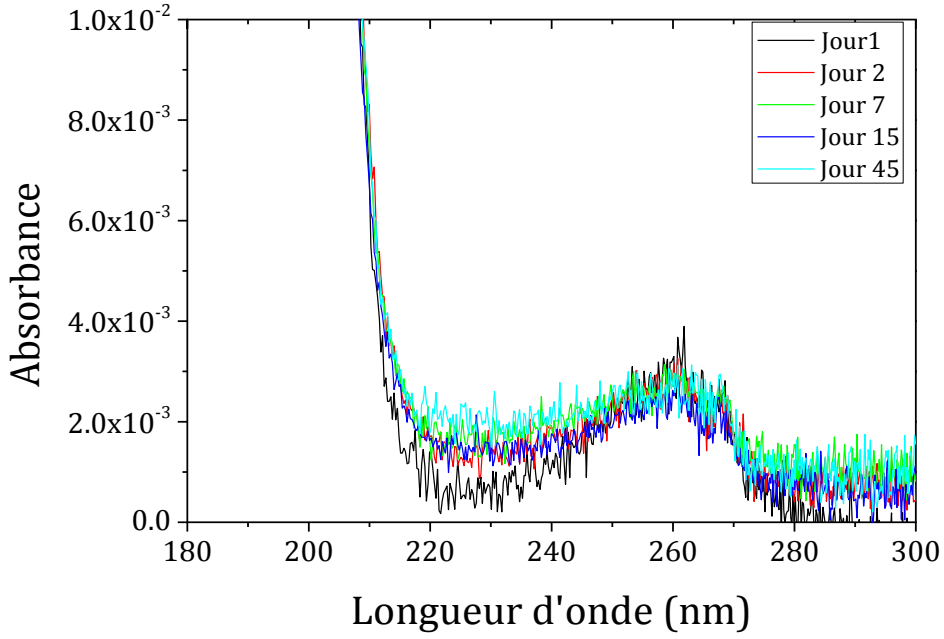

Figure III.90 : Spectres mesurés avec un film SiO_2-CTAB exposé à 20 ppm_v de toluène, entre sa première utilisation et après 45 jours

Les résultats obtenus sur ce dernier graphique montrent que le signal mesuré suite à une exposition à 20 ppm_v de toluène est constant même après 45 jours de stockage. En effet, mis à part un petit décalage de celui du jour 1, les spectres sont identiques et la valeur de l'absorbance à 267 nm reste autour de 3×10^{-3}. Nous pouvons conclure que les films SiO_2-CTAB donnent des réponses stables dans le temps (tout du moins, elle ne change pas de façon significative pendant 45 jours). Ce résultat prouve qu'il est possible d'utiliser ce matériau pour le capteur dans un temps différé de celui où il a été synthétisé.

III.3.2.5. Résumé des résultats obtenus pour le film SiO_2-CTAB

L'étude effectuée pour évaluer les films SiO_2-CTAB montre des résultats très encourageants. Tout d'abord, les films SiO_2-CTAB ont été soumis à 20ppm_v de toluène sous air sec. Ces essais ont permis d'évaluer la réponse avec ces films ainsi que leur reproductibilité. L'absorbance à 267 nm de ces films lors de l'exposition à 20 ppm_v de toluène est plus faible qu'avec les films SiO_2-Nano et SiO_2-F127 avec une intensité de signal moyenne d'environ 3.0×10^{-3}. Néanmoins, l'absorbance est suffisamment importante pour être considérée comme significative pour une exposition à 20ppm_v de toluène. La reproductibilité est, quant à elle, satisfaisante avec un écart type relatif

inférieur à 10 % pour les essais effectués. L'intérêt du film SiO_2-CTAB réside dans sa stabilité dans nos conditions d'utilisation : testé 5 fois en 45 jours, aucune variation importante de l'absorbance n'a été constatée. Par conséquent, ce matériau semble être le meilleur candidat pour le capteur final. Finalement, l'effet de l'humidité sur le signal mesuré a été évalué : l'adsorption du toluène sur le film SiO_2-CTAB est encore fortement impactée par l'humidité. Aucun test de fonctionnalisation de la surface absorbante par des groupements hydrophobes n'a été effectué.

III.4. Conclusions

Trois types de matériaux siliciques absorbants obtenus par chimie sol-gel ont été évalués : des matériaux microporeux monolithiques, des films mésoporeux obtenus par assemblage de nanoparticules (SiO_2-Nano) et des films fins mésoporeux continus (SiO_2-F127 et SiO_2-CTAB).

Les monolithes obtenus par le procédé du sol-gel ont des épaisseurs importantes de l'ordre de 1 à 3 mm ce qui se conduit à une faible transmittance (5 % à 267 nm). Des tests d'adsorption-désorption ont été menés montrant que le polluant testé (toluène) était pré-concentré correctement sur le matériau mais ne se désorbait pas complètement lors de la phase de purge. Cette non réversibilité a engendré une dérive significative de la ligne de base de l'absorbance et potentiellement à plus long terme la saturation du le matériau synthétisé. Ce matériau ne permettait pas donc l'analyse des BTX en temps réel dans nos conditions de travail.

La seconde approche consistait à synthétiser des films plus fins obtenus par assemblage de nanoparticules. Le procédé de synthèse se base sur un dépôt de nanoparticules sur une plaque de quartz par trempage-retrait dans une synthèse de nanoparticules. Il a été possible de caractériser les différents films synthétisés en fonction du nombre de dépôt réalisé. Assez logiquement, nous avons observé que plus le nombre de dépôt était grand et plus le film obtenu était épais. La transmittance diminuait proportionnellement à l'épaisseur du film. Par ailleurs, le nombre de dépôts influençait sur la tenue mécanique du film. C'est pourquoi, le film composé de 3 dépôts est apparu comme le meilleur compromis et a été principalement étudié. En effet ce film avait une structure homogène, une épaisseur d'environ 1.8 µm et une transmittance comprise entre 60 - 75 %. De plus, le film SiO_2-Nano (3 dépôts) était doté d'une grande aire spécifique

(environ 1000 $m^2.g^{-1}$) qui permettait une adsorption-désorption aisée des BTX. Nous avons donc pu évaluer l'effet de la présence de l'humidité et d'es interférents polaires et apolaire sur la détection du toluène. La limite de détection des BTX avec ce matériau a été également évaluée. Ces différentes évaluations ont permis de constater que l'humidité était très problématique pour la détection des BTX. En effet, lorsque le matériau était soumis à de l'air ambiant ($H_R \approx 50$ %), une perte totale de l'intensité du signal détecté à 267 m pour le toluène est observée. La fonctionnalisation par des groupements hydrophobes de la silice a été menée mais n'a pas conduit à une résolution de la problématique de l'interférence de l'humidité. De plus, la détection du toluène avec le film SiO_2-Nano est fortement impactée lors de la présence des interférents organiques polaires. Seul le cyclohexane ne perturbait pas la mesure des BTX. Une dernière limitation observée avec les films SiO_2-Nano était la variabilité de la réponse. Plus de 30 % de dispersion entre les différents films testés a été observée. Cette variation a été attribuée au procédé multi-étapes et complexe de préparation de ces films.

Le dernier type de matériaux synthétisés était celui des films fins mésoporeux continus. Le procédé de synthèse est plus contrôlable que celui des films par assemblage de nanoparticules. Les films SiO_2-F127 et SiO_2-CTAB ont été synthétisés, caractérisés et évalués. Ces films avaient une épaisseur comprise entre 150 nm et 250 nm, une grande homogénéité et une transmittance élevée de 90 % à 267 nm. Les films SiO_2-F127 et SiO_2-CTAB ont des tailles de pore qui sont de 10 nm pour le premier film et de 2.2 nm pour le second. Ces deux films fournissaient des résultats équivalents à ceux des films SiO_2-Nano (3 dépôts) en ce qui concerne la capacité de désorption totale du polluant pendant la phase de purge ainsi qu'au sujet de l'interférence de l'eau. La principale amélioration liée aux films fins testés se trouve dans leur reproductibilité, l'écart-type de la mesure étant inférieur à 10 %. Une étude de la stabilité au cours du temps des films SiO_2-F127 et SiO_2-CTAB a été effectuée. Elle a montré la dégradation du film le SiO_2-F127 caractérisé par une disparition totale du signal de détection du toluène après 30 jours de la synthèse. Le film SiO_2-CTAB, quant à lui, affichait plutôt une bonne stabilité dans le temps puisque 45 jours après sa synthèse le signal mesuré restait similaire à celui obtenu le premier jour. Par conséquent, le film SiO_2-CTAB semble être un bon candidat pour l'application finale.

L'optimisation de la synthèse de matériaux n'a cependant pas permis de résoudre les problèmes liés à l'humidité et aux interférents. Le chapitre suivant propose l'ajout d'un

système d'assèchement dans le banc expérimental pour traiter l'air avant son entrée dans la cellule de mesure.

Le tableau suivant représente une vue globale des matériaux étudiés au cours de ce chapitre.

Résumé des études d'adsorbants à ce stade

	Monolithe	**SiO_2-Nano (3 dépôts)**	**SiO_2-F127**	**SiO_2-CTAB**
Epaisseur	1mm	2 µm (×2)	150-250 nm (×2)	150-250 nm (×2)
Surface spécifique (m^2 g^{-1})	≈ 600	≈1000	Pas évaluée	Pas évaluée
Diamètres des pores (nm)	1	2	11	2
Temps d'équilibre (min)	> 4	< 1	< 1	< 1
Transmittance (267 nm)	≈ 5%	≈ 60%	≈90%	≈90%
Temps de Régénération	Pas de régénération	< 1 min	< 1 min	< 1 min
Stabilité temporelle	Pas stable	Stable	Pas stable	Stable
Répétabilité des mesures	Pas évalué	non répétable	Répétable	Répétable
Détection à 30% de HR	Détection possible	Pas de détection possible	Pas de détection possible	Pas de détection possible
Interférents organiques polaires	Pas évalué	Détection altérée	Détection altérée	Détection altérée

Chapitre IV

Mise en place d'un dispositif d'assèchement de l'air échantillonné pour le l'analyseur final

Lors de la phase de développement du matériau adsorbant (chapitre III), nous avons constaté la problématique liée à la présence de l'humidité ambiante sur la détection du toluène. En effet, en présence d'humidité ambiante comprise entre 40 et 50 % environ, aucun spectre des polluants n'est détectable. Des essais de fonctionnalisation de la surface absorbante par des groupements hydrophobes ont été effectués mais n'ont pas permis de s'affranchir à cette problématique de l'interférence de l'humidité. Une autre stratégie est alors étudiée : l'assèchement de l'air échantillonné en amont de la mesure afin d'éliminer les molécules d'eau avant leurs arrivées au support de détection. Il convient alors que le système d'assèchement ne perturbe pas la mesure des BTX. C'est-à-dire que le système doit assécher l'air échantillonné et conserver l'intégralité des molécules cibles (BTX) dans l'échantillon. La littérature [120,163,164] fait référence à une technologie d'assèchement potentiellement intéressante dans notre cas d'étude. Il s'agit l'assèchement à travers des

membranes de Nafion par diffusion des molécules d'eau en flux via la création d'un gradient d'humidité. La figure IV.91 schématise le concept de fonctionnement de ce système d'assèchement qui a été évalué dans notre étude.

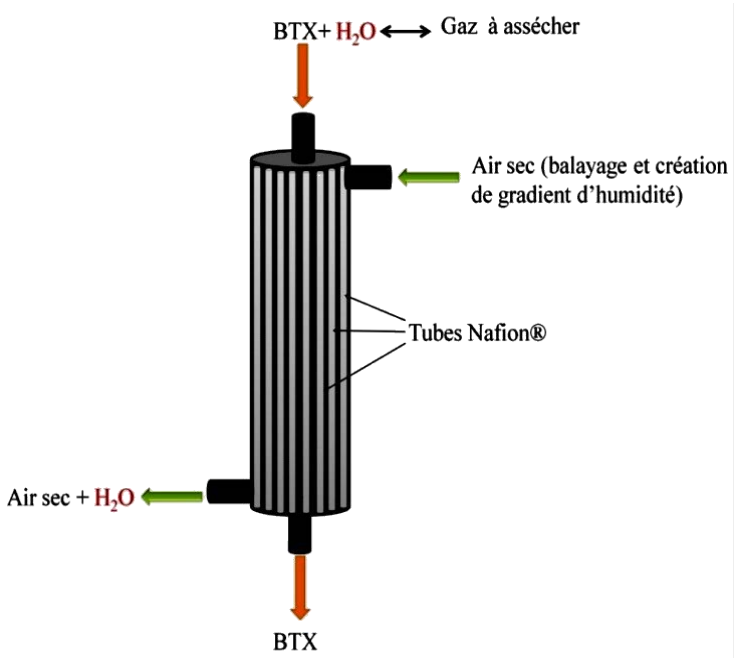

Figure IV.91 : Schématisation de la colonne d'assèchement d'air

Ce chapitre se divise en trois parties distinctes. La première est consacrée à la validation instrumentale de cette membrane ainsi qu'à la détermination de son efficacité de séchage. Dans un second temps, une évaluation de l'efficacité de ce système pour la détection des BTX avec des films SiO_2-CTAB est réalisée. Pour finir, une application succincte de ce système sur les films SiO_2-Nano est présentée.

IV.1. Validation instrumentale du système d'assèchement Nafion®

Cette partie du chapitre est uniquement consacrée à l'instrumentation. Plusieurs points sont développés et permettent de mettre en évidence le fonctionnement ainsi que l'efficacité du système d'assèchement Nafion®. Tout d'abord, une présentation succincte du système d'assèchement est réalisée. Ensuite, nous évaluerons l'efficacité de ce système sur le banc expérimental en analysant l'impact de celui-ci sur différents paramètres tels

que l'humidité, les interférents polaires ou apolaire mais aussi sur la conservation des BTX.

IV.1.1. Présentation et principe du système d'assèchement d'air Nafion®

Le Nafion® est un copolymère perfluorosulfoné découvert à la fin des années 60. Les ionomères Nafion® ont été développés et produits par la Société DuPont. Ces matériaux sont produits par polymérisation de l'éther vinylique perfluoré avec du tétrafluoroéthylène (TFE)[165]. La structure chimique résultante est représentée dans la figure IV.92 suivante.

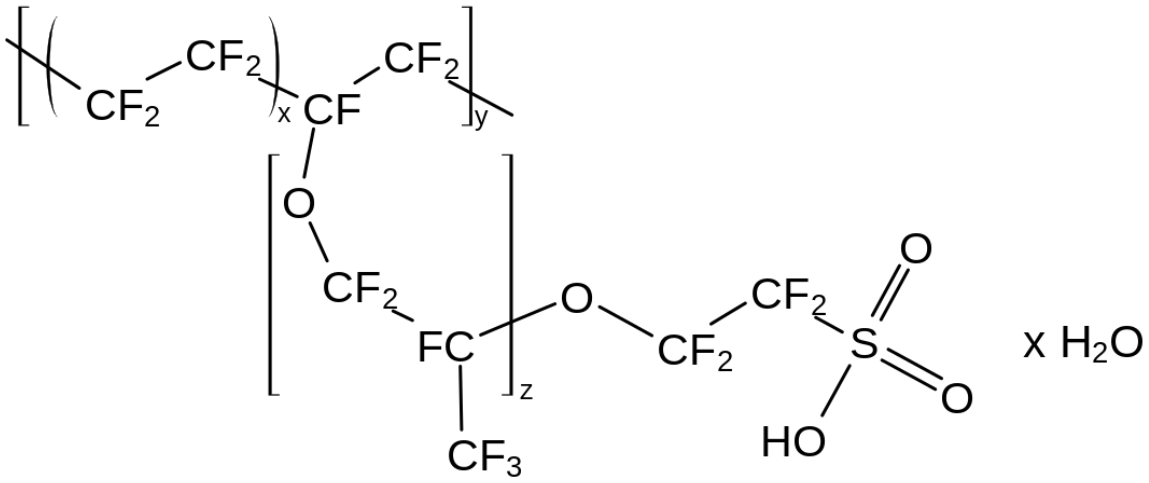

Figure IV.92 : Structure Nafion ® [166]

L'assèchement des gaz avec le Nafion® (figure IV.93) s'effectue par la création d'un gradient d'humidité entre l'extérieur et l'intérieur des tubes et la diffusion sélective des molécules polaires à travers la membrane. Les molécules d'eau diffusent à travers la membrane et sont évacuées grâce à un flux d'air sec. Ce flux joue un double rôle, la création du gradient d'humidité ainsi que l'évacuation des molécules d'eau provenant de l'air à assécher et donc, in fine, le maintien du gradient d'humidité.

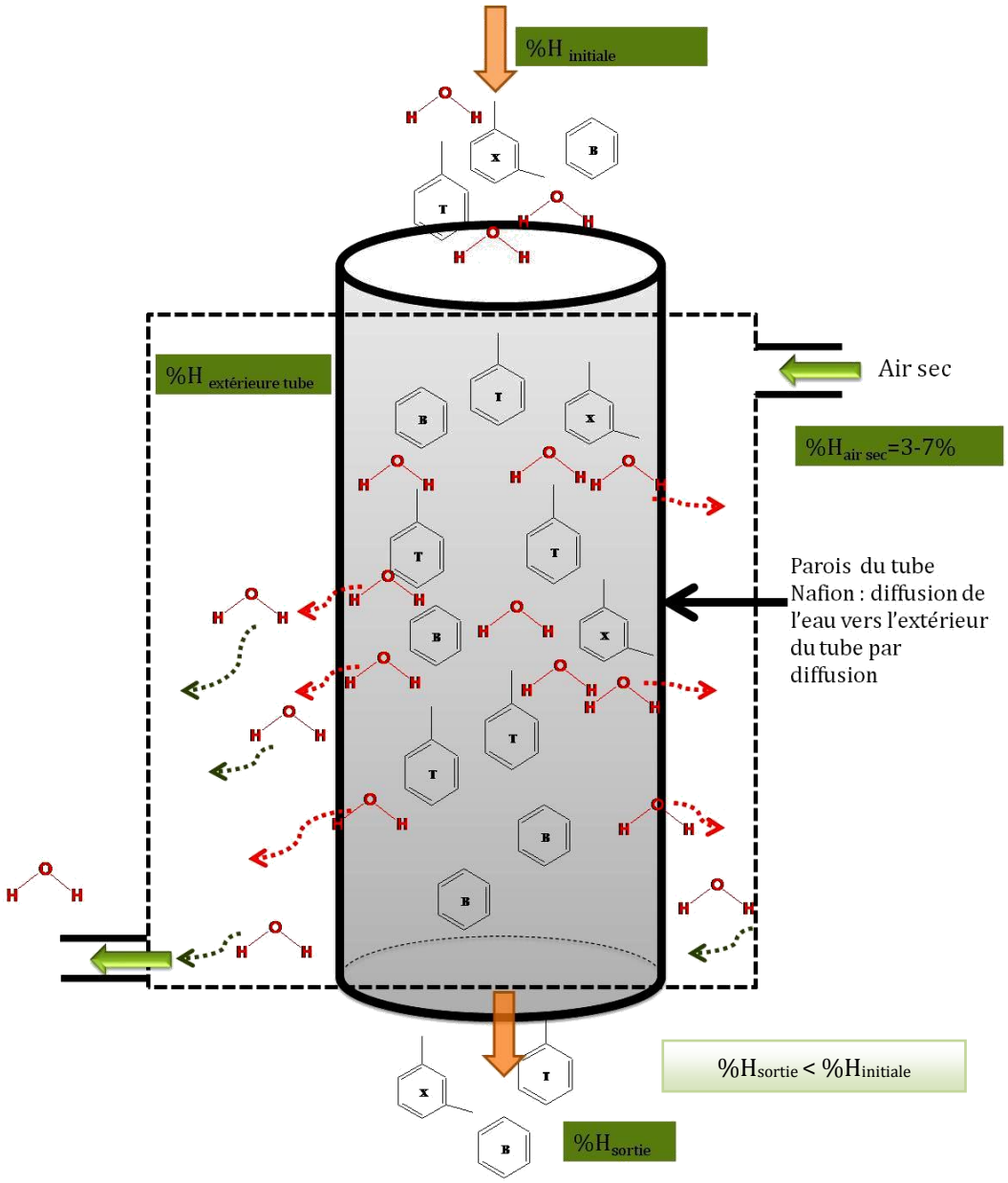

Figure IV.93 : Assèchement d'air par la membrane de Nafion®

La colonne d'assèchement utilisée dans le cadre de nos travaux (Perma Pur LLC) contient cinquante micro-tubes ayant chacun une longueur de 30 cm et un diamètre interne de 762 µm. La colonne d'assèchement est intégrée dans le banc d'essai en amont de la cellule de mesure comme montré dans la figure IV.94.

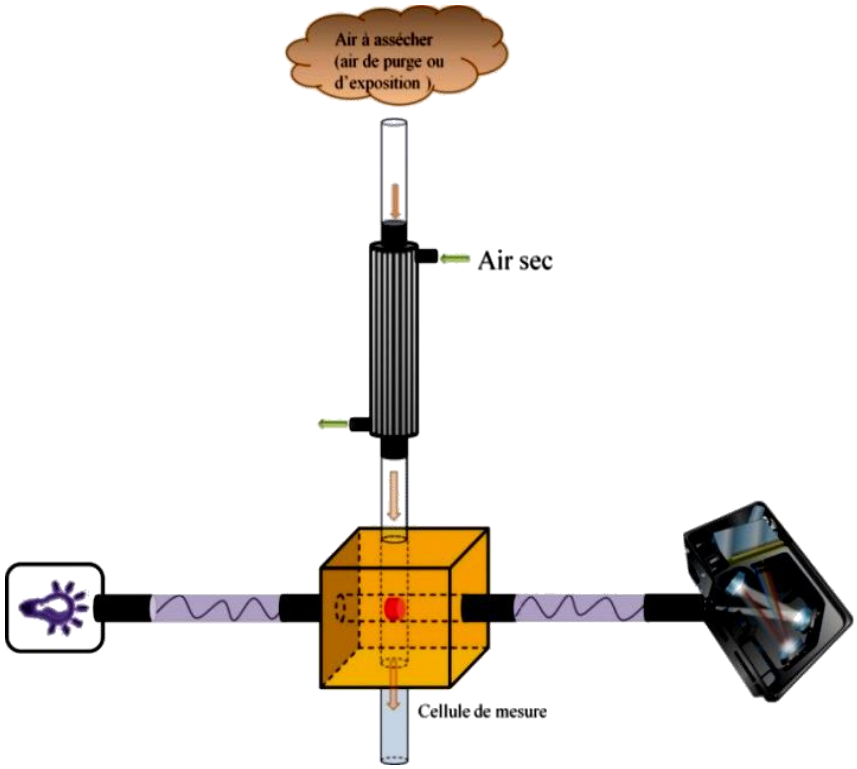

Figure IV.94 : Introduction du sécheur dans le banc d'essai expérimental

IV.1.2. Evaluation paramétrique de la colonne d'assèchement

L'assèchement s'effectue uniquement sur le volume correspondant au circuit de prélèvement d'échantillon incluant la cellule de mesure. Ce volume est très petit (< 29 ml) il est donc compliqué dans notre cas d'y intégrer un capteur d'humidité pour suivre l'assèchement de l'air en temps réel. C'est pourquoi, l'évaluation de ce système est réalisée dans un volume plus important. Dans un premier temps, une enceinte ventilée de 5.8 L de volume, puis l'enceinte de génération des BTX de 42.5 L sont utilisées. Le montage expérimental est décrit dans la section suivante.

IV.1.2.1. Présentation du dispositif expérimental d'évaluation de la colonne d'assèchement

Le dispositif (figure IV.95) est constitué d'une enceinte de 5.8 L comprenant un ventilateur à l'intérieur qui garantit l'homogénéité de l'air. Le balayage externe de la colonne est assuré par l'air sec préfiltré du réseau d'alimentation du laboratoire (chapitre

II). Le débit de balayage a fait l'objet d'une étude présentée ultérieurement et deux débits ont été testés (5 et 20 $L.min^{-1}$).

Une pompe avec un débit de 0.3 $L.min^{-1}$ est placée entre la colonne de séchage et l'enceinte. La pompe assure l'acheminement de l'air sortant du sécheur vers l'enceinte de 5.8 L. Un thermo-hygromètre est placé à l'intérieur de l'enceinte afin de suivre l'évolution d'hygrométrie et donc d'évaluer l'efficacité d'assèchement de la colonne testée.

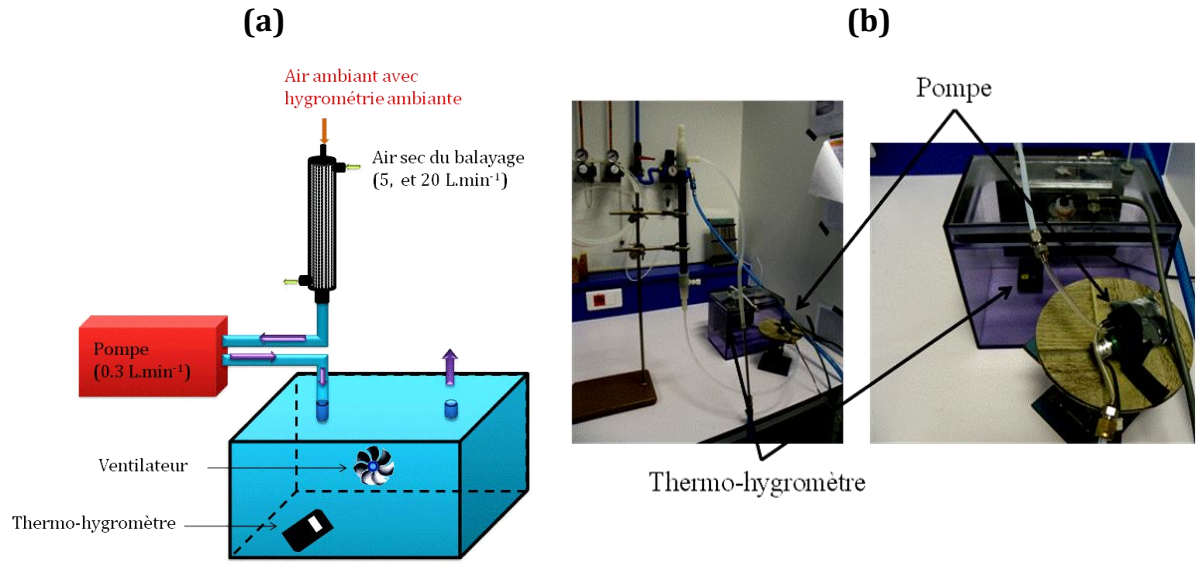

Figure IV.95 : (a) Dispositif expérimental pour tester le sécheur - (b) photographies du dispositif expérimental

IV.1.2.2. Efficacité d'assèchement du système Nafion®

IV.1.2.2.1. Critères d'évaluation de l'assèchement

Le volume de l'enceinte est de 5.8 litres. Le temps théorique pour un renouvellement de l'air de cette enceinte est d'environ 20 minutes avec un débit de 0.3 $L.min^{-1}$. Nous avons estimé qu'il faut un minima de 3 fois ce temps pour un remplacement total de l'air initialement présent dans l'enceinte par l'air asséché issu de la colonne. Par conséquent, nous évaluons à une heure le temps nécessaire pour un assèchement de l'enceinte.

IV.1.2.2.2. Variation du débit d'air de balayage et effet sur l'efficacité du système Nafion®

Deux débits d'air sec de balayage de la colonne sont envisagés : 5 et 20 L.min^{-1}. Le débit de prélèvement est toujours à 0.3 L.min^{-1}. La figure IV.96 présente le résultat du suivi de l'hygrométrie dans l'enceinte de 5.8 L en fonction du temps.

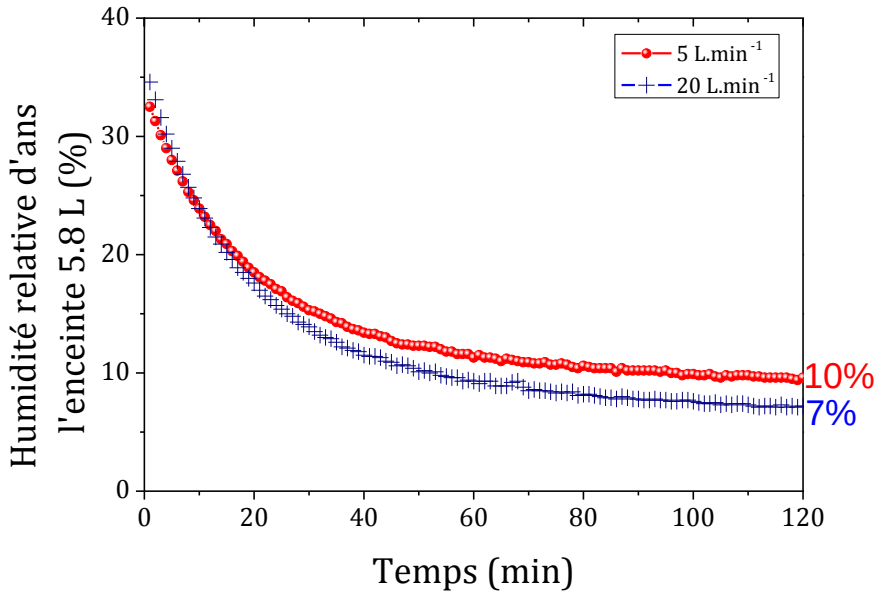

Figure IV.96 : Humidité dans l'enceinte en fonction du temps. Les débits de balayage du sécheur sont 5 et 20 L.min^{-1}. Le débit de prélèvement est de 0.3 L.min^{-1}.

Pour rappel, notre critère d'évaluation est que l'hygrométrie dans l'enceinte doit se stabiliser à son niveau minimal après trois fois le temps théorique de remplacement total de l'air. Dans ce cas-ci, l'enceinte étudiée est de 5.8 L et le débit de prélèvement utilisé est de 0.3 L.min^{-1}. Par conséquent, le temps de renouvèlement total est estimé à environ 60 minutes. Nous remarquons que l'hygrométrie, pour les deux débits testés, se stabilise à des humidités relatives proches de 10 % après 60 minutes de balayage de l'enceinte. De plus après ces 60 minutes, nous constatons que l'humidité ne varie quasiment plus. En effet, dans les deux configurations testées, l'humidité relative passe d'environ 35 % initialement à 12 % dans le cas d'un balayage de 5 Lmin^{-1} ou 10 % pour un balayage de 20 L.min^{-1}. La deuxième heure d'assèchement permet de diminuer faiblement cette humidité à 10 % dans le cas du balayage de 5 L.min^{-1} (soit seulement 2 % de moins) ou à 7 % pour un balayage de 20 L.min^{-1} (soit une baisse de 3 % supplémentaires). Il est possible de

modéliser la décroissance de l'humidité (%H_R) en fonction du temps (t) par la relation IV.1 suivante :

$$H_R(t) = A + B \times e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{(IV.1)}$$

Où A représente la valeur finale de l'hygrométrie (L'asymptote de la courbe), B l'amplitude entre l'état initial et l'asymptote finale et τ le temps caractéristique de l'assèchement qui correspond au temps nécessaire pour décroitre de 63 % la valeur initiale de H_R. Ce dernier paramètre est utilisé afin de comparer les deux essais précédents. Le tableau IV.19 résume les différents paramètres de la relation IV.1.

Tableau IV.19: Paramètres cinétiques d'assèchement de l'enceinte de 5.8 L (équation IV.1)

Débit de balayage externe de la colonne d'assèchement d'air	**A(%)**	**B (%)**	**τ (min)**
5 L.min^{-1}	9.5	23	23
20 L.min^{-1}	6.5	27.6	24

Lorsque nous comparons les cinétiques d'assèchement en fonction du débit de balayage de la colonne (tableau IV.19), nous remarquons que les paramètres de la relation A, B et τ sont similaires pour les deux débits de balayage d'air. L'utilisation d'un débit de 20 L.min^{-1} pourrait être très contraignante dans le cadre d'un dispositif final introduisant ainsi une forte demande en air sec. Le choix de travailler avec un débit de 5 L.min^{-1} pour le balayage de la colonne a donc été fait. Ce débit permet d'assécher la fraction d'air prélevée à une valeur de 10 % d'humidité relative qui est proche de l'humidité relative de l'air sec du réseau du laboratoire (entre 5 et 7 %).

Nous avons, dans un second temps, étudié la cinétique d'assèchement de l'enceinte de génération (42.5 litres de volume) utilisée lors des essais expérimentaux des matériaux. Le résultat de la cinétique d'assèchement pour le cas de l'enceinte de 5.8 L et celle de 42.5 L est représenté dans la figure IV.97.

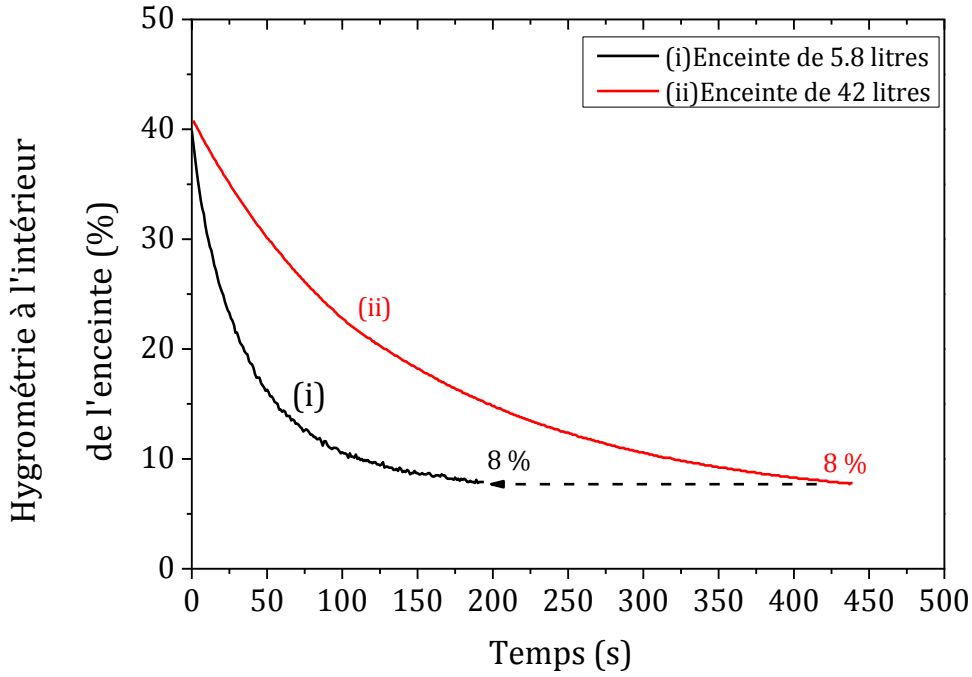

Figure IV.97 : Evolution de l'hygrométrie relative dans deux Enceintes ((i) 5.8 litres et (ii) 42.5 litres) en utilisant la colonne d'assèchement d'air avec un débit de prélèvement de 0.3 L.min^{-1} et un débit de balayage du sécheur de 5 L.min^{-1}

Nous remarquons que malgré le grand volume de cette enceinte, le sécheur est efficace et nous atteignons une valeur d'hygrométrie finale d'environ 7 % avec une hygrométrie de départ supérieure à 40 % dans le cas de l'enceinte de 42.5 L. Cette hygrométrie finale est la même que celle obtenue avec l'enceinte de 5.8 L. Avec l'enceinte de 42.5 L, nous remarquons que le temps pour arriver à un niveau stable se situe entre 400 et 450 minutes. Théoriquement, le temps nécessaire au balayage de l'enceinte de 42.5 L par un débit de 0.3 L.min^{-1} est d'environ 142 minutes et donc le temps de renouvèlement total de l'air (3 fois le volume) doit avoisiner 426 minutes. Nous arrivons à la conclusion qu'après être passé dans le sécheur, l'air est débarrassé de la quasi-totalité de l'humidité qu'il contenait. Un autre élément influant sur la vitesse et l'efficacité d'assèchement du système reste la qualité de l'air sec. Ce paramètre est traité dans la partie suivante.

IV.1.2.2.3. Impact du type de la source d'assèchement de l'air de l'enceinte

Dans cette partie, une étude de la cinétique d'assèchement de l'enceinte de 5.8 L à l'aide de deux airs secs différents est effectuée. La première configuration (source 1) correspond à l'utilisation directe de l'air sec comprimé du réseau du laboratoire pour remplacer l'air de l'enceinte. La seconde configuration (source 2) correspond à l'utilisation de l'air sec obtenu en sortie de la colonne d'assèchement pour remplacer l'air de l'enceinte. Cet essai permet d'évaluer et de comparer la vitesse d'assèchement de l'enceinte. Dans les deux configurations le débit de renouvellement de l'air de l'enceinte est de 0.3 $L.min^{-1}$.

Le résultat de cette étude est représenté dans la figure IV.98 où nous pouvons remarquer que l'évolution de l'hygrométrie dans l'enceinte de 5.8 L est comparable dans les deux cas (source air sec du réseau ou source air sec provenant de la colonne d'assèchement). Ce constat est confirmé par la comparaison des paramètres A, B et τ des courbes d'ajustements à ces données d'assèchement en fonction du temps (tableau IV.20).

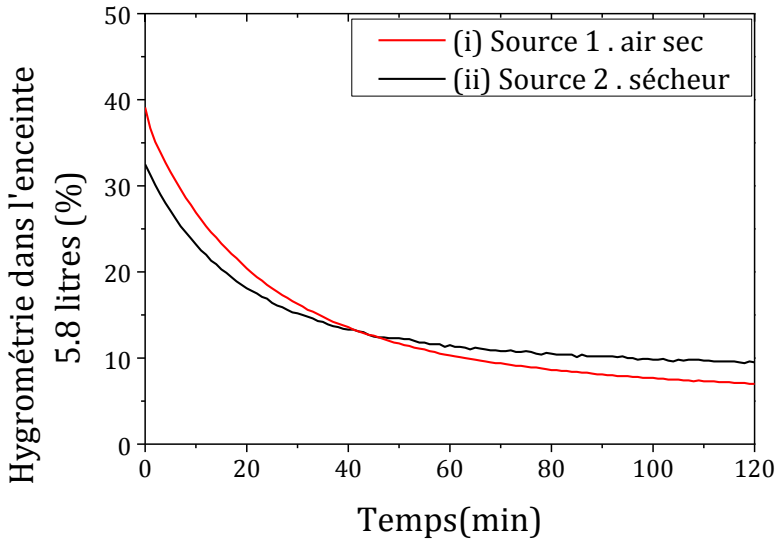

Figure IV.98 : Comparaison de la cinétique d'assèchement d'air de l'enceinte de 5.8 litres avec deux sources d'air sec : (i) source externe provenant du réseau et air sec provenant de la (ii) sortie du sécheur

Tableau IV.20 : Paramètres cinétiques d'assèchement de l'enceinte 5.8 L

Nature de la source	A(%)	B (%)	τ (min)
Source 1 (air sec du réseau)	7	32.1	25
Source 2 (air sec issu de sécheur d'air)	9.5	23	24

Nous remarquons que d'après ce dernier tableau, le temps caractéristique de l'assèchement de l'enceinte est quasiment identique dans les deux cas (25 minutes dans le cas de la configuration 1 et 24 minutes dans le cas de la configuration 2). Par conséquent, la cinétique d'assèchement est la même dans les deux cas. Cela confirme que l'air est asséché en un passage dans la colonne d'assèchement.

IV.1.2.2.4. Conclusions sur l'efficacité du système d'assèchement Nafion®

Indépendamment du volume de l'enceinte considérée avec notre système, l'humidité relative décroit jusqu'à atteindre une valeur minimale stable d'environ 10 % qui est égale à celle de l'air de balayage de la colonne d'assèchement. En outre, la comparaison entre la cinétique d'assèchement de l'enceinte de suivi avec l'air sec provenant de la colonne et celle provenant de l'utilisation d'une source d'air sec extérieure a montré une grande similitude. Par conséquent, l'utilisation d'un tel système pour l'assèchement de l'air à échantillonner est validée. Une étude de l'impact de celui-ci sur la concentration des BTX dans la fraction d'air asséchée est réalisée afin de vérifier que leur concentration est conservée lors de l'étape de l'assèchement.

IV.1.2.3. Impact du système d'assèchement Nafion® sur les concentrations des BTX

IV.1.2.3.1. Description générale de la procédure et des précautions expérimentales

Afin d'évaluer la conservation des BTX dans la fraction d'air échantillonné, quelques conditions opératoires sont établies. Trois expériences sont alors définies afin d'évaluer l'impact du système d'assèchement d'air (figure IV.99). La première expérience

consiste à évaluer l'étanchéité du système avant l'intégration de la colonne d'assèchement. Cette étape est indispensable afin de quantifier la perte systématique en BTX du dispositif expérimental due aux micro-fuites. La seconde expérience a pour objectif d'évaluer l'impact de l'intégration de la colonne (sans balayage d'air sec de celle-ci) afin de déceler une éventuelle fuite qui serait due à l'ajout du système d'assèchement à cause de mauvais branchement des raccords. La dernière expérience consiste à évaluer l'impact de l'ajout du système d'assèchement lorsqu'il est en fonctionnement (donc avec balayage de la colonne avec de l'air sec). Le dispositif expérimental des trois configurations utilisées est présenté dans la figure IV.99.

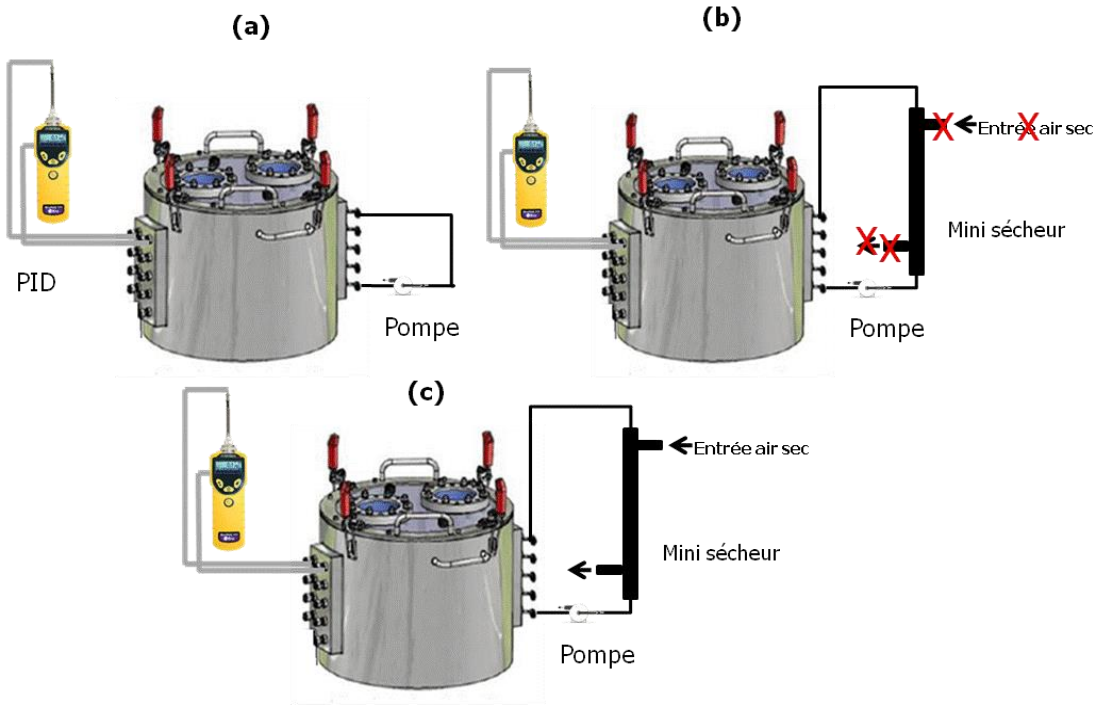

Figure IV.99 : Configurations de test du sécheur (a) système sans sécheur (b) en présence du sécheur sans balayage de la colonne et (c) sécheur en fonctionnement

Le détecteur à photo ionisation (PID) est branché en circuit fermé à l'enceinte de génération (42.5 L de volume). Il servira de référence pour les trois configurations et nous interpréterons les résultats en fonction de l'évolution du signal donné par celui-ci. Quelques précautions sont alors prises afin de garantir l'exactitude des données fournies par le PID telle que :

- Un travail en air sec lors des essais d'évaluation des pertes et/ou rétention des polluants : la valeur affichée par le PID est fortement dépendante de l'humidité.

Par exemple, pour une valeur de 20 ppm_v de toluène générée à hygrométrie égale à 5 %, le PID donne une valeur corrigée affichée de réponse de l'ordre de 40 ppm_v et pour une hygrométrie de l'ordre de 50 % la valeur corrigée affichée par le PID est de 55 ppm_v. Cet effet de l'humidité peut être contraignant car lors de l'utilisation du sécheur, dans des conditions d'humidité ambiante, car l'hygrométrie peut diminuer et donc introduire une variation de la réponse du PID, non nécessairement liée à l'évolution de la concentration du polluant étudié. Un travail en hygrométrie constante d'environ 5 % dans tout le circuit d'essai (enceinte et connectiques) permettrait un affichage du PID indépendant de celle-ci. Un capteur d'hygrométrie est aussi placé à l'intérieur de l'enceinte afin de suivre son évolution durant des essais et donc de s'assurer que celle-ci est constante.

- Une vérification fréquente du PID : les valeurs affichées par le PID sont utilisés comme référence. Une vérification fréquente de la justesse de la mesure est obligatoire et une calibration est effectuée si nécessaire.
- Temps d'essais 5 à 6 heures : en partant du même raisonnement sur le temps de renouvellement de l'air à l'intérieur de l'enceinte, détaillé dans la section précédente, un temps minimal de 5 heures est requis afin d'assurer un renouvellement total de l'air dans l'enceinte de génération. Lors des essais d'évaluation de la conservation/perte en BTX par la colonne d'assèchement, un temps minimal de 5 heures est maintenu pour tous les essais.

Le polluant étudié est injecté dans l'enceinte de génération (le circuit d'essai figure IV.99 (a), (b) ou (c)), les valeurs du PID et du thermo-hygromètre sont collectées après 5 heures d'expérience. L'évaluation de la perte en polluant est alors calculée par l'écart de concentration (entre le début et la fin) divisé par le temps de l'essai. La perte est alors exprimée en % par heure et chaque mesure est reproduite 3 fois.

IV.1.2.3.2. Résultats de l'impact du sécheur sur les concentrations des BTX

La figure IV.100 représente un exemple de mesure effectuée avec le PID pour l'évaluation de l'efficacité de conservation du toluène avec la colonne d'assèchement d'air. Premièrement, une perte de l'ordre de 3 % par heure est observée dans les trois

configurations testées. Ce qui signifie que la perte est uniquement due aux micro-fuites présentes dans le système de mesure et en aucun cas à l'ajout du système d'assèchement en fonctionnement ou non. Par conséquent, d'après ce résultat, il semble que le sécheur ne provoque aucune perte additionnelle du toluène.

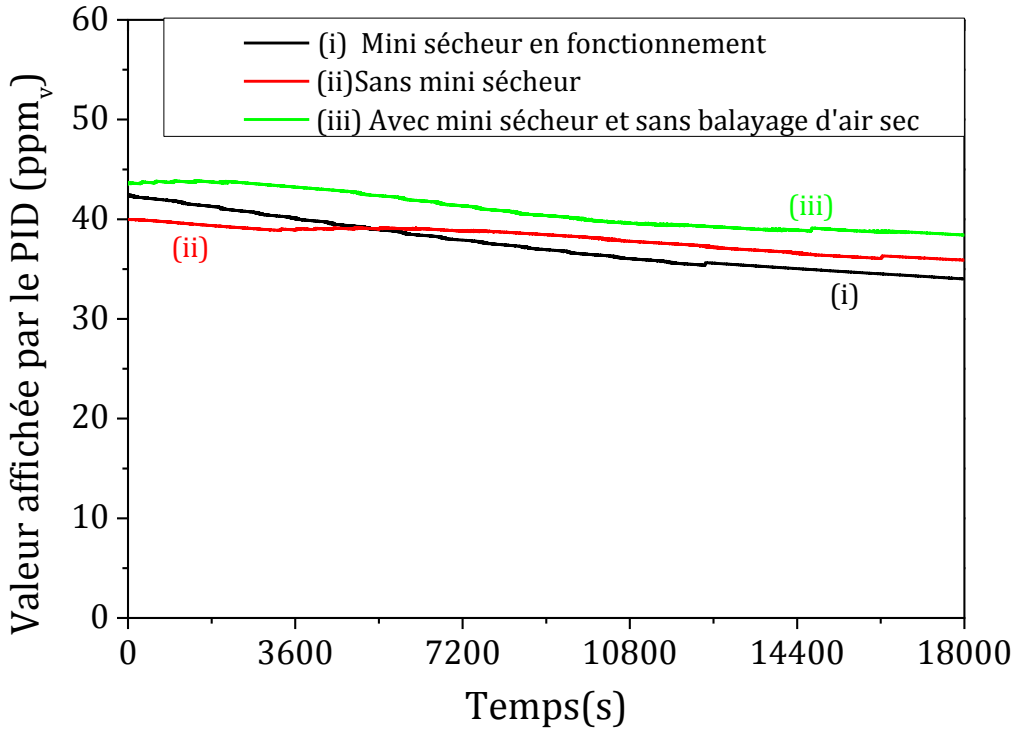

Figure IV.100 : Evolution de la concentration du toluène en fonction du temps

Le même constat est fait avec le benzène et le p-xylène où l'ajout du sécheur n'engendre pas de perte de ces derniers (tableau IV.21).

Tableau IV.21: Effet de l'ajout de la colonne d'assèchement sur la conservation des BTX

	Perte relative horaire	
	Avant ajout du sécheur d'air	Après ajout du sécheur d'air
Toluène	3.30 %	3.30 %
Benzène	1.20 %	1.50 %
p-Xylène	2.80 %	1 %

Les différences constatées avec ou sans ne sont en aucun cas significatives.

IV.1.2.3.3. Conclusions sur la conservation des BTX de la colonne d'assèchement

En conclusion de cette partie, l'air échantillonné peut être séché sans engendrer de perte des polluants BTX. En effet, après différents essais, il se trouve que le taux de perte horaire des BTX est identique avec ou sans le système d'assèchement d'air. C'est pourquoi, nous nous sommes ensuite intéressés à certains interférents polaires et apolaire pouvant perturber les mesures. La partie suivante présente l'impact du sécheur sur les interférents polaires et apolaire dans le circuit.

IV.1.2.4. Impact du sécheur sur les concentrations des interférents polaires et apolaire

Les différents polluants polaires et apolaires dans la fraction d'air asséchée sont évalués. Les mêmes précautions expérimentales que pour les essais précédents sont appliquées ici à savoir l'assèchement préalable de l'air de l'enceinte de génération, la vérification du PID et un temps de suivi long (≈5 heures). Les polluants étudiés appartiennent à deux familles : les polaires (butanone et éthanol) et un composé apolaire (cyclohexane). Dans la section suivante, 40 ppm_v de butanone, d'éthanol ou de cyclohexane ont été générés dans l'enceinte de 42.5 L et l'évolution de leurs concentrations a été étudiée selon les trois configurations expérimentales présentées dans la section IV.1.2.3.

La figure IV.101 présente un exemple de suivi d'un polluant polaire généré dans l'enceinte de 42.5 L avec et sans le sécheur. Nous pouvons remarquer que la mise en place du sécheur a augmenté le taux de perte horaire de la butanone de 2.8 % à 20 %. En effet, lorsque le sécheur n'est pas présent sur le banc expérimental la concentration en butanone passe de 45 ppm_v à 41 ppm_v en 3 h alors que lorsque le sécheur est en fonctionnement, la concentration passe de 42 ppm_v à 17 ppm_v dans le même laps de temps. La butanone est donc éliminée au même titre que l'eau lors de son passage dans le sécheur.

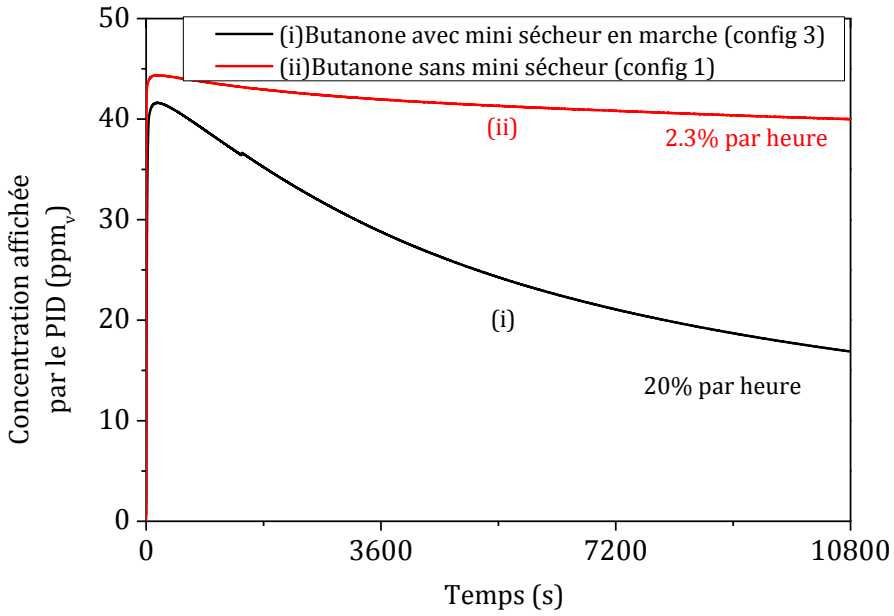

Figure IV.101 : Suivi de la concentration de la butanone dans l'enceinte de 42.5 L en fonction du temps en absence et en présence du sécheur

Le tableau IV.22 résume les résultats obtenus pour l'ensemble des interférents étudiés. Nous pouvons remarquer qu'à l'instar des BTX, la concentration du cyclohexane n'est pas impactée par la présence du sécheur. En revanche, la butanone et l'éthanol sont évacués lors de la phase d'assèchement d'air. En effet, leurs taux de perte horaire augmentent considérablement pour passer de 2.3 % par heure à 20 % par heure dans le cas de la butanone et de 1 % par heure à 30 % par heure dans le cas de l'éthanol.

Tableau IV.22 : Taux de perte horaire des différents interférents

		Taux de perte horaire en polluant	
Nature du polluant		*Avant ajout du sécheur*	*Après ajout du sécheur*
Polaire	***Butanone***	2.3 % par heure	20 % par heure
	Ethanol	1 % par heure	30 % par heure
Apolaire	***Cyclohexane***	0.5 % par heure	0.5 % par heure

Nous pouvons conclure d'après ses différents essais que le sécheur permet la conservation des BTX et plus généralement des molécules apolaires. En revanche, les molécules polaires sont éliminées de la fraction d'air asséchée.

IV.1.2.5. Conclusions de l'évaluation du système d'assèchement Nafion®

Les résultats de l'évaluation du sécheur sont très prometteurs dans la mesure où nous avons observé une diminution rapide de l'humidité pour atteindre 10 %, la conservation des BTX et l'élimination de quelques interférents gênants la mesure. Ce système peut être mis en œuvre facilement dans le dispositif final mais nécessite une source d'air sec et exempt d'interférents afin de créer le gradient de concentration nécessaire au bon fonctionnement de la colonne. Néanmoins, le prix relativement élevé de la colonne que nous avons utilisée (≈2000 euros) engendre une augmentation du prix global de l'analyseur. Nous nous sommes intéressés à un autre système commercialisé utilisant le même principe d'assèchement mais ayant un moindre coût (une centaine d'euros) et des dimensions réduites. Il nous a semblé intéressant à des fins de miniaturisation et de réduction de coût d'évaluer ce système. L'évaluation de ce système s'est limitée à l'assèchement de l'air, la conservation des BTX et des interférents n'ont pas été étudiés. Les résultats de cette évaluation sont présentés dans la section suivante.

IV.1.3. Evaluation du mini sécheur

Le mini sécheur se présente sous forme d'une multitude de fibres creuses souples de Nafion (tableau IV.23) ayant une entrée et une sortie commune par lesquelles le gaz traité va passer.

Tableau IV.23 : Caractéristiques du mini sécheur

Matière	Nafion ®
Longueur totale	61 cm
Diamètre interne d'un tube	1371 - 1676 µm
Diamètre externe d'un tube	1651 - 2006 µm
Epaisseur de la paroi d'un tube	152 µm

Le circuit externe d'air sec de ce système a été réalisé selon deux configurations : un système en gaine et un système en boite (figure IV.102(b) et (c)). Que ce soit au travers de la gaine ou de la boite, un air sec est injecté avec un débit de 5 $L.min^{-1}$.

(a) **(b)** **(c)**

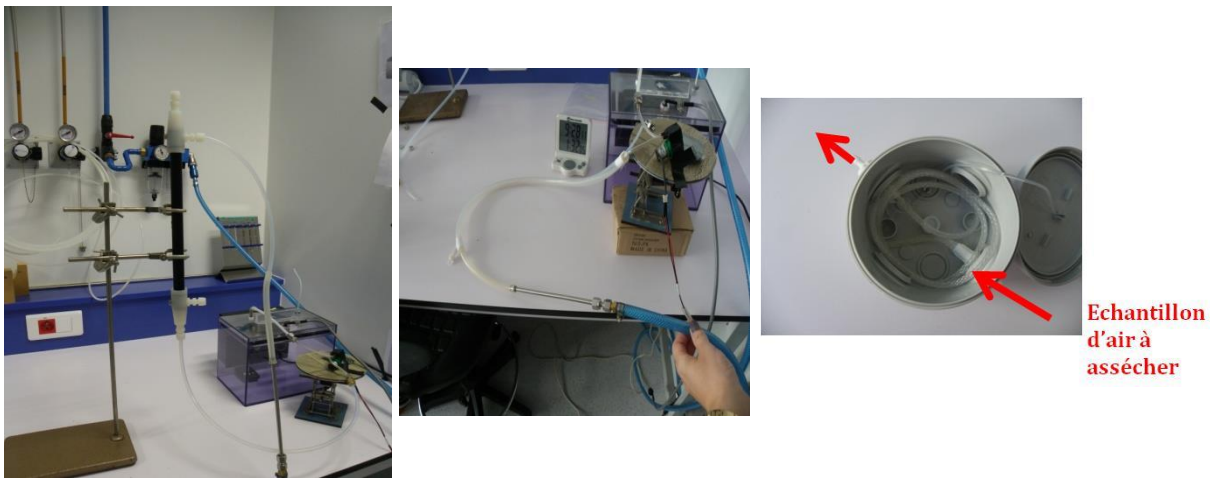

Figure IV.102 : Différents systèmes d'assèchement évalués : (a) en colonne rigide, -b) en gaine et (c) en boite)

Les deux configurations d'assèchement ont été évaluées selon le circuit présenté sur la figure IV.95, c'est-à-dire en utilisant l'enceinte de suivi de 5.8 L. Le résultat de ce suivi d'hygrométrie dans l'enceinte est présenté sur la figure IV.103.

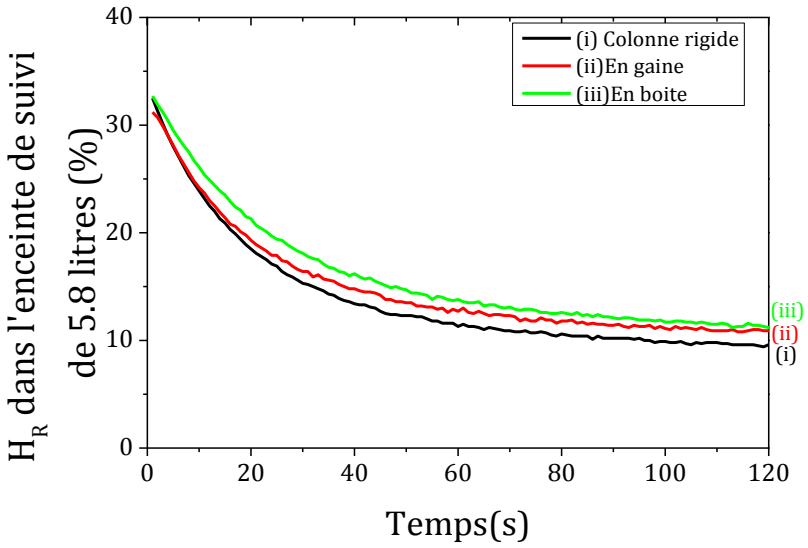

Figure IV.103 : Cinétiques d'assèchement d'air dans l'enceinte de 5.8 litres avec le sécheur (a) en colonne, (b) en gaine et (c) en boite

Nous remarquons que l'efficacité de l'assèchement d'air avec le mini sécheur est la même qu'avec le sécheur en colonne précédemment présenté. En effet, le temps caractéristique pour chaque cinétique est quasi-identique et de 23 minutes. Ce système d'assèchement qui est moins couteux semble être un bon compromis. Même si les essais sur les BTX et les interférents ne sont pas réalisés avec les fibres creuses, nous pouvons supposer, étant donné que la nature des fibres creuses et donc du principe d'assèchement étant les mêmes, que le comportement de ce système est identique à celui du sécheur précédemment évalué.

IV.1.4. Résumé de l'étude technique des sécheurs évalués

Dans cette section, l'évaluation d'un système d'assèchement d'air (colonne rigide de 30 cm Nafion®) a été présentée pour trois paramètres différents : l'assèchement de l'air, la conservation des BTX et l'impact du sécheur sur les interférents.

L'assèchement de l'air est efficace. En effet, le niveau de l'humidité relative de l'air passe de 35 % (état initial) à 10 % (état final). De plus, il a été constaté que quel que soit le débit de balayage d'air sec utilisé, la cinétique d'assèchement est peu modifiée. Par conséquent, ce sécheur permet de diminuer efficacement la teneur en eau dans le flux d'air à analyser.

La conservation des BTX est totale. Le taux de perte horaire reste de l'ordre de 1 à 3% quel que soit le BTX choisi. Le sécheur permet d'évacuer les interférents polaires. La perte par heure des interférents organiques polaires passe de 3 % sans sécheur à 20 - 30 % avec le sécheur. L'interférent organique apolaire testé, le cyclohexane, n'est pas impacté.

Finalement, un test a été réalisé sur un mini sécheur moins couteux et moins volumineux. Ce système est basé sur le même matériau que le précédent (Nafion®). L'assèchement est aussi efficace que celui obtenu avec le système en colonne. Par conséquent, ce système semble être un très bon compromis. Nous n'avons pas pu tester ce dispositif sur la conservation des BTX et l'élimination des solvants polaires mais s'agissant d'une membrane de même composition, nous pouvons supposer un comportement identique vis à vis de ces composés.

Après avoir effectué la validation instrumentale du système d'assèchement Nafion®, la suite de ce chapitre présente les résultats obtenus lorsqu'il est testé en présence d'un film mésoporeux en silice.

IV.2. Evaluation de l'absorbance mesurée en présence de BTX avec films SiO_2-CTAB et le système sécheur

Dans cette section, une évaluation des films SiO_2-CTAB est réalisée. Dans un premier temps, l'effet du sécheur avec une humidité ambiante initiale d'environ 40 % est présenté. Puis, cette étude est étendue aux interférents organiques polaires et apolaires.

IV.2.1. Impact du sécheur sur la détection du toluène

Afin d'évaluer l'effet du sécheur sur l'adsorption des BTX, trois expériences ont été faites sur le même film : une **en absence d'humidité ambiante (H_R≈5 %)**, une **en présence d'humidité ambiante (H_R≈40 %) et sans sécheur** et une **en présence d'humidité ambiante (H_R≈40 %) et avec le sécheur.** Les configurations 1 et 2 ont été précédemment présentées dans la section III.3.2.3. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.104. Celle-ci atteste de l'amélioration du signal mesuré lorsque le système d'assèchement est mis en place. En effet, l'interférence liée à l'humidité est grandement corrigée avec l'ajout du sécheur en colonne (courbe iii). En présence du sécheur, le signal d'absorbance à 267 nm (figure IV.104 (a)) et le spectre d'absorption (figure IV.104 (b)) se rapprochent des résultats obtenus avec le toluène sous air sec. La présence d'humidité a un impact évident sur l'adsorption du toluène par le film SiO_2-CTAB. Toutefois celui-ci est très limité lorsque le système d'assèchement d'air est utilisé puisqu'il permet de restituer une grande partie du signal obtenu en air sec (absorbance à 267 nm d'environ 2.25×10^{-3} dans le cas avec sécheur et 3.0×10^{-3} sous air sec).

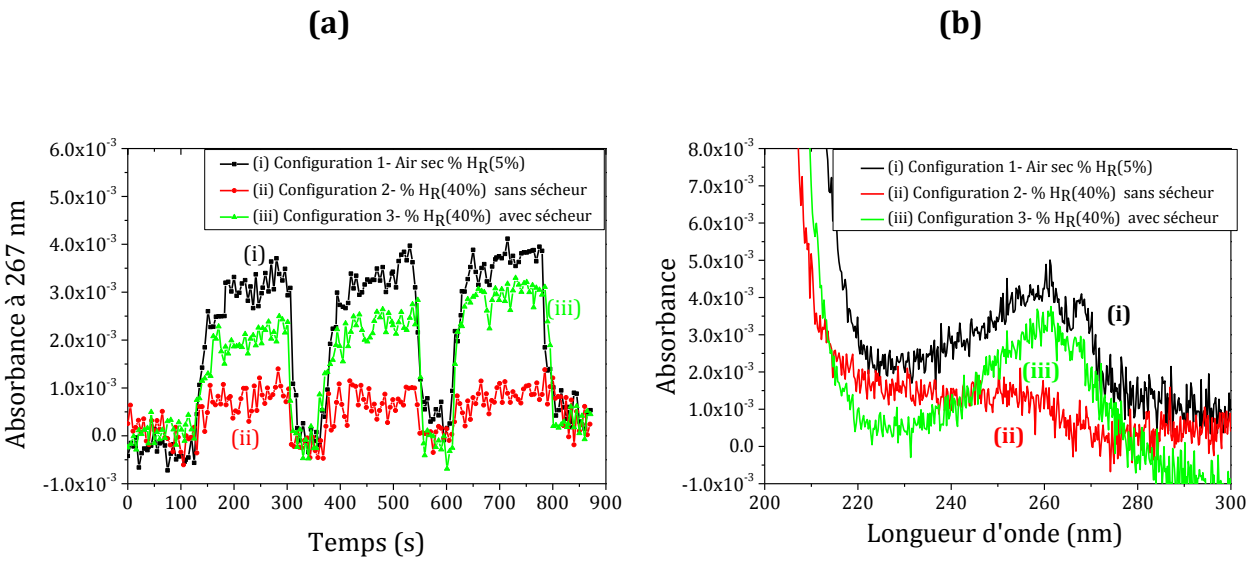

Figure IV.104 : Détection de 20 ppm$_v$ de toluène avec un film SiO2-CTAB (a) cinétique d'adsorption-désorption (b) spectre d'absorption

Le benzène et le p-xylène ont donc été étudiés en présence d'humidité ambiante initiale et en utilisant le système d'assèchement avec ce film. La figure IV.105 illustre les résultats obtenus dans le cas du benzène et du p-xylène.

Le benzène étant le polluant le plus difficile à détecter, nous avons décidé d'exposer le film SiO_2-CTAB à 60 ppm$_v$ au lieu des 20 ppm$_v$ utilisés dans le cas du toluène et du p-xylène. Comme nous pouvons le remarquer sur les figures IV.105 (a) et (c), une détection du benzène (absorbance de 1.5×10^{-3} à 252 nm pour 60 ppm$_v$) et du p-xylène (absorbance de 1.0×10^{-2} à 274 nm pour 20 ppm$_v$) est observée en présence d'humidité initiale grâce à l'ajout du sécheur d'air en colonne. Nous remarquons également que la désorption du benzène est tout aussi rapide que celle du toluène alors que celle du p-xylène l'est moins. Dans le cas du p-xylène la purge du film SiO_2-CTAB doit être plus longue et 2 minutes sont nécessaires pour assurer un retour à la valeur initiale de l'absorbance à 274 nm ($\approx 0 \pm 4 \times 10^{-4}$).

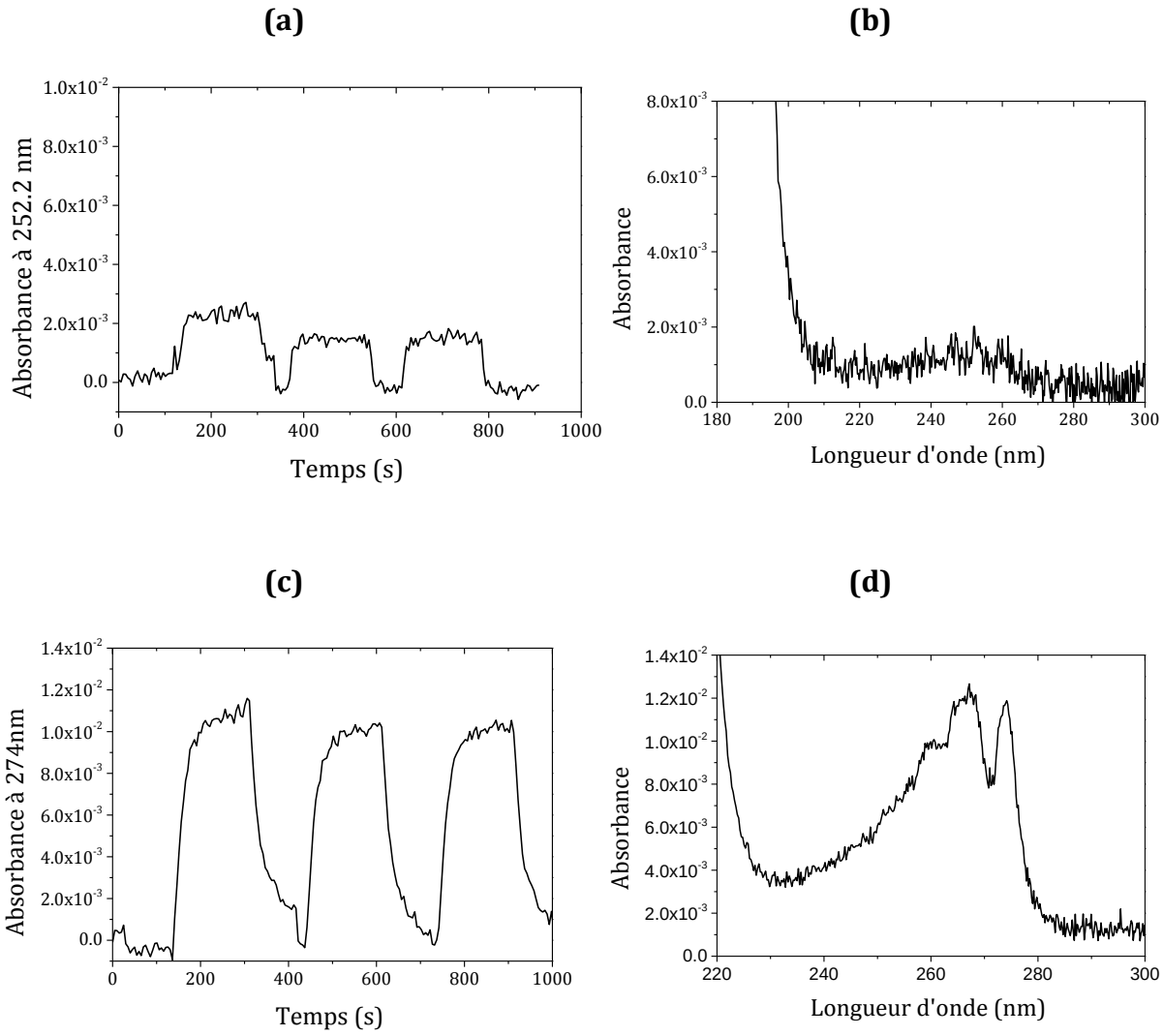

Figure IV.105 : (a) Cycles d'adsorption-désorption et (b) Spectre d'absorption mesuré en présence de 60 ppm_v de benzène ; (c) Cycles d'adsorption-désorption et (d) Spectre d'absorption mesurés en présence de 20 ppm_v de p-xylène sur un film de SiO_2-CTAB. 40 % d'humidité initiale et sécheur d'air en colonne

Lorsque nous étudions plus en détail les figures IV.104 et IV.105, nous remarquons que le toluène et le p-xylène sont aisément mesurables. En effet, les pics d'absorption (respectivement à 267 nm et 274 nm) sont clairement visibles alors que dans le cas du benzène, ce pic (à 252 nm) est difficilement discernable.

En résumé, la présence de l'humidité ambiante interfère avec l'adsorption du toluène. Toutefois, l'ajout du sécheur d'air permet d'obtenir un signal du toluène quasiment au même niveau que celui lorsque l'air est initialement sec. Les tests réalisés dans le cas où le polluant est le benzène ou le p-xylène montrent qu'il est également

possible de détecter ces polluants lorsque l'air est initialement humide en utilisant le sécheur. La détection du benzène est plus difficile puisque le pic sur le spectre d'absorption à la longueur d'onde caractéristique est bien moins marqué qu'avec le toluène ou le p-xylène.

Le film SiO_2-Nano (3 dépôts) a également été soumis à un test d'évaluation de l'impact du sécheur en présence d'air à humidité initialement ambiante. Ce test est réalisé afin de valider le bon fonctionnement de l'assèchement quel que soit le type de matériau considéré. La figure IV.106 présente la variation d'absorbance mesurée suite à l'exposition à 20 ppm_v de toluène sous air sec ou sous air à humidité initialement ambiante (d'environ 50 %).

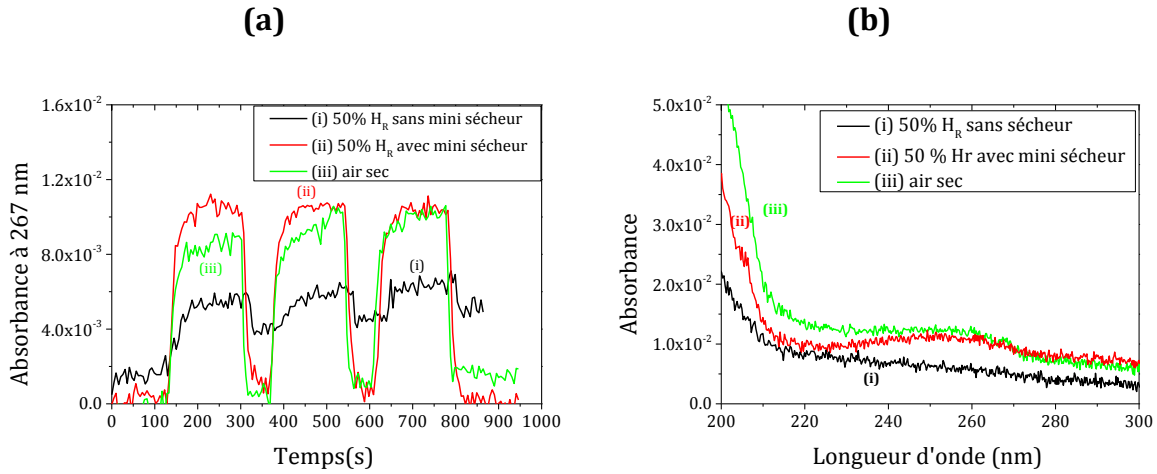

Figure IV.106 : Effet de l'introduction du sécheur d'air sur l'adsorption du toluène avec le film SiO_2-Nano (3 dépôts) (a) absorbance à 267 nm mesurée en fonction du temps (b) spectres d'absorption dans trois conditions différentes.

Comme nous pouvons le remarquer, la présence du sécheur permet de conserver la totalité du signal du toluène. En effet, dans le cas sous air sec, l'absorbance moyenne à 267 nm est de 10.0×10^{-3}, de 1.0×10^{-3} pour le cas sous air initialement à 50 % d'humidité relative sans sécheur et elle atteint 9.5×10^{-3} avec le sécheur. Ce résultat positif nous permet de conclure que le sécheur est efficace quel que soit le matériau adsorbant considéré.

En conclusion, la présence du système d'assèchement d'air en amont de la cellule de mesure est donc primordiale pour effectuer une mesure des BTX en présence d'une

humidité ambiante élevée et par la même occasion il permet d'éviter l'adsorption concurrentielle de l'eau sur le film. Alors que le problème lié à l'humidité est résolu, l'impact du système d'assèchement sur les interférents organiques polaires et apolaire doit être étudié. La section suivante présente les résultats liés à ces différentes compositions d'atmosphères polluées.

IV.2.2. Impact du système d'assèchement sur l'absorbance mesurée avec film SiO_2-CTAB en présence d'interférents

Lors de l'évaluation instrumentale du système d'assèchement sur la conservation des molécules polaires et apolaire, les résultats précédents ont montré qu'une élimination des molécules organiques polaires s'opère en même temps que les molécules d'eau. A contrario, une conservation des molécules apolaire que nous avons considérées a été observée (les BTX ainsi que le cyclohexane). L'adsorption est mesurée en présence d'interférents possibles afin de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation du film SiO_2-CTAB dans un analyseur. L'adsorption du toluène en présence de quelques interférents organiques (butanone, acétone, éthanol et cyclohexane) a été évaluée en absence et en présence du sécheur d'air. Dans l'optique de pouvoir visualiser l'effet des différents interférents, trois expériences consécutives ont été faites : la première a pour but d'évaluer l'adsorption des interférents seuls en air sec avec une concentration d'interférent de 40 ppm_v. La seconde a pour objectif de jauger l'efficacité d'assèchement de l'air et l'évacuation des interférents. Cette configuration est réalisée avec de l'air initialement à humidité ambiante et la présence uniquement d'un interférent. La troisième a pour but d'évaluer l'adsorption du toluène en présence des interférents à partir d'air ambiant et en utilisant le système d'assèchement d'air. Dans cette configuration, le toluène est généré à 20 ppm_v et l'interférent à 40 ppm_v.

IV.2.1.1. Etude de l'effet des interférents polaires sans système d'assèchement d'air

Les polluants choisis pour l'évaluation de l'effet de la présence des interférents polaires sont la butanone, l'acétone et l'éthanol. Comme précisé dans la présentation des configurations, le film SiO_2-CTAB a été initialement exposé à 40 ppm_v de chaque interférent en air sec et en absence du sécheur d'air. La figure IV.107 présente les cycles

d'adsorption-désorption ainsi que le spectre d'absorption pendant une phase d'exposition de l'interférent seul et du toluène seul.

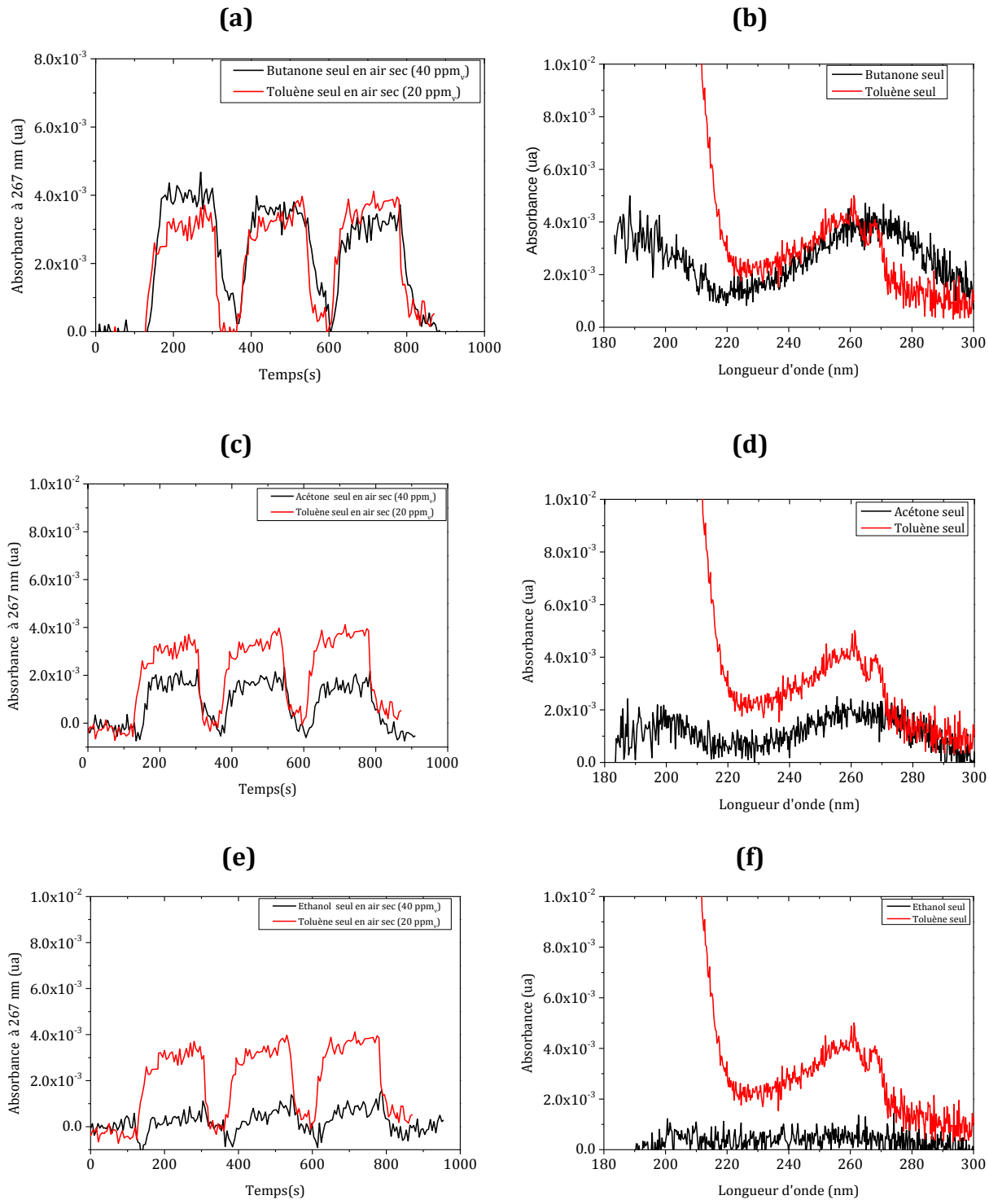

Figure IV.107 : Cycles d'adsorption-désorption (a,c,e) et spectres d'absorption (b,d,f) des interférents polaires (butanone, acétone et éthanol) mesurés avec un film SiO_2-CTAB en présence de 20 ppm_v de toluène et 40 ppm_v d'interférents

Lors de l'exposition du film SiO_2-CTAB aux polluants polaires, un spectre de ses interférents apparait aux longueurs d'ondes utilisées pour des BTX. De plus, l'intensité de cette bande d'absorption à 267 nm en présence de 40 ppm_v de ces interférents polaires dépasse dans certains cas celle donnée par le toluène à 20 ppm_v. De plus, nous remarquons que les spectres d'absorption du toluène et des interférents peuvent être similaires, et donc, une déconvolution spectrale sera complexe. L'intensité de l'absorbance à 267 nm dans les cycles d'exposition de la butanone est plus élevée (3.5×10^{-3}) que celle du toluène (3.0×10^{-3}). Les spectres de l'acétone et de l'éthanol sont bien moins intenses que celui du toluène. L'absorbance à 267 nm de ces deux interférents durant les cycles d'expositions est plus basse que celle du toluène puisqu'elle est de 2.0×10^{-3} dans le cas de l'acétone et de 1.0×10^{-3} dans celui de l'éthanol.

IV.2.2.2. Etude de l'effet des interférents polaires en présence du système d'assèchement d'air

L'impact du système d'assèchement sur les interférents dans le circuit de mesure est présenté (circuit soumis à une atmosphère à humidité ambiante). La figure IV.108 présente les résultats pour ces configurations. Les courbes (a), (c) et (e) montrent l'absorbance à 267nm durant les cycles d'adsorption-désorption alors que les courbes (b), (d) et (f) présentent, quant à elle, les mesures effectuées avec un capteur SnO_2 qui se trouve entre la cellule de mesure et le sécheur.

Nous remarquons que le mini-sécheur résout totalement le problème des interférents polaires à 40 ppm_v. En effet, ces interférents sont totalement éliminés par le sécheur. Les figures IV.108 (a), (c) et (e) montrent très nettement que l'absorbance à 267 nm est quasi-nulle et qu'aucun cycle d'adsorption-désorption est discernable. Ce constat est renforcé par les figures IV.108 (b), (d) et (f) où le capteur SnO_2 donne un signal constant dans le temps montrant que les interférents polaires sont éliminés lorsque l'air passe dans le sécheur. Ce résultat était attendu sur la base des observations présentées dans la section IV.1.2.4 en absence de matériau adsorbant.

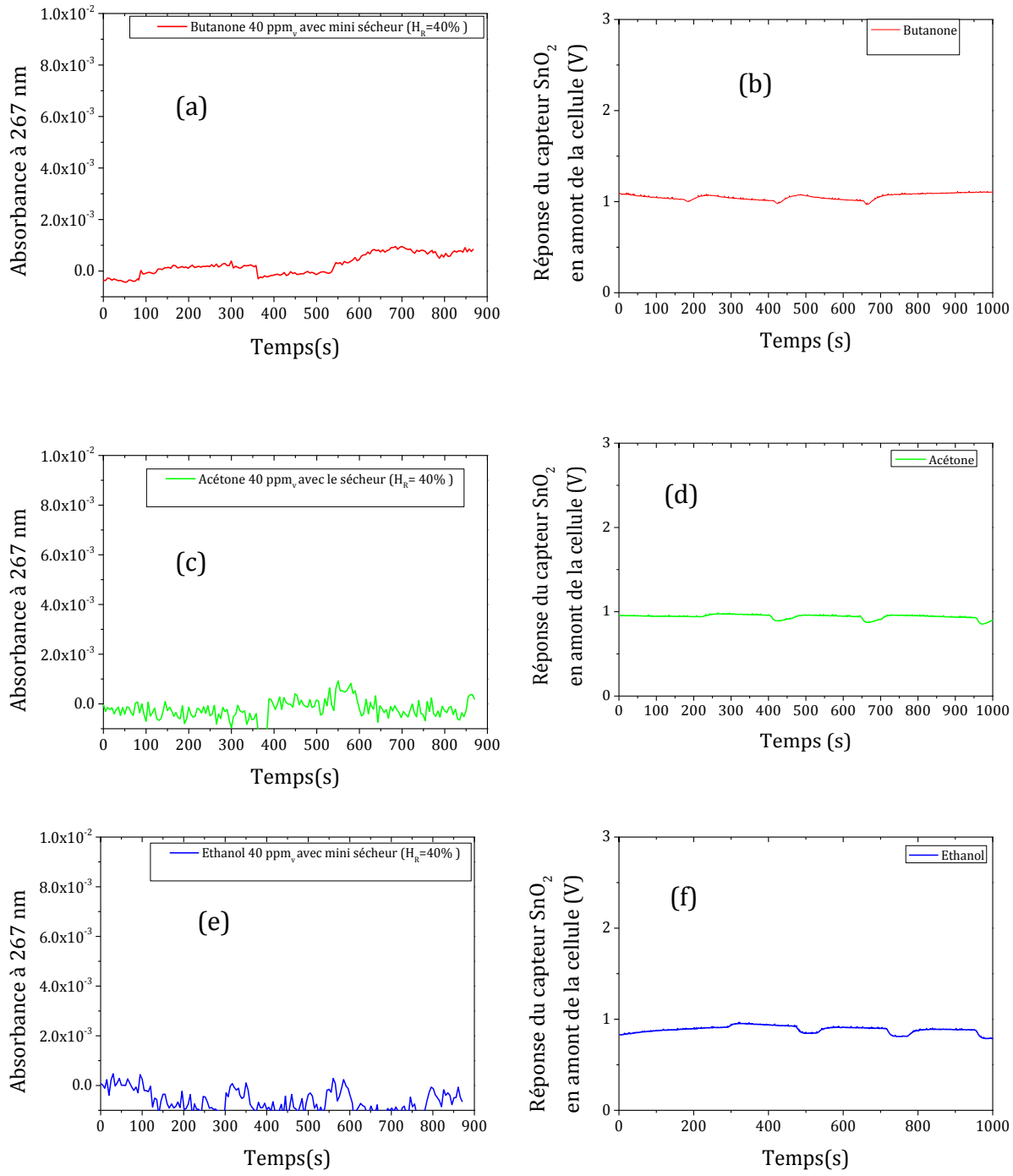

Figure IV.108 : Cycles d'adsorption-désorption (a,c,e) - Réponse du capteur SnO_2 placé en amont (b,d,f); 40 ppm_v d'interférents polaires avec un film SiO2-CTAB

Par conséquent, le sécheur en présence d'interférents organiques polaires donne des résultats très encourageants dans la mesure où ces interférents étudiés sont totalement éliminés de l'air entrant dans la cellule de mesure. La mesure devient, en présence du sécheur, complètement insensible à ce type d'interférent. Nous considérons maintenant le cas d'un interférent apolaire : le cyclohexane.

IV.2.1.3. Etude de l'effet des interférents apolaire : essais avec le cyclohexane

Une analyse de l'effet de la présence du cyclohexane sur l'adsorption du toluène sur le film SiO_2-CTAB est réalisée. Lors de ces tests, le film SiO_2-CTAB est exposé à 40 ppm_v de cyclohexane en atmosphère à humidité ambiante initiale en présence du sécheur. La figure IV.109 présente le résultat du suivi cinétique ainsi que la mesure réalisée par le capteur SnO_2 placé entre la cellule de mesure et le sécheur. Très clairement, le cyclohexane n'est pas évacué par le sécheur puisque nous visualisons nettement les trois cycles d'adsorption-désorption de l'essai avec le capteur SnO_2.

Nous remarquons que la ligne de base du capteur SnO_2 se situe au niveau de 0.9 V et qu'il atteint 2 V pendant les phases d'exposition. L'absorbance à 267 nm reste constante à 0 et montre que l'interférent apolaire utilisé soit ne s'adsorbe pas sur le film SiO_2-CTAB soit est transparent a cette longueur d'onde. L'interférent apolaire ne constitue donc pas un problème pour l'application du capteur sur le terrain.

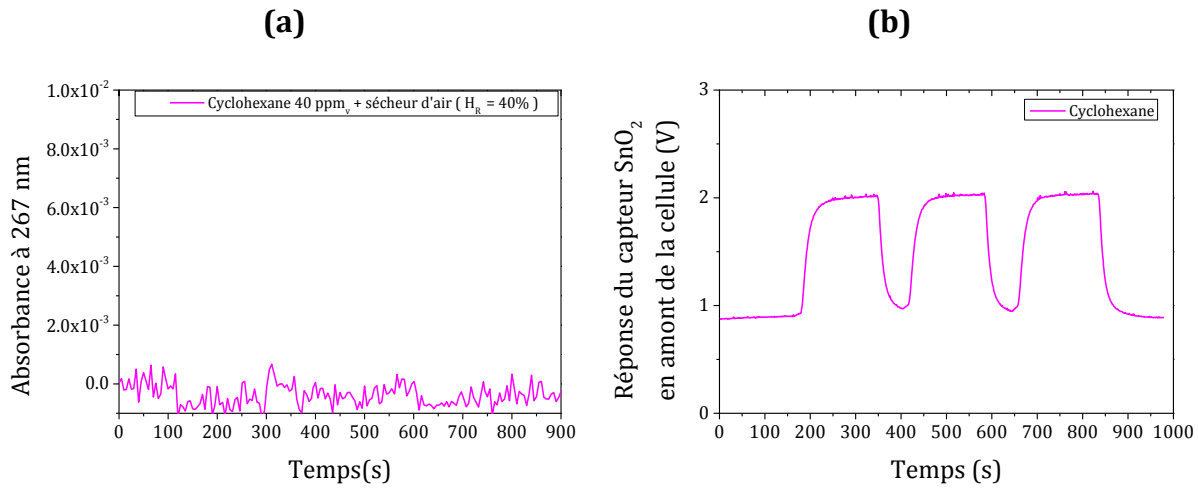

Figure IV.109 : (a) Cycles d'adsorption-désorption - (b) Réponse du capteur SnO_2

IV.2.1.4. Etude de l'effet de présence des interférents polaires et apolaire sur la détection du toluène en utilisant le système d'assèchement d'air

Le film SiO_2-CTAB a été exposé au toluène (20 ppm_v) en présence des différents interférents polaires ou apolaire selon le protocole standard dans des conditions d'humidité normale (H_R=40 %) et en présence du sécheur. La figure IV.110 présente le suivi cinétique de l'adsorption du toluène seul ou en présence de chacun des interférents.

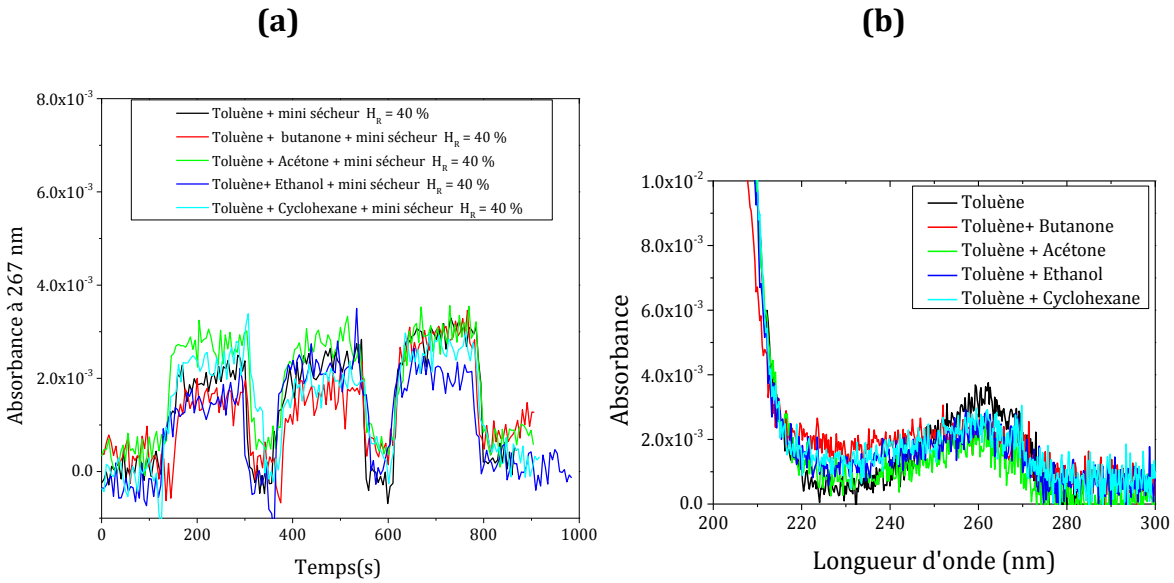

Figure IV.110 : (a) Suivi cinétique de l'adsorption du toluène seul ou en présence des différents interférents à 267 nm en utilisant le sécheur d'air (b) spectre enregistré pour le toluène seul ou le mélange toluène+interférent dans les même conditions

Nous pouvons remarquer que les interférents considérés n'influent pas de façon significative ni sur l'absorbance à 267 nm ni sur le spectre du toluène. En effet, cette absorbance est similaire dans les 5 expériences faites. Avec le toluène seul l'absorbance moyenne à 267 nm est de 2.5×10^{-3} alors qu'en présence de la butanone elle est de 2.3×10^{-3}, de 3.0×10^{-3} avec l'acétone, 2.1×10^{-3} avec l'éthanol et 2.2×10^{-3} avec le cyclohexane. Les spectres d'absorption se superposent parfaitement au bruit expérimental près quel que soit l'interférent considéré.

Nous confirmons donc que l'ajout du sécheur permet la détection du toluène en air initialement humide en présence d'interférents organiques polaires ou apolaire sans perte significative de l'intensité du signal détecté ni perturbation du spectre de toluène.

IV.2.1.5. Résumé de l'impact du système d'assèchement sur la détection des BTX en présence des interférents

Dans cette section, l'adsorption du toluène sur le film SiO_2-CTAB a été étudiée en présence des interférents organiques polaires et apolaire. L'impact que pourrait avoir les interférents organiques polaires en air sec a été mesuré. Le spectre des interférents organiques polaires est loin d'être négligeable par rapport à celui du toluène à 267 nm. Ils sont donc potentiellement problématiques s'ils sont présents. Néanmoins, avec l'ajout du sécheur, les interférents organiques polaires sont éliminés comme les molécules d'eau. Ils n'ont donc plus aucun impact sur la détection du toluène effectuée avec le film SiO_2-CTAB. Un interférent apolaire, le cyclohexane a été considéré. L'interférent organique apolaire n'est pas éliminé par le sécheur mais ne perturbe pas la détection du toluène. Nous nous sommes ensuite intéressés à la reproductibilité de la mesure d'absorption faite avec un film SiO_2-CTAB en présence d'humidité.

IV.2.2. Etude de la reproductibilité de la détection du toluène par les films SiO_2-CTAB en présence d'humidité

L'étude de la reproductibilité du film SiO_2-CTAB effectuée en air sec (environ 5 %) avec une concentration en toluène de 20 ppm_v. Cette première évaluation de la reproductibilité a montré un très bon résultat où l'absorbance moyenne à 267 nm est de $(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ et un écart-type inférieur à 10 %. Dans cette section, 4 films SiO_2-CTAB issus d'une synthèse spécifique à cette partie de l'étude sont testés sous air à humidité ambiante initiale. Le sécheur est mis en place et les essais sont réalisés sous une humidité relative d'environ 40 % avec une exposition des films à une concentration de toluène de 20 ppm_v. La figure IV.111 présente l'ensemble des résultats pour les huit essais (4 sous air sec et 4 sous humidité ambiante).

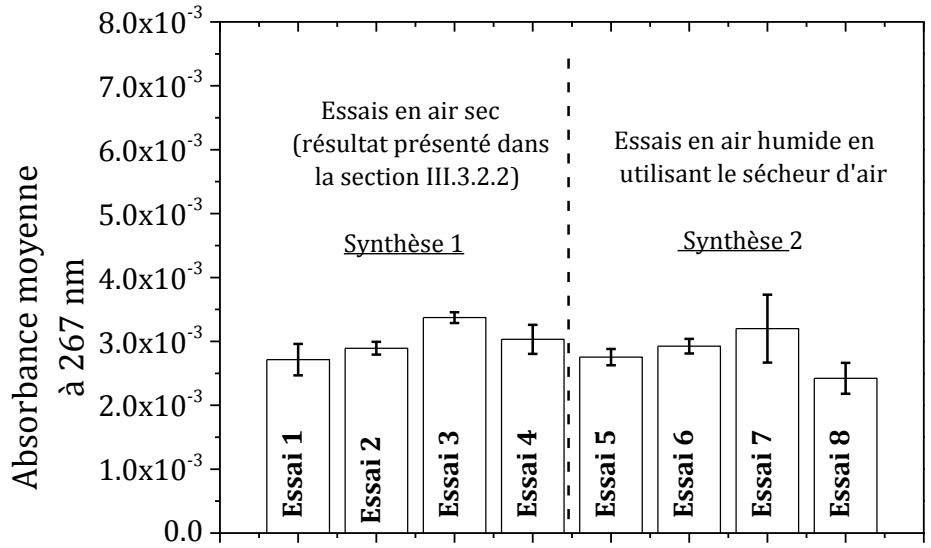

Figure IV.111 : Absorbances moyennes à 267 nm pour 20ppm$_v$ de toluène avec 8 films SiO_2-CTAB

Le film SiO_2-CTAB présente une très bonne reproductibilité. En effet, les 4 essais de reproductibilité effectués en air humide montrent des absorbances moyennes à 267 nm très proches. Pour le film 5, elle est d'environ $(2.7 \pm 0.2) \times 10^{-3}$, de $(2.9 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ pour le film 6, de $(3.1 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ pour le film 7 et de $(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ pour le dernier. En moyenne, ces 4 films donnent une absorbance à 267 nm de $(2.8 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ avec un écart-type de moins de 10 %. L'absorbance moyenne à 267 nm de la première série de 4 films est identique à celle de la seconde série testée. Par conséquent, les films SiO_2-CTAB sont reproductibles d'une synthèse à l'autre. Similairement aux films SiO_2-F127 (présenté dans le chapitre précédent), les films SiO_2-CTAB présentent une reproductibilité satisfaisante (écart type ≤ 10 %).

Le dernier point évalué avec ce film est la limite de détection des BTX sous air humide.

IV.2.3. Limites de détection des films SiO_2-CTAB et lois d'adsorption des BTX

Afin de déterminer les limites de détection avec le film SiO_2-CTAB, celui-ci a été exposé à des concentrations croissantes de 1 à 100 ppm$_v$ des BTpX (uniquement le p-xylène dans la famille des xylènes est évalué). L'objectif de cette exposition croissante en polluant peut se résumer en trois points : le premier est de vérifier si, à l'instar des films

SiO_2-Nano (chapitre III), une mesure quantitative est possible avec ce film. Le deuxième est de déterminer la limite de détection du capteur.

La limite de détection est traitée de deux manières différentes. La première consiste à utiliser la cellule de mesure jusqu'à présent considérée (cellule monoplaque). Dans la seconde, une cellule de mesure multi-plaques (5 plaques) est mise en œuvre. La cellule multi-plaques a pour but de diminuer la limite de détection en augmentant la surface d'adsorption disponible. Les résultats obtenus sont développés dans les deux sections suivantes.

IV.2.3.1. Evaluation de la limite de détection et de quantification des BTX pour une cellule de mesure monoplaque contenant une plaque revêtue du matériau SiO_2-CTAB

Les films SiO_2-CTAB dans la cellule de mesure monoplaque ont été exposés à différentes concentrations des BTpX générées dans une atmosphère ayant une humidité comprise entre 40 et 50 % et une température de 20 °C. Le sécheur en colonne est alors indispensable afin d'évacuer l'eau. La figure IV.112 présente l'ensemble des résultats de l'étalonnage au benzène, toluène et p-xylène. Les figures IV.112 (a) et (b) correspondent respectivement au cycle d'adsorption-désorption et aux spectres d'absorptions pendant la phase d'exposition au toluène. En suivant le même schéma de présentation, les figures IV.112 (c) et (d) sont relatives au benzène et les figures IV.112 (e) et (f) au p-xylène. Dans le cas du toluène, du benzène ou du p-xylène, il y a une augmentation de la valeur de l'absorbance en fonction de la concentration de polluant. Nous constatons aussi que c'est dans le cas du toluène et du p-xylène que cette croissance est la plus importante. Au niveau de l'absorbance moyenne à 267 nm dans le cas du toluène, à 10 ppm_v elle est de 1×10^{-3} et à 100 ppm_v elle s'approche de 7×10^{-3}. Dans le cas du p-xylène, à 10 ppm_v l'absorbance à 274 nm est de 5×10^{-3} et à 100 ppm_v elle tend vers 30×10^{-3}. Alors que pour le benzène, à 10 ppm_v l'absorbance à 252 nm est seulement de 0.5×10^{-3} et à 100 ppm_v elle est de 3.5×10^{-3}.

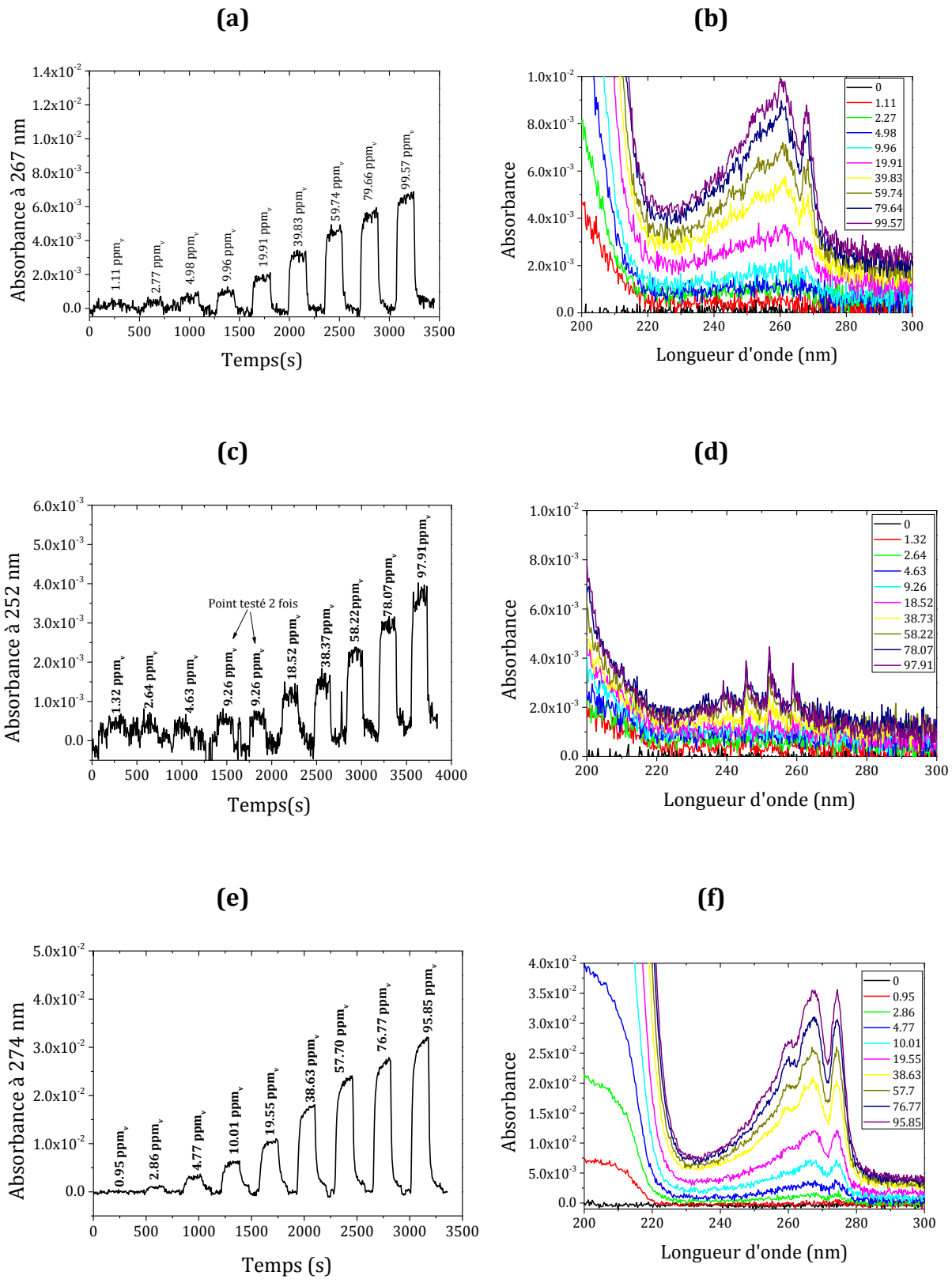

Figure IV.112 : Cycle d'adsorption-désorption (a) du toluène (267nm), (c) du benzène (252nm) et (e) du p-xylène (274nm). Spectres d'absorption mesurés en présence de (b) toluène, (d) benzène et (f) p-xylène. Cellule monoplaque

A partir de ces valeurs, nous remarquons que l'absorbance est plus faible dans le cas du benzène que pour le toluène ou le p-xylène. Une définition classique-statistique de la limite de détection (LD) est qu'il y a un rapport de 3 entre l'intensité du signal détecté et le bruit de fond comme montré dans la relation suivante :

$$\mathrm{LD} = 3 \times \frac{Signal\ détecté}{Bruit\ de\ fond} \qquad \text{(IV.1)}$$

Cependant, lors des essais pour l'évaluation des limites de détection pour chaque polluant avec les différents matériaux développés, un certain nombre de difficultés sont apparues pour avoir une définition rigoureuse du bruit de fond. L'approche classique pour la détermination du bruit de fond est de se placer à une longueur d'onde hors du domaine spectral du polluant à analyser et comprise entre 320 et 400 nm. Nous nous basons sur une approche plus empirique. Nous retenons comme limite de détection la valeur de la concentration à laquelle nous distinguons nettement un spectre de l'entité étudiée du bruit de fond enregistré.

Lorsque la valeur de la limite de détection est obtenue, la limite de quantification (LQ) peut être définie par la relation suivante :

$$\mathrm{LQ} = 3 \times \mathrm{LD} \qquad \text{(IV.2)}$$

Toutefois, cette définition suppose que la courbe d'étalonnage est linéaire sur les basses concentrations. Or dans le cas des BTpX sur les films SiO_2-CTAB ce n'est pas vérifié (figure IV.113). Nous remarquons sur cette figure que les concentrations et les absorbances correspondantes sont régies par une relation non linéaire.

On retient quand même le facteur 3 entre LQ et LD même si la courbe d'étalonnage nous laisse penser que ce facteur devrait être revu à la baisse. Le tableau IV.24 résume les différentes limites (LD et LQ) obtenues empiriquement sur les courbes d'étalonnage de la cellule de mesure monoplaque avec le film SiO_2-CTAB.

Tableau IV.24 : Limites de détection et de quantification empiriques des BTpX avec la cellule de mesure monoplaque et le film SiO_2-CTAB

Polluant étudié	Limite de détection empirique	Limite de quantification empirique
toluène (267 nm)	2 ppm_v	6 ppm_v
benzène (252 nm)	10 ppm_v	30 ppm_v
p-xylène (274 nm)	1 ppm_v	3 ppm_v

Nous remarquons d'après ce tableau, la limite de détection et de quantification sont bien plus basse que la VLEP dans le cas du toluène et du p-xylène. Toutefois, dans le cas du benzène, la limite de détection est 10 fois supérieure à la $VLEP_{8h}$. De plus sur la figure IV.113, nous constatons que l'ordre de sensibilité observé avec le film SiO_2-Nano est conservé. A savoir que la sensibilité de la détection au p-xylène est supérieure à celle du toluène qui est, quant à elle, supérieure à celle du benzène. Cette sensibilité est donc vraisemblablement liée aux caractéristiques spectrales des entités à analyser, et aux affinités relatives de ces molécules pour la silice.

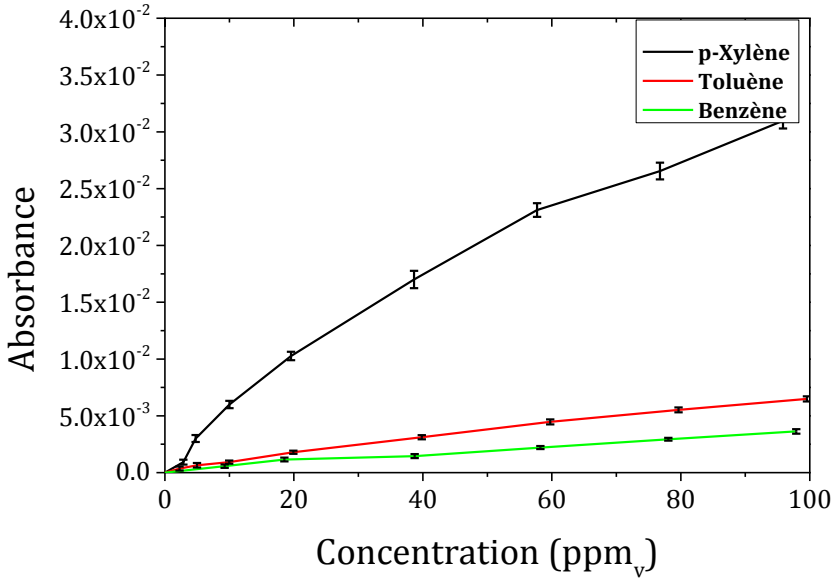

Figure IV.113 : Courbes d'étalonnage des BTpX obtenues avec la cellule (film SiO_2-CTAB à hygrométrie initiale ambiante et avec le sécheur en colonne), les longueurs d'onde utilisées sont 252 nm pour le benzène, 267 nm pour le toluène et 274 pour le p-xylène

Sur la figure IV.113, nous voyons que les courbes d'étalonnage correspondent à une isotherme d'adsorption de Freundlich.

Dans cette partie, un étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en BTpX a été fait dans le cas d'une cellule de mesure monoplaque avec des films SiO_2-CTAB. Les limites de détection du toluène et du p-xylène sont inférieures aux $VLEP_{8h}$ mais la limite de détection du benzène reste supérieure à celle-ci (ceci était également observé dans le cas des films SiO_2-Nano). C'est pourquoi, afin de diminuer la limite de détection, nous avons utilisé une cellule multi-plaques (composé de 5 plaques SiO_2-CTAB). La section suivante présente les résultats de l'étude de la cellule de mesure multi-plaques.

IV.2.3.2. Evaluation de la limite de détection et de quantification des BTX pour une cellule de mesure multi-plaques contenant cinq plaques revêtues du matériau SiO_2-CTAB

Tous les essais réalisés jusqu'ici sur les films SiO_2-CTAB montrent des résultats encourageants et l'utilisation de ces films dans un analyseur appliqué semble possible. Néanmoins, même si lors de l'étalonnage de la cellule de mesure monoplaque, la limite de détection du toluène et du p-xylène a été en dessous de la $VLEP_{8h}$, celle du benzène est 10 fois supérieure à la $VLEP_{8h}$.

La transmittance des films SiO_2-CTAB est d'environ 90 % aux longueurs d'ondes qui nous intéressent. Ceci est très important puisque cela signifie que le matériau laisse passer une grande partie des UV émis par la lampe. Par conséquent, il est théoriquement possible de placer dans le trajet optique plusieurs plaques sans engendrer une trop grande perte en intensité de la lumière. C'est pourquoi, une cellule de mesure pouvant accueillir jusqu'à 5 plaques a été fabriquée spécialement pour ces essais (figure IV.114).

(a) **(b)**

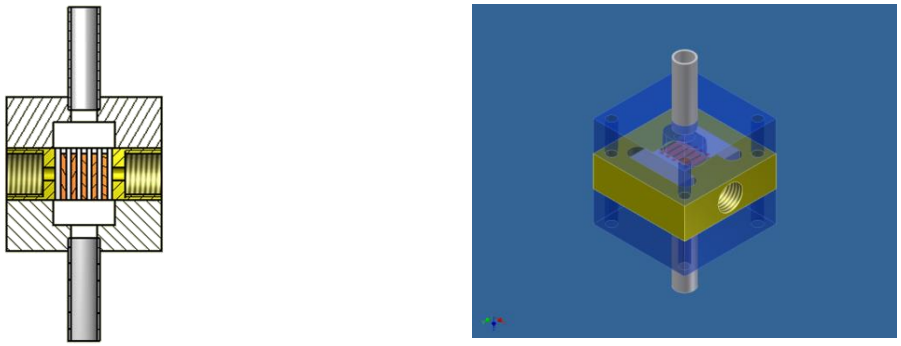

Figure IV.114: Plans de la cellule de mesure multi-plaques avec une (a) vue 2D - (b) et 3D

L'intérêt de cette nouvelle configuration réside dans la possibilité d'augmenter la surface d'adsorption disponible du polluant (donc une meilleure sensibilité) sans pour autant créer des épaisseurs trop importantes (comme avec les matériaux monolithiques). Avant d'effectuer l'étalonnage, il est important de vérifier la transmittance de la cellule multi-plaques. La transmittance de la cellule contenant les 5 films est de l'ordre de 30 % à 267 nm (figure IV.115). Par conséquent, il y a assez de lumière qui traverse la cellule multi-plaques contenant 5 plaques SiO_2-CTAB afin d'avoir un bon rapport signal/bruit.

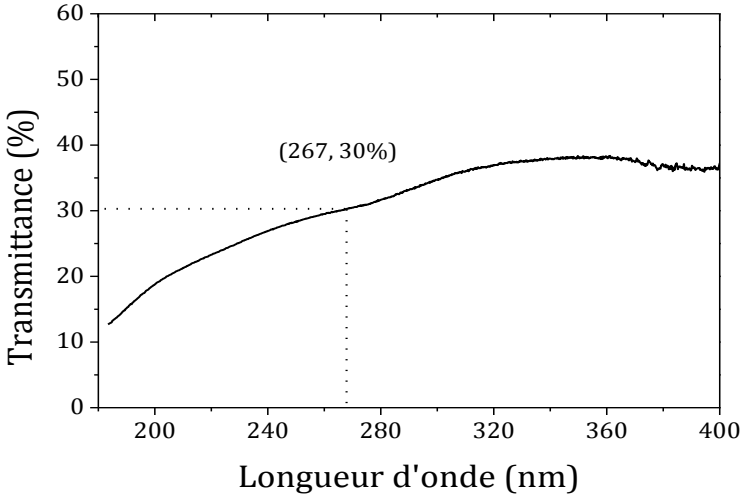

Figure IV. 115: Transmittance à travers 5 films SiO2-CTAB placés dans la cellule multi-plaques

L'étalonnage de 5 plaques SiO_2-CTAB placés dans la cellule multi-plaques aux BTpX a été réalisé. La figure IV.116 présente les résultats de cet étalonnage comme il a été fait dans le cas de la cellule monoplaque. Nous remarquons sur ces courbes que le signal d'absorbance croît avec la concentration. De plus, les figures IV.116 (a), (c) et (e) montrent que la limite de détection est réduite. Nous constatons également que l'amplitude entre le cas à 10 ppm_v et à 100 ppm_v pour chaque polluant est plus importante que dans le cas de la cellule monoplaque. En effet, dans le cas du toluène, à 13 ppm_v nous mesurons 1.8×10^{-2} d'absorbance à 267 nm et à 100 ppm_v elle est de 7×10^{-2}. En ce qui concerne le p-xylène, l'absorbance à 274 nm à 10 ppm_v est de l'ordre de 1×10^{-1} et à 120 ppm_v elle devient 3.8×10^{-1}. Finalement pour le benzène l'absorbance à 252 nm passe de 1×10^{-3} pour 10 ppm_v à 15×10^{-3} pour 130 ppm_v.

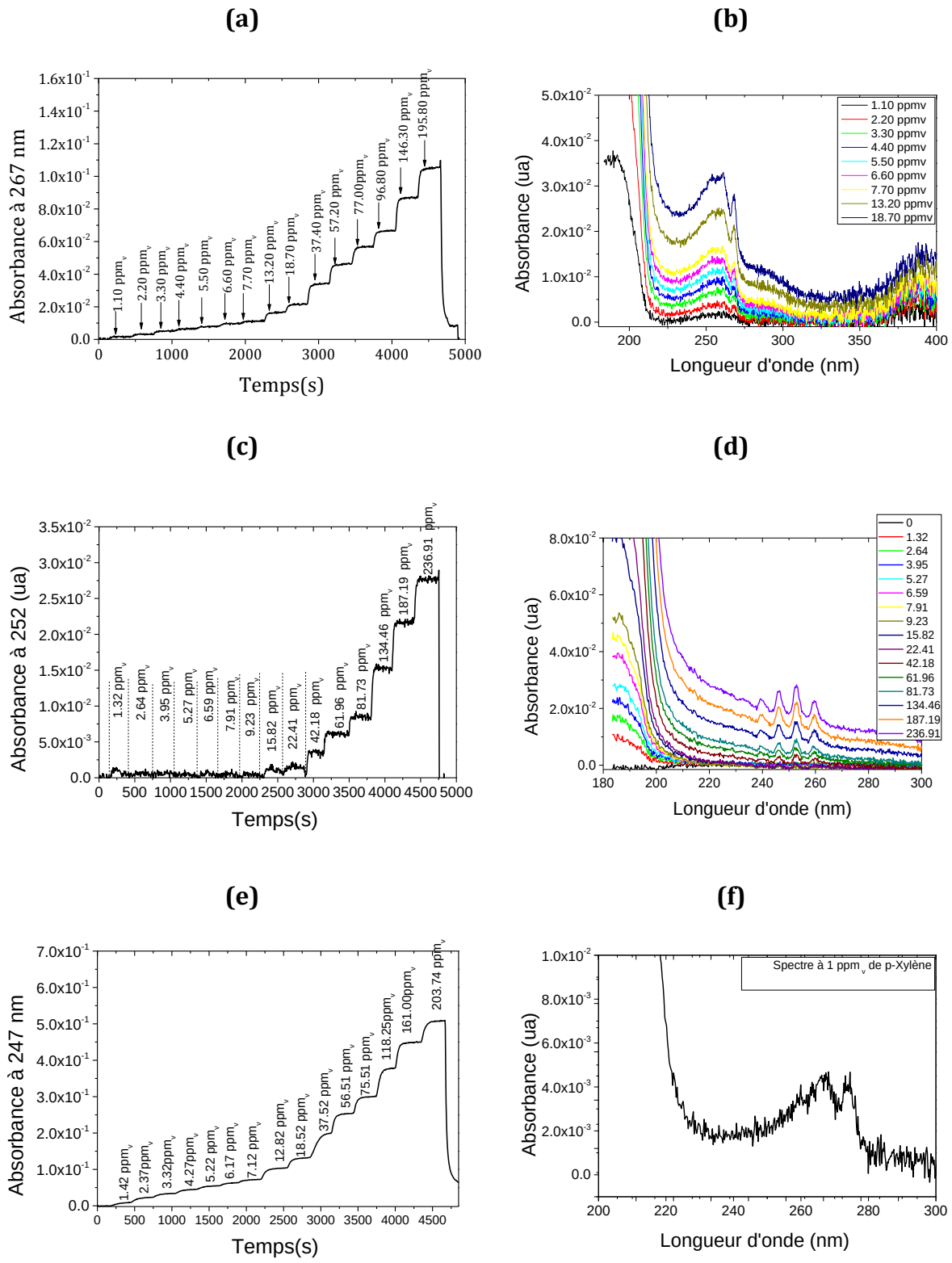

Figure IV.116 : Absorbances mesurées avec la cellule multi-plaques en présence de (a) toluène (267nm), (c) benzène (252nm) et (e) p-xylène (274nm); Spectres d'absorption mesurés pendant la phase d'exposition aux différentes concentrations testées de (b) toluène, (d) benzène et (f) p-xylène.

Le tableau IV.25 résume les limites de détection et de quantification empiriques obtenues à partir de cet étalonnage.

Tableau IV.25: Limites de détection et de quantification empiriques des BTpX avec la cellule de mesure multi-plaques et 5 films SiO_2-CTAB

Polluant étudié	Limite de détection empirique	Limite de quantification empirique
toluène (262 nm)	1 ppm_v	3 ppm_v
Benzène (252 nm)	5 ppm_v	15 ppm_v
p-xylène (274 nm)	<1 ppm_v	≈1 ppm_v

D'après le tableau IV.25, nous remarquons que la limite de détection est bien réduite pour chaque BTpX étudié. Néanmoins pour le cas du benzène nous restons toujours légèrement au-dessus de la $VLEP_{8h}$. La figure IV.117 représente la comparaison entre les courbes d'étalonnage de la cellule multi-plaques et celles de la cellule monoplaque.

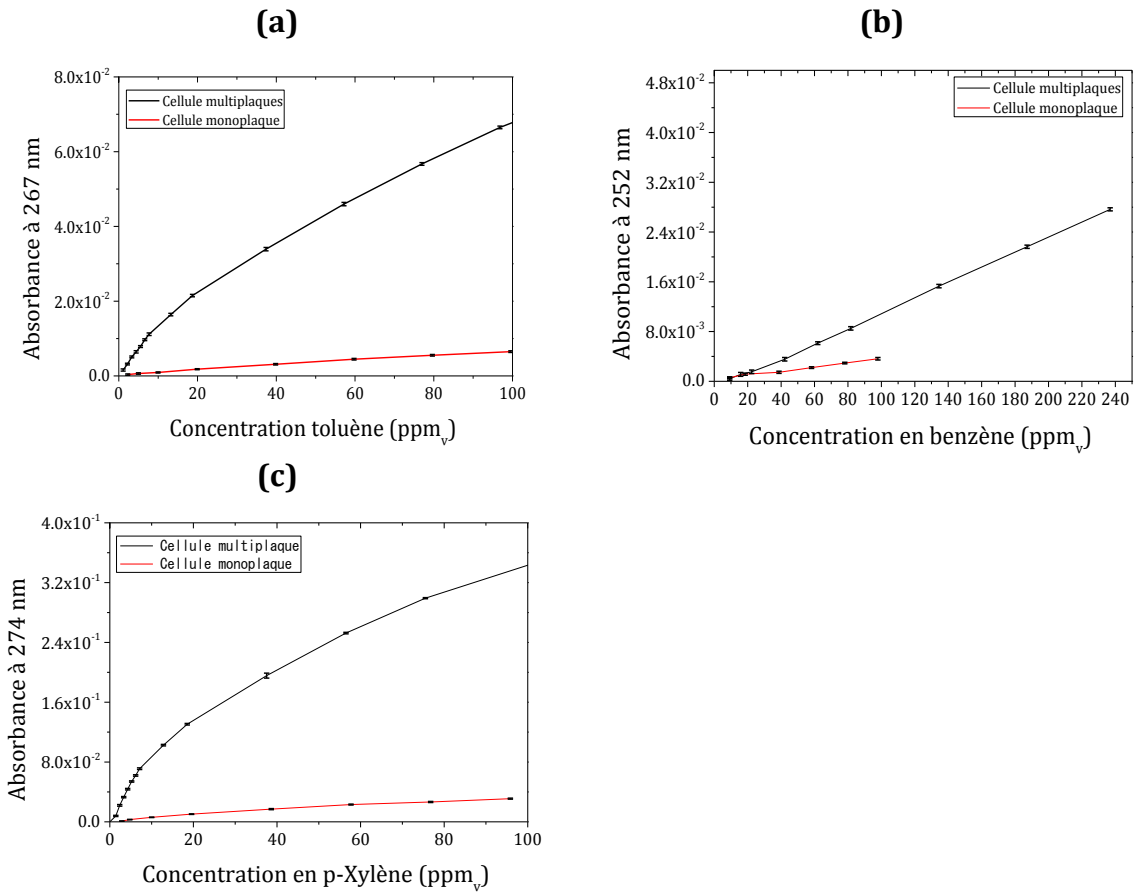

Figure IV.117 : Courbes d'étalonnage des BTpX obtenues avec la cellule multi-plaques comprenant 5 plaques revêtues par des films SiO_2-CTAB à des conditions d'hygrométrie ambiante et en utilisant le sécheur en colonne comparées à celles obtenus avec la cellule monoplaque

IV.2.3.3. Alternative à la quantification du benzène : utilisation de la longueur d'onde commune aux BTX

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, le matériau adsorbant type SiO_2-CTAB satisfait les conditions primordiales pour être intégré dans l'analyseur final. En effet, l'étude de sa stabilité dans le temps a révélé une réponse constante sur 45 jours d'essais. Les limites de détection ont pu être améliorées pour le toluène et le p-xylène en utilisant une cellule multi-plaques et une détection de l'ordre du dixième de la $VLEP_{8h}$ a pu être réalisée pour le toluène et du cinquantième de la $VLEP_{8h}$ pour le p-xylène. Néanmoins, la limite de détection du benzène n'a pas été suffisamment améliorée par la cellule multi-plaques pour détecter la $VLEP_{8h}$ du benzène à savoir 1 ppm_v. En effet, une limite de détection inférieure pour le benzène de 5 ppm_v à la longueur d'onde 252 nm a été obtenue mais ne répond pas à la réglementation en vigueur. La longueur d'onde choisie pour le suivi du benzène ne permettant pas d'atteindre la $VLEP_{8h}$ réglementaire de celui-ci, nous nous sommes alors intéressés de plus près à la totalité du spectre du benzène. Nous avons remarqué qu'à 190 nm, une détection est possible jusqu'à environ 1 ppm_v (figure IV.118).

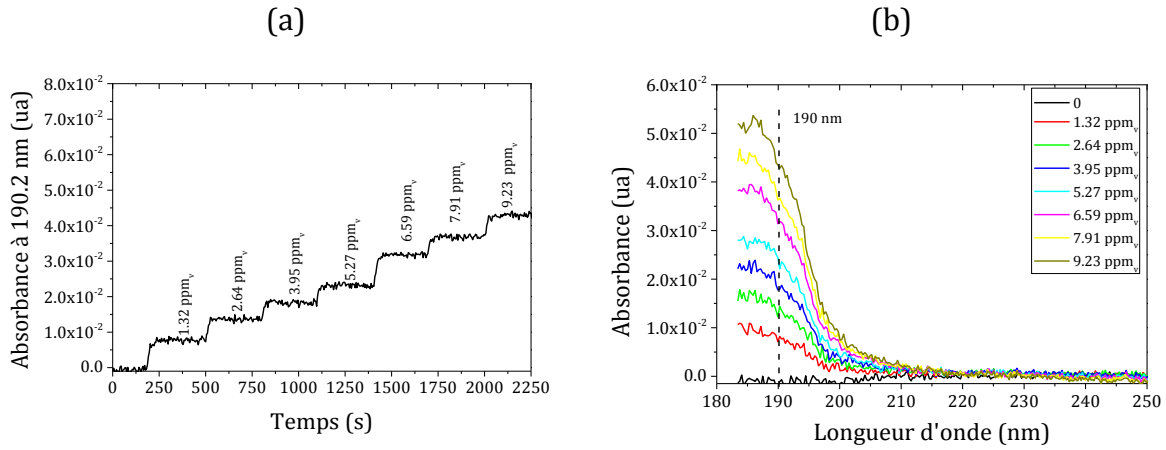

Figure IV.118 : (a) Suivi cinétique de l'adsorption du benzène à la longueur d'onde 190 nm et (b) spectres du benzène à des concentrations inférieures à 10 ppm_v adsorbé sur 5 plaques revêtue de films SiO_2-CTAB

La longueur d'onde 190 nm est commune à plusieurs polluants. La présence du sécheur permet un tri des polluants arrivant au niveau de la cellule de mesure et théoriquement seuls les BTX et les apolaires pourront passer à travers la cellule de mesure. La

quantification du toluène et des xylènes pourrait s'effectuer avec leurs empreintes spectrales entre 220 et 280 nm. Le benzène pourrait donc être étudié avec son empreinte spectrale à 190 nm. Dans le cadre de notre recherche, nous démontrons la faisabilité d'un suivi cinétique et d'une détection à une seule longueur d'onde, néanmoins, une étude plus approfondie appliquant une déconvolution spectrale est requise afin d'exploiter plus efficacement toute la gamme spectrale des BTX.

IV.2.5. Résumé des résultats obtenus par le film SiO_2-CTAB en présence du système d'assèchement d'air Nafion®

Dans cette section de chapitre, une évaluation du sécheur sur la détection du toluène en utilisant un film SiO_2-CTAB a été réalisée.

Les premiers essais effectués avec le sécheur et sous humidité initiale ambiante (environ 50 %) ont montré que la détection des BTX est possible. En effet, lorsque nous comparons les résultats d'absorbance obtenus en air humide avec ceux obtenus en air sec, nous remarquons qu'ils sont très similaires. L'ajout d'un système d'assèchement permet de récupérer la quasi-totalité du signal obtenu à 267 nm en air sec en présence de 20 ppm_v de toluène.

Ensuite, la détection du toluène sur les films SiO_2-CTAB en présence d'interférents organiques polaires et apolaire a été étudiée. Cette étude a permis de mettre en évidence que le système d'assèchement éliminait des interférents polaires organiques (l'éthanol, l'acétone et la butanone) au même titre que les molécules d'eau et qu'il conservait l'interférent organique apolaire testé (le cyclohexane). Néanmoins, même dans le cas où le cyclohexane était présent avec le toluène, celui-ci ne perturbait pas la détection du toluène. Nous pouvons conclure que l'ensemble des interférents testés n'ont pas d'effet significatif sur la détection des BTX. Grâce à ce système, le matériau SiO_2-CTAB peut être utilisé dans des conditions d'utilisations réelles et en présence d'humidité initiale ambiante.

Des tests de reproductibilité ont été effectués. Les 4 premiers matériaux testés en air sec ont donné une absorbance moyenne à 267 nm de $(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ avec un écart-type inférieur à 10 % et les 4 derniers sous air humide ont fourni une absorbance moyenne à 267 nm de $(2.8 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ avec un écart-type d'environ 10 %.

Un étalonnage du dosage de BTpX avec des films SiO_2-CTAB est réalisé. Cet étalonnage a été effectué avec une cellule monoplaque (avec une seule plaque) ou une cellule multi-plaques (avec 5 plaques). L'utilisation de la cellule comprenant 5 plaques a réduit significativement la transmittance à 267 nm du matériau qui est passée de 90 % dans le cas d'une plaque à 30 % dans le cas de 5 plaques. La relation liant l'absorbance à la concentration n'était pas linéaire et elle semblait suivre une loi de type Freundlich. Cet étalonnage a permis de montrer que les limites de détection du toluène et du p-xylène étaient inférieures à la $VLEP_{8h}$ dans les deux configurations testées alors que celle du benzène est 10 fois supérieure à la $VLEP_{8h}$ dans le cas du système monoplaque et 5 fois supérieure dans le cas de la cellule multi-plaques. Par conséquent, la limite de détection a été diminuée en fonction du nombre de plaque présent dans la cellule. Dans le but de baisser encore la limite de détection du benzène, une autre approche de traitement spectral est envisagée prenant en compte une longueur d'onde comprise entre 183 et 220 nm. Ainsi, il été possible de détecter une concentration en benzène proche de 1 ppm_v en temps réel.

IV.3. Conclusions

Ce chapitre a été dédié à la détection des BTX dans l'air à humidité ambiante en présence de quelques interférents organiques polaires ou apolaire avec des films SiO_2-CTAB.

Tout d'abord, une validation instrumentale du sécheur a été réalisée. Celle-ci a mis en évidence que ce système était très efficace, l'air échantillonné passait rapidement d'une humidité comprise entre 35 - 50 % à une valeur inférieure à 10 %. De plus, ce système n'a pas engendré de perte des BTX dans l'air échantillonné. En effet, le taux de décroissance des BTX dans l'enceinte était constant et très faible (de l'ordre de 1 à 3 % par heure) que nous utilisions ou non le sécheur. Pour finir, l'impact de ce système sur les interférents organiques polaires (butanone, éthanol et acétone) ou apolaire (le cyclohexane) dans l'air échantillonné a été évalué. Les résultats ont montré que les interférents polaires étaient évacués par le système d'assèchement (en même temps que les molécules d'eau) puisque nous avons mesuré un taux de décroissance de ces interférents dans l'enceinte de génération compris entre 20 et 30 % par heure. Nous remarquons également dans le cas

du cyclohexane qu'il est conservé lors du passage dans le sécheur puisque son taux de décroissance est très faible (de l'ordre de 0.5 % par heure).

Le banc de mesure mis en œuvre avec le sécheur ayant été validé, ce système a été mis en œuvre avec le film SiO_2-CTAB. Tout d'abord, des essais d'adsorption du toluène, benzène et p-xylène sous air à humidité ambiante initiale ont montré que le système d'assèchement permettait d'obtenir un signal aisément discernable et similaire à ce que nous obtenions sous air sec. Ensuite, des tests de détermination du toluène en présence des différents interférents ont permis de conclure que le système d'assèchement permet de s'affranchir de la problématique des interférents polaires et que la présence du cyclohexane dans l'air échantillonné ne posait pas de soucis. Une analyse de la reproductibilité de l'absorbance à 267 nm avec les films SiO_2-CTAB sous air à humidité ambiante initiale montre des résultats très proches du cas sous air sec en ayant un écart type de mesure inférieur à 10 %. En conclusion, le sécheur n'a pas diminué le signal obtenu et a permis une mesure reproductible. Une évaluation de la limite de détection et de quantification a été menée dans le cas d'une cellule monoplaque (avec 1 plaque SiO_2-CTAB) et d'une cellule multi-plaques (avec 5 plaques SiO_2-CTAB). Avec la cellule monoplaque les limites de détections sont nettement inférieures à la $VLEP_{8h}$ pour le toluène et le p-xylène. Cependant dans le cas du benzène, la limite de détection (10 ppm_v) est dix fois supérieure à la $VLEP_{8h}$ (1 ppm_v). L'utilisation d'une cellule multi-plaques avait pour objectif de diminuer cette limite de détection. Cela s'est vérifié pour les trois polluants testés où la limite de détection du toluène devient 1 ppm_v, celle du p-xylène est <1 ppm_v et celle du benzène devient 5 ppm_v. Néanmoins, celle du benzène reste 5 fois supérieure à la $VLEP_{8h}$. La dernière stratégie pour diminuer la limite de détection du benzène était l'exploitation de la gamme spectrale incluse entre 183 et 220 nm et en particulier à la longueur d'onde 190 nm. Cette méthode permet alors de diminuer significativement la limite de détection du benzène pour atteindre une valeur proche de 1 ppm_v, c'est à dire la $VLEP_{8h}$ du benzène.

Conclusion générale et perspectives

Le travail réalisé durant cette thèse avait pour objectif de développer un analyseur en temps réel de la concentration en BTX dans le cadre de l'hygiène industrielle. Les BTX sont des composés chimiques nocifs pour la santé et ils peuvent se retrouver dans plusieurs secteurs d'activité telle que les industries pétrochimiques ou les imprimeries. Actuellement, il n'existe pas de réelle mesure des BTX en temps réel puisque la plupart des mesures existantes sont faites par prélèvement sur le terrain et analysé à postériori en laboratoire, soit un temps de traitement des échantillons de plusieurs jours. C'est pourquoi, nous avons souhaité mettre en place une mesure permettant la communication rapide de la concentration en BTX à laquelle est exposée un travailleur.

Une optimisation de l'ensemble de l'instrumentation a été effectuée dans le but de miniaturiser le plus possible l'analyseur et réduire le coût global du système. Il a été possible d'abaisser la puissance de la lampe UV utilisée, de réduire les dimensions des fibres optiques et d'automatiser les circuits fluidiques. Toutes ces modifications ont été validées en réalisant différents essais expérimentaux qui ont permis de montrer que la miniaturisation ne perturbait pas la détection du toluène.

L'évaluation de différents matériaux adsorbants a été un point important du travail effectué. Celui-ci s'est tourné dans un premier temps vers la synthèse d'un matériau monolithique en nous inspirant de résultats de la littérature. Ce matériau d'une épaisseur

conséquente (1 à 3 mm) et peu transparent (transmittance de 5 %) a permis la détection du toluène. En effet, dans le cas d'un monolithe de 3 mm, le toluène présent à 50 ppm_v dans l'air échantillonné était correctement pré-concentré conduisant à une absorbance de l'ordre de 3.5×10^{-2} avec une dispersion des mesure de 17%. Néanmoins, lors de la purge du matériau, nous avons constaté que la régénération n'était pas complète et que la ligne de base de l'absorbance à 267 nm continuait à croitre avec le nombre d'exposition de 0 avant un essai à 1×10^{-2} après 8 expositions au toluène. Cette désorption incomplète est expliquée par l'épaisseur du matériau qui favorise l'imprégnation définitive du polluant. Ce matériau ne peut donc pas être utilisé dans l'analyseur final. La seconde approche envisagée était la synthèse d'un matériau composé de la superposition de plusieurs couches de nanoparticules sur une plaque de quartz. Ces nanoparticules de 50 - 60 nm de diamètre étaient constituées de silice mésoporeuse. Cette procédure a permis d'avoir des matériaux beaucoup plus fins que les monolithes. L'épaisseur du matériau optimale était proche de 2 µm, la structure du film était homogène et la transmittance était élevée (70 %). Les essais effectués sur ce matériau ont alors permis la détection du toluène sous air sec conduisant à une absorbance de 1×10^{-2} en présence de 20 ppm_v du polluant. La détection du toluène était rapide et la régénération du capteur était complète après quelques minutes de purge. Néanmoins, l'humidité ambiante avait un impact important sur la détection puisqu'en présence d'humidité ambiante initiale de 50 % nous avons observé une perte totale du signal. Une fonctionnalisation de la surface adsorbante par des groupements méthyle a été effectuée et les résultats ont montré que celle-ci n'avait aucun impact positif sur la détection en présence d'humidité et avait plutôt pour conséquence de dégrader la réponse du capteur même en air sec. Un dernier test de reproductibilité a été effectué sur ce matériau sous air sec et a montré qu'il y avait une importante dispersion des résultats atteignant plus de 30 % entre les différents films. La dernière approche a consisté à synthétiser des films fins continus mésoporeux en utilisant deux types d'agent porogène, soit le tensioactif Pluronic F127, soit le CTAB dans le but d'augmenter la reproductibilité des mesures. Ces matériaux étaient homogènes et présentaient une très grande transmittance de l'ordre de 90 %. La réponse de ce type de matériaux à des cycles d'adsorption-désorption a montré que l'adsorption était rapide et la régénération complète. L'absorbance atteint dans le cas d'une exposition de ces matériaux à 20 ppm_v de toluène était de 7.3×10^{-3} pour les films issus du tensioactif F127 et de 3.0×10^{-3} pour les films synthétisés en présence de CTAB. Sous air sec, la

reproductibilité de la réponse du capteur était également améliorée avec une dispersion des résultats inférieure à 10 % pour les deux types de films fins continus mésoporeux. Les tests à l'humidité ambiante initiale présentaient cependant les mêmes résultats que pour les films de nanoparticules. C'est à dire que l'adsorption du toluène n'était plus observée en présence d'une humidité de l'ordre de 50 %. La fonctionnalisation par des groupements méthyle ne limitait pas l'influence de cet interférent. Ces matériaux semblaient néanmoins être les prétendants les plus plausibles pour un analyseur final. Les deux films fins continus ont été soumis à un test de stabilité dans le temps et il s'est avéré que seul le film fin continu préparé en présence de CTAB était stable pendant 45 jours.

La fonctionnalisation des différents matériaux par des groupements méthyle n'ayant pas permis de résoudre le problème de l'humidité. Nous avons alors choisi de traiter l'air avant son entrée dans la cellule par la mise en œuvre d'un sécheur. Tout d'abord, une étude purement instrumentale a été effectuée sur ce système et elle a montré que ce sécheur permettait d'abaisser l'humidité relative en la faisant passer de 50 % à 10 %, de conserver les BTX ainsi que l'interférent organique apolaire testé (le cyclohexane) et d'éliminer les possibles interférents organiques polaires (butanone, éthanol, acétone) présents sur les lieux de travail. L'application de ce sécheur dans le capteur (film fin mésoporeux SiO_2-CTAB) a alors permis de résoudre le problème liée à l'humidité. Les essais en présence d'interférents organiques polaires et apolaire ont alors montré qu'ils n'avaient pas d'effet sur la détection du toluène. Après avoir effectué cette étude, une analyse de la limite de détection a été réalisée. Avec une cellule monoplaque, la détection des polluants au niveau de la VLEP est atteinte pour le toluène (traitement spectral à 267 nm) et le p-xylène (traitement spectral à 274 nm) puisque les limites de détection sont respectivement de 2 ppm_v et 1ppm_v alors que les VLEP sont de 20 ppm_v pour le toluène et 50 ppm_v pour les xylènes. Toutefois, pour le benzène (traitement spectrale à 252 nm) cette VLEP n'est pas atteinte puisqu'elle est de 1 ppm_v et la limite de détection est de 10 ppm_v. Nous avons pu augmenter les limites de détection pour ces trois polluants en mettant en œuvre 5 plaques sensible au lieu d'une seule dans la cellule de mesure pour atteindre le 1 ppm_v pour le toluène, <1 ppm_v pour le p-xylène et 5 ppm_v pour le benzène. Finalement, un traitement à une longueur d'onde comprise entre 185 et 220 nm a permis de diminuer significativement la limite de détection du benzène à une valeur proche de 1

ppm_v en absence d'autre aromatique monocyclique. Par conséquent, il a été possible de détecter dans ces conditions de laboratoire en temps réel la VLEP des BTX en utilisant les films mésoporeux conjugués à un système de séchage.

Cependant, un certain nombre d'optimisations et d'études restent à mener. Premièrement, une étude de déconvolution spectrale de la totalité des spectres des BTX reste à faire afin de pouvoir estimer les concentrations individuelles de chacun des hydrocarbures étudiés dans des mélanges. Une utilisation de la totalité du spectre, en particulier de la zone spectrale entre 185 et 220 nm, pourrait permettre une détection des faibles concentrations des BTX, idéalement inférieures à 1 ppm_v pour le benzène, dans des conditions d'exposition réelles sur les lieux de travail. Ensuite, une étude métrologique plus détaillée du film SiO_2-CTAB serait nécessaire pour modéliser les réponses du capteur en présence des mélanges des BTX et constituer une base de données qui serait intégrée dans le capteur final afin de concevoir une méthode spectroscopique adéquate pour la déconvolution spectrale des spectres de mélange.

Deuxièmement, l'utilisation du sécheur d'air a été validée en laboratoire avec une source d'air sec de balayage de provenance d'un réseau externe au laboratoire. Il reste à valider l'utilisation de ce dispositif sur le terrain dans des conditions d'utilisation réelles avec une source d'air sec reconstituée (bouteille d'air sec ou cartouche adsorbante).

Enfin, l'étude de miniaturisation du dispositif a été débutée dans le cadre de ce travail avec la miniaturisation de quelques composantes du banc d'essais (lampe, fibres optiques et le sécheur). Il serait intéressant d'aller plus loin dans ce travail de pour le rendre facilement applicable au suivi en temps réel des expositions sur des lieux de travail

Annexes

Annexe 1 : Valeurs limites d'exposition professionnelle à long terme (VLEP-8h) et à court terme (VLCT-15 min)

(*Extraits de la fiche "Documents pour le Médecin du Travail N° 124"* [167].)

Historique :

L'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) a établi une méthodologie pour construire des valeurs atmosphériques limites d'exposition professionnelle (VLEP). Celles-ci ont pour objectifs de protéger la santé du travailleur à long terme (VLEP-8 h) et à court terme (VLCT-15 min). Les VLEP existent depuis plus d'un siècle afin de protéger la santé des travailleurs. En France, les deux premières VLEP introduites dans la réglementation ont été celles du benzène en 1973 et de l'amiante en 1977. Le développement des VLEP françaises par le conseil supérieur de la prévention des risques professionnels, entre 1982 et 1996, a conduit à la fixation d'environ 540 VLEP par voie de circulaires sur la même période.

Définition des VLEP-8 h et VLCT-15 min :

VLEP-8 h : Elle indique la valeur limite de la moyenne, pondérée dans le temps, de la concentration d'un agent chimique dangereux dans la zone respiratoire d'un travailleur au cours d'une journée de travail de 8 heures (journée de travail typique). Elle vise à protéger des effets néfastes liés à l'exposition à moyen et long termes, les travailleurs exposés régulièrement et pendant la durée d'une vie de travail à l'agent chimique considéré.

VLCT-15 min : Elle indique la valeur limite de la moyenne, pondérée sur 15 minutes, de la concentration d'un agent chimique dangereux, dans la zone respiratoire d'un travailleur. Elle correspond à une exposition mesurée sur une période de référence de 15 minutes pendant un pic d'exposition quelle que soit sa durée. Elle vise à protéger les travailleurs des effets néfastes immédiats ou à court terme dus à l'exposition à des concentrations supérieures à la VLEP-8 h survenant pendant de courtes périodes au cours d'une journée de travail.

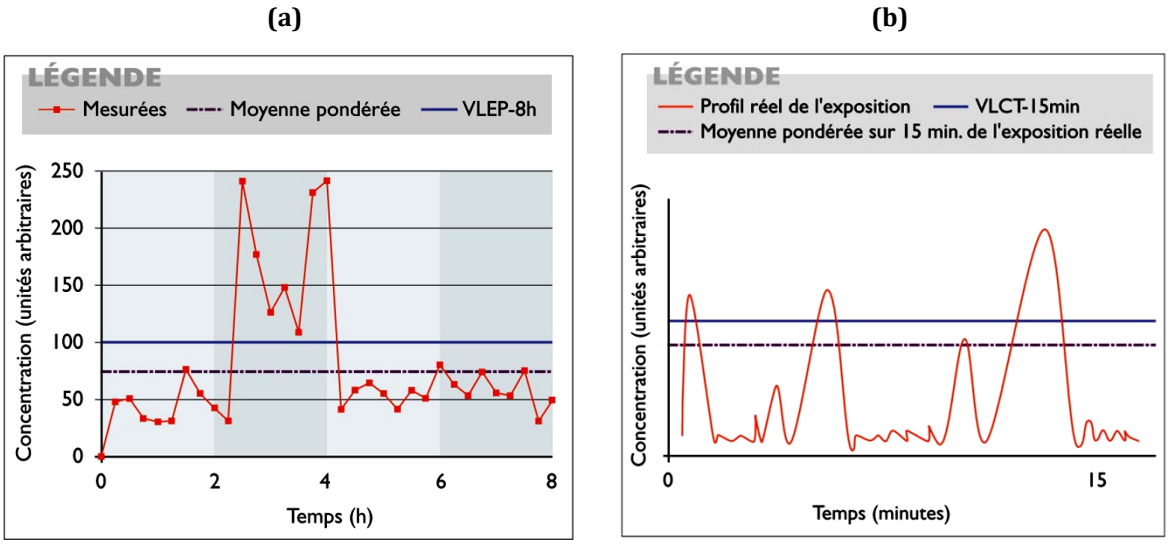

Figure A.1 : Figures présentant le concept de la (a) VLEP-8 h et (b) VLCT- 15 min

Annexe 2 : Propriétés physico-chimiques des BTX

Les BTX appartiennent à la famille des hydrocarbures mono aromatiques. Ils sont composés d'atomes de carbone et d'hydrogène (figure A.2).

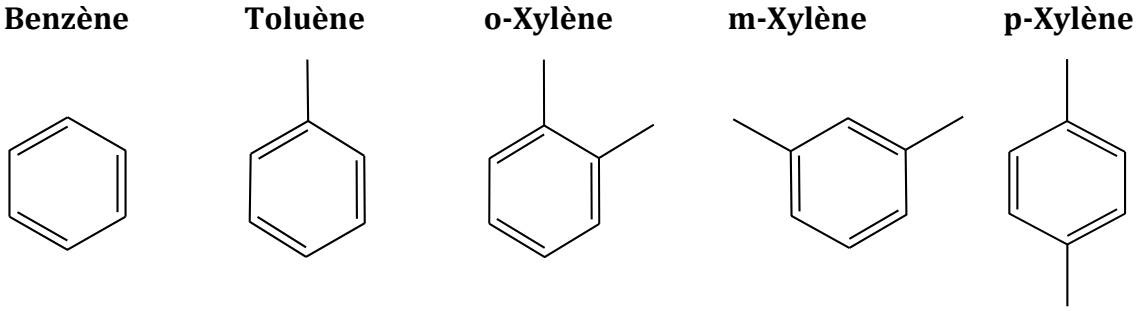

Figure A.2 : Structure chimique des BTX

Ils sont incolores, liquides et volatils à température ambiante. Ils sont souvent d'odeur agréable avec des seuils olfactifs variant entre 1 ppm_v (pour les xylènes) et 12 ppm_v (pour le benzène). Ils sont peu solubles dans l'eau (de 0.02 à 0.2 % en poids) mais miscibles à la plupart des solvants organiques et aux huiles minérales, végétales ou animales. Ils sont inflammables (points éclairs bas, tableau A.1) [8]. Les caractéristiques physico-chimiques des BTX sont présentées dans le tableau A.1 suivant :

Tableau A.1 : Caractéristiques physico-chimiques des BTX [6,168,169]

	Benzène	**Toluène**	**Xylènes**		
			o-xylène	**m-xylène**	**p-xylène**
N° CAS	71-43-2	108-88-3	95-47-6	108-38-3	106-42-3
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	78	92	106	106	106
Point de fusion (°C)	5.5	-95	-25	-47.7	13.4
Point d'ébullition (°C)	80.1	110.6	144.4	139.1	138.4
Densité ($g.ml^{-1}$)	0.879	0.867	0.880	0.864	0.861
Densité de vapeur (air = 1)	2.7	3.14	3.7	3.7	3.7
Pression de vapeur (kPa)	9.97 à 20°C	3 à 20 °C	1.33 à 31°C	1.33 à 28°C	1.33 à 27°C
Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1)	3	6	13.5	13.5	13.5
Point d'éclair (°C)	-11	4	27	29	27
Limites d'explosivité dans l'air (Limite (inf)-Limite (sup)) (%)	1.2-8	1.2-7	1-6	1.1-7	1.1-7
Température d'auto-inflammation (°C)	555	535	460	530	530

Annexe 3 : Annexe expérimentale

- **Produits et provenances**

Les produits utilisés dans le cadre de cette thèse sont présentés dans le tableau A.2 suivant :

Tableau A.2 : Produits utilisés dans la thèse ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques

Produit	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Densité ($g.ml^{-1}$)	Abréviation utilisée	Qualité analytique	Provenance
Tétraméthoxysilane	152	1.023	TMOS	99%	
Méthyltriméthoxysilane	136	0.955	MeTMOS	98%	
Tétraéthoxysilane	208	0.933	TEOS	98%	
Méthyltriéthoxysilane	178	0.895	MeTEOS	99%	
Triéthylamine	101	0.726	TEA	99%	
Bromure de Cetyltrimethylammonium	364	--	CTAB	99%	
Chlorure de Cetyltrimethylammonium	320	--	CTACl	≥98%	Sigma Aldrich®
Surfactant Pluronic	≈12500 daltons	--	F127	--	
Hexaméthyldisilazane	161	0.744	HMDS	≥99%	
Benzène	78	0.874	B	99.8%	
Toluène	92	0.865	T	99.8%	
Xylènes	106	0.860	X	99%	
Acétone	58	0.791	--	≥99.9%	
Butanone	72	0.805	--	≥99%	
Ethanol	46	0.790	--	≥99.8%	
Cyclohexane	84	0.779	--	99.5%	

- **Mode opératoire de la synthèse sol gel des monolithes**

Le tableau A.3 résume les volumes et les ratios molaires utilisés pour le sol de départ ayant servi à la synthèse des monolithes. Le TMOS et MeTMOS sont ajoutés dans l'eau et l'éthanol sous agitation. Le HCl est ajouté par la suite au mélange. L'hydrolyse s'effectue en milieu acide. Le sol reste sous agitation pour 24 heures avant la phase de catalyse de la prise en masse par ajout d'une base.

Tableau A.3 : Conditions opératoires pour la synthèse des monolithes

Précurseurs	TMOS	MeTMOS	EtOH	H_2O	HCl (0.1 M)
Rapport molaire	1	1	8	8	-
Volume lors de la synthèse (µL)	2865	2976	9340	2880	2000

- **Protocole de prise en masse avec l'ajout du NaOH**

Plusieurs volumes (1 ml) du sol préparé sont prélevés. On ajoute après des volumes de NaOH (0.1 M : une solution préparée par la dilution d'une solution normalisée de 1 M de concentration), et on observe la prise en masse de la solution. Le tableau A.4 suivant résume les observations de ses essais de l'étude de prise en masse

Tableau A.4 : Observations lors de l'étude la prise masse du sol par ajout du NaOH

N° du mélange		**Volume du sol (µl)**	**Volume du NaOH (0.1 M) ajouté (µl)**	**pH**	**Temps de la prise en masse après ajout du NaOH (0.1M) (min)**
1	[redacted]	1000	10	≈2	Les sols sont stables et pas de changement de viscosité observée après 6h d'observation. Les sols sont laissés en la fiole et à température ambiante.
2		1000	20	[2-2.5]	
3		1000	40	≈2.5	
4		1000	60	[2.5- 3]	
5		1000	80	≈3.5	Nous n'observons pas de gélification après plus de 5 jours
6		1000	100	≈ 4	
7		1000	150		60
8	Correspond au mélange utilisé pour l'obtention des monolithes 1 et 2	1000	200	>5	40
9	[redacted]	1000	250		Devient visqueux après 20 minutes ; gélifie totalement après 25 minutes de l'ajout du NaOH.

- **Protocole de prise en masse avec l'ajout du NH_3**

Des volumes du sol sont prélevés (400 µl) et on y ajoute des volumes de NH_3 (0.5 M) afin de catalyser la prise en masse du sol. Le tableau A.5 résume les différentes

conditions opératoires pour l'étude de la cinétique de prise en masse par ajout de l'ammoniaque.

Tableau A.5 : Observations lors de l'étude la prise masse du sol par ajout du NH_3

N° du mélange		Volume du sol (µl)	Volume NH_3 (0.5M) ajouté (µl)	Rapport $[NH_3]$ / [Si]	Temps de la prise en masse après ajout NH_3 (0.5M) (min)
1	[redacted]	400	10	1.25E-04	Les sols sont stables et pas de changement de viscosité apparent après 6 heures d'observation. Les sols sont laissés en la fiole et à température ambiante. Nous n'observons pas de gélification après plus de 5 jours
2		400	20	2.50E-04	39
3		400	30	3.75E-04	27
4		400	40	5.00E-04	17
5		400	50	6.25E-04	15
6	Correspond au mélange utilisé pour l'obtention des monolithes 3 et 4	400	60	7.50E-04	13
7	[redacted]	400	70	8.75E-04	11
8		400	80	1.00E-03	10
9	Correspond au mélange utilisé pour l'obtention du monolithe 5	400	90	1.13E-03	9
10	[redacted]	400	100	1.25E-03	7

- **Synthèse, extraction du surfactant et dépôt des films SiO_2-Nano**

Synthèse des nanoparticules

Les nanoparticules sont synthétisées selon le procédé de Stöber modifié. Le précurseur utilisé lors de la synthèse des nanoparticules est le TEOS en présence du surfactant porogène, le CTACl. La réaction est catalysée par ajout du TEA. Le CTACl est dissout dans le mélange hydro-alcoolique en présence de TEA. Le pH de la solution après ajout du TEA est égal à 9.4. Le mélange réactionnel est porté à 60°C et le TEOS est ajouté lentement au mélange réactionnel. Après 60 minutes, le mélange réactionnel est refroidit à température

ambiante. Le pH de la synthèse blanchâtre est égal à 8.2. Le tableau A.6 résume les conditions opératoires de la synthèse.

Tableau A.6 : Mélange réactionnel pour la synthèse des nanoparticules

Réactif	TEOS	CTACl	H_2O	EtOH	TEA
Ratio molaire	1	0.31	137	7.4	1.31
Quantité ajoutée	4.46 ml	1.966 g	49.33 g	7.14 g	2.64 g

Extraction du surfactant

L'extraction du surfactant est effectuée en milieu acide. Une solution d'extraction est préparée en mélangeant 20 g d'acide chlorhydrique dans 100 ml d'éthanol absolu. 50 ml de la solution d'extraction sont rajoutés à la synthèse des nanoparticules obtenues après la synthèse. Le mélange nanoparticules-solution d'extraction est passé au bain ultrason pour 20 minutes puis à la centrifugeuse (10000 tours.min^{-1}) pendant une demi-heure. La fraction solide déposée au fond du récipient est alors récupérée et dispersée dans 50 ml de la solution d'extraction. Les étapes d'extraction (bain ultrason et centrifugation) sont répétée identiquement à la première extraction. À la fin de la deuxième centrifugation, la fraction solide (≈ 5 g) est dispersée dans 50 g d'éthanol absolu en utilisant un bain à ultrason (figure A.3).

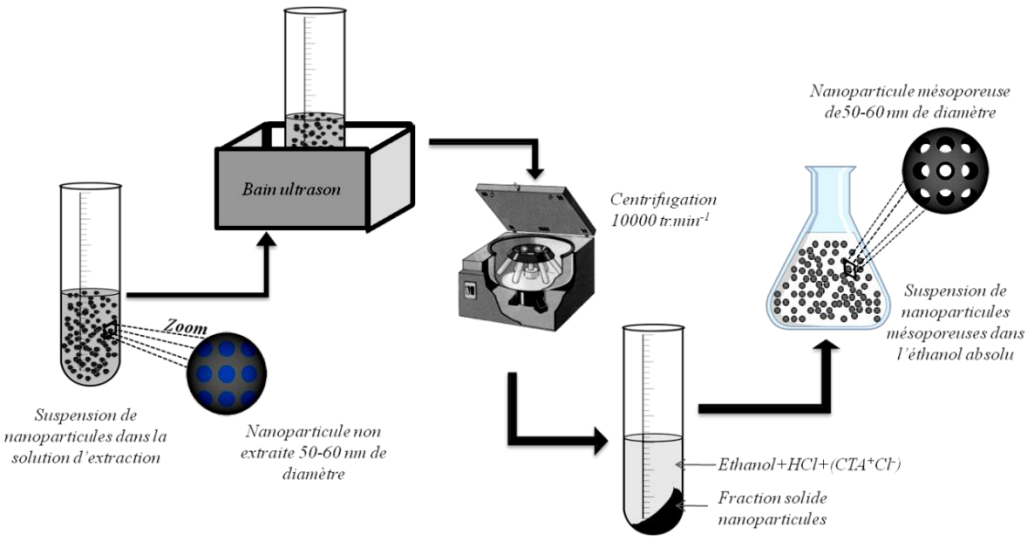

Figure A.3 : Présentation schématique d'un cycle d'extraction du surfactant des nanoparticules et création de la porosité

Dépôt du film SiO_2-Nano

La synthèse de nanoparticules est ensuite déposée par trempage-retrait afin de former un film de nanoparticules sur une plaque de quartz. Le substrat de quartz est nettoyé préalablement avant chaque dépôt avec de l'eau déminéralisée puis traité avec une solution de NaOH (1M) pendant une heure. L'évaporation du solvant (l'éthanol) provoque un flux de particule vers la ligne triple (l'intersection des interfaces liquide/air/solide forme une ligne). Le retrait de la surface d'accueil crée un film mince à l'intérieur duquel des forces capillaires agissent sur les nanoparticules (figure 4.A). Le processus d'auto-assemblage commence alors. On assiste à la croissance d'un réseau de particules le plus souvent sous forme hexagonale compacte. La vitesse d'évaporation du bain de la solution colloïdale doit être à la vitesse de retrait de la surface d'accueil. La vitesse de dépôt est de 10 mm min^{-1}.

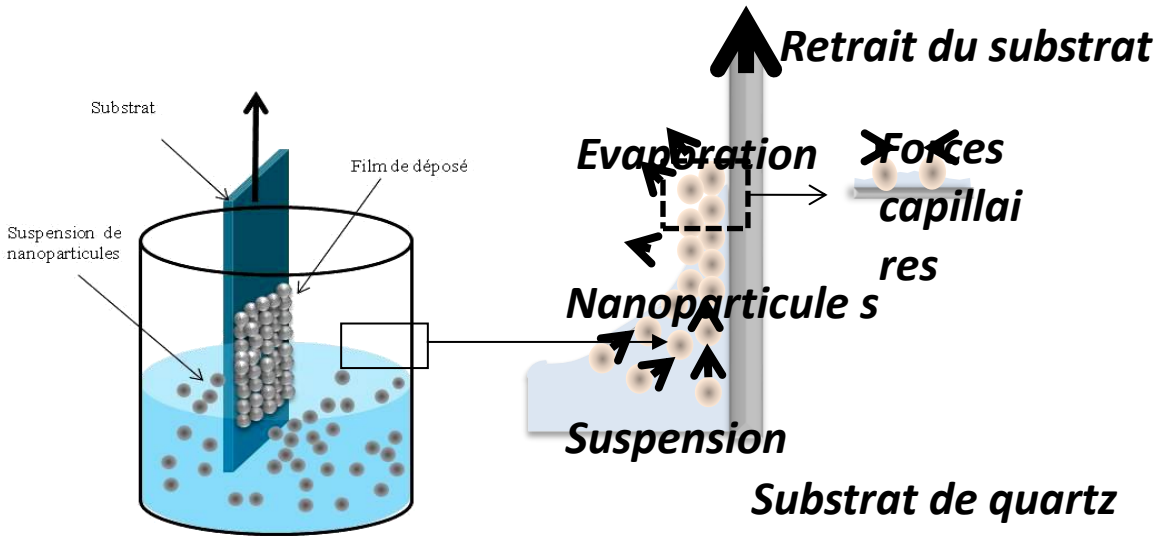

Figure 4.A : Principe de l'assemblage des nanoparticules sur le substrat de quartz par évaporation du solvant et adhésion des nanoparticules par des forces capillaires

- **Synthèse et dépôt des films SiO_2-F127**

Les films SiO_2-F127 sont synthétisés et déposés selon le mode opératoire suivant. Un sol avec la composition molaire TEOS/F127/EtOH/H_2O/HCl (1 :0.005 :24 :5.2 :0.28) (tableau A.7) est préparé par dissolution du surfaçant F127 dans l'eau et l'éthanol. Le

TEOS est ajouté alors au mélange puis le HCl. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h.

Tableau A. 7 : Conditions opératoires pour la synthèse du film SiO_2-F127

Réactif	TEOS	F127	EtOH	H_2O	HCl (12 M)
Ratio molaire	1	0.005	24	5.2	0.28
Volume ou masse lors de la synthèse	4.46 ml	1.260g	27.26 ml	1.872 ml	0.92 ml

Dépôt du film SiO_2-F127 :

La procédure est longue et dure 3 jours et demi avec deux phases de stabilisation thermique. Les conditions opératoires et les différentes phases de stabilisations thermiques sont résumées ci-dessous :

- Dépôt à une hygrométrie relative comprise entre 40 et 60 %
- Vitesse de dépôt : 2 $mm.s^{-1}$
- Stockage du film 24h à une chambre avec une hygrométrie fixée à 50%
- Stabilisations thermiques :
  - Phase 1 : 24 heures à 60 °C
  - Phase 2 : 24 h à 130 °C
  - Phase 3 : 2 h à 200 °C
- Elimination du surfactant : calcination pendant 4 h à 450°C

- **Synthèse et dépôt des films SiO_2-CTAB**

Le tableau A.8 suivant résume les conditions opératoire utilisées lors de la synthèse et du sol ayant servi pour l'obtention des films SiO_2-CTAB. Le CTAB est dissous dans l'éthanol et l'eau. Le TEOS est ajouté lentement à la solution puis le HCl. Le mélange reste sous agitation pendant 4 jours à température ambiante avant le dépôt sur une plaque de quartz.

Tableau A. 8 : Conditions opératoires pour la synthèse du film SiO_2-CTAB

Réactif	TEOS	CTAB	EtOH	H_2O	HCl (1M)
Ratio molaire	1	0.14	20	5	0.004

Volume ou masse lors de la synthèse	2.23 ml	0.51 g	11.66 ml	0.9 ml	0.04 ml

Les films sont déposés par trempage-retrait sur un substrat de quartz. L'hygrométrie de la chambre de dépôt est fixée à une hygrométrie comprise entre 40 et 60 % d'hygrométrie. La vitesse de dépôt est de 2 $mm.s^{-1}$. L'extraction du surfactant s'effectue par calcination à 450 °C pendant 4 heures.

Annexe 4 : Mode opératoire de la caractérisation des épaisseurs des films par profilométrie mécanique

Les épaisseurs des films déposés par trempage-retrait ont été évaluées par profilométrie. Afin de caractériser les épaisseurs des films. Nous avons introduit un défaut (une incision) au niveau du film avec une aiguille. La pointe du profilomètre balaye alors la surface du film en passant par le défaut mécanique. L'épaisseur est donc mesurée au par différence entre la surface du film et la profondeur de l'incision.

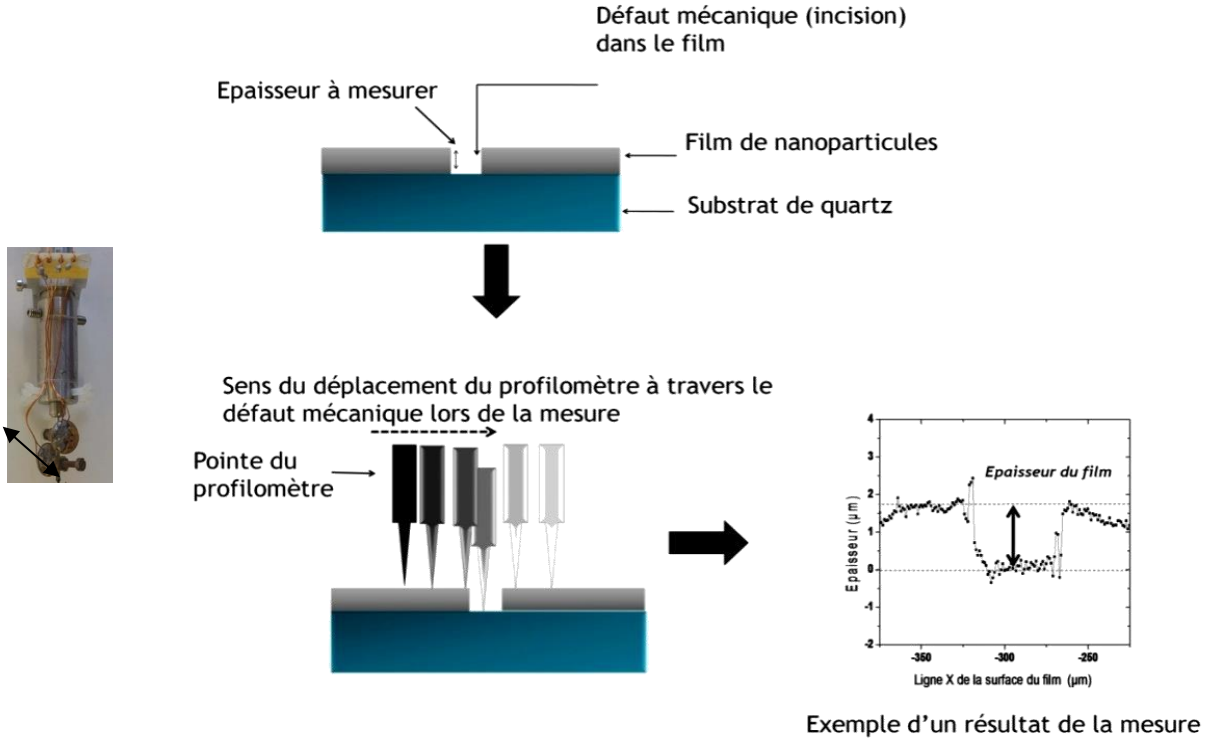

Figure A.5 : Principe de mesure de l'épaisseur du film déposé par profilométrie

Annexe 5 : Caractérisations des films SiO_2-Nano non incluses dans le manuscrit

Les clichés MEB et MET suivant n'ont pas été présenté dans le chapitre 3. Ils correspondent à la caractérisation par microscopie électronique des nanoparticules de silice non fonctionnalisées et fonctionnalisées par des groupements méthyle.

(a) **(b)**

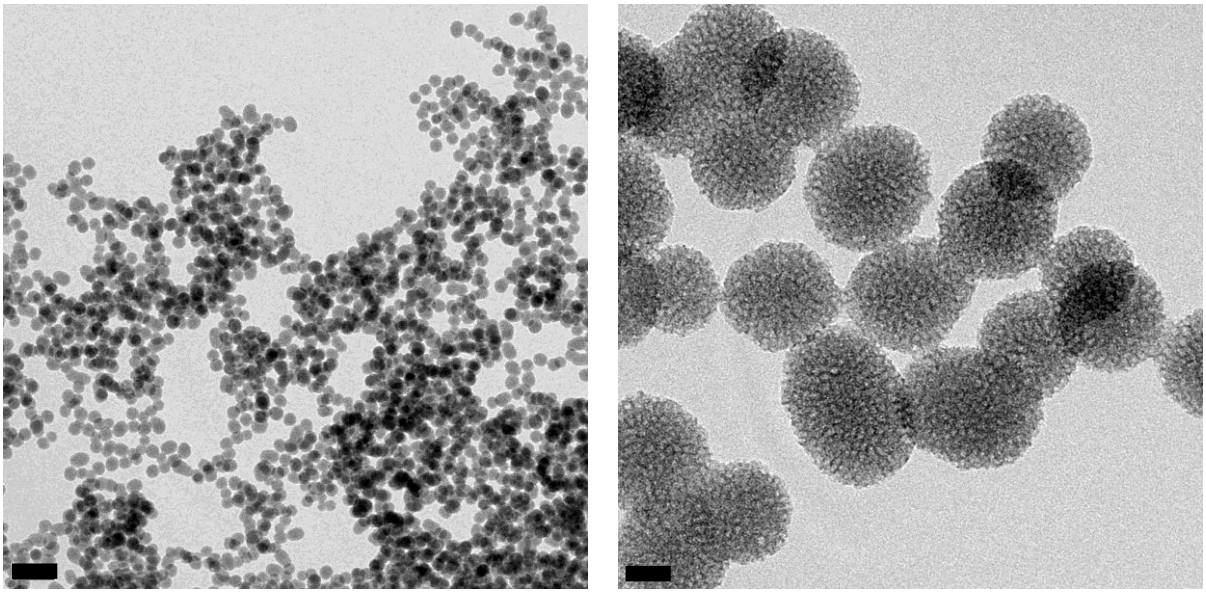

Figure A.6 : Caractérisations des nanoparticules non fonctionnalisée par MET (a) échelle = 200 nm et (b) échelle = 20 nm

(a) **(b)**

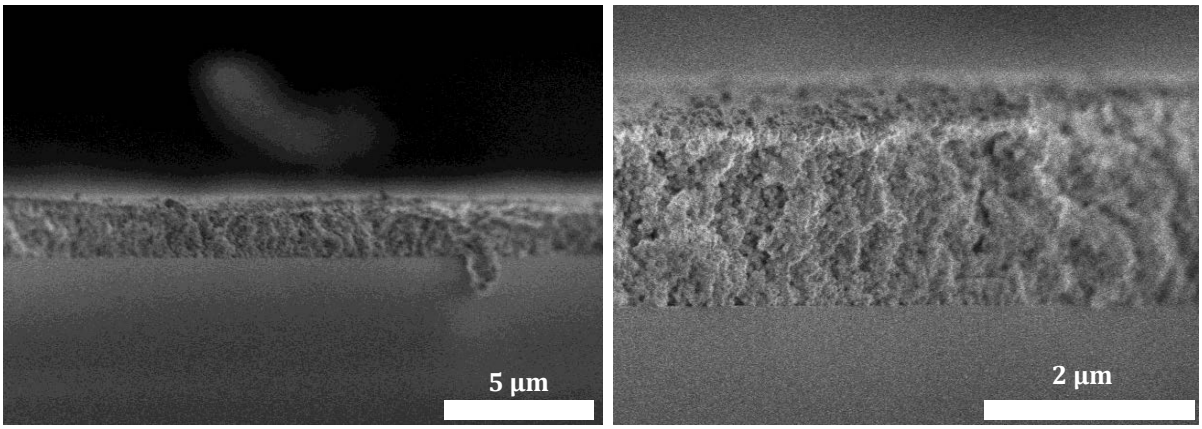

Figure A.7 : Caractérisation du film SiO_2-Nano (3 dépôts) par MEB (cross section) avec deux agrandissements avec une échelle à (a) 5 µm et (b) et une échelle à 2 µm

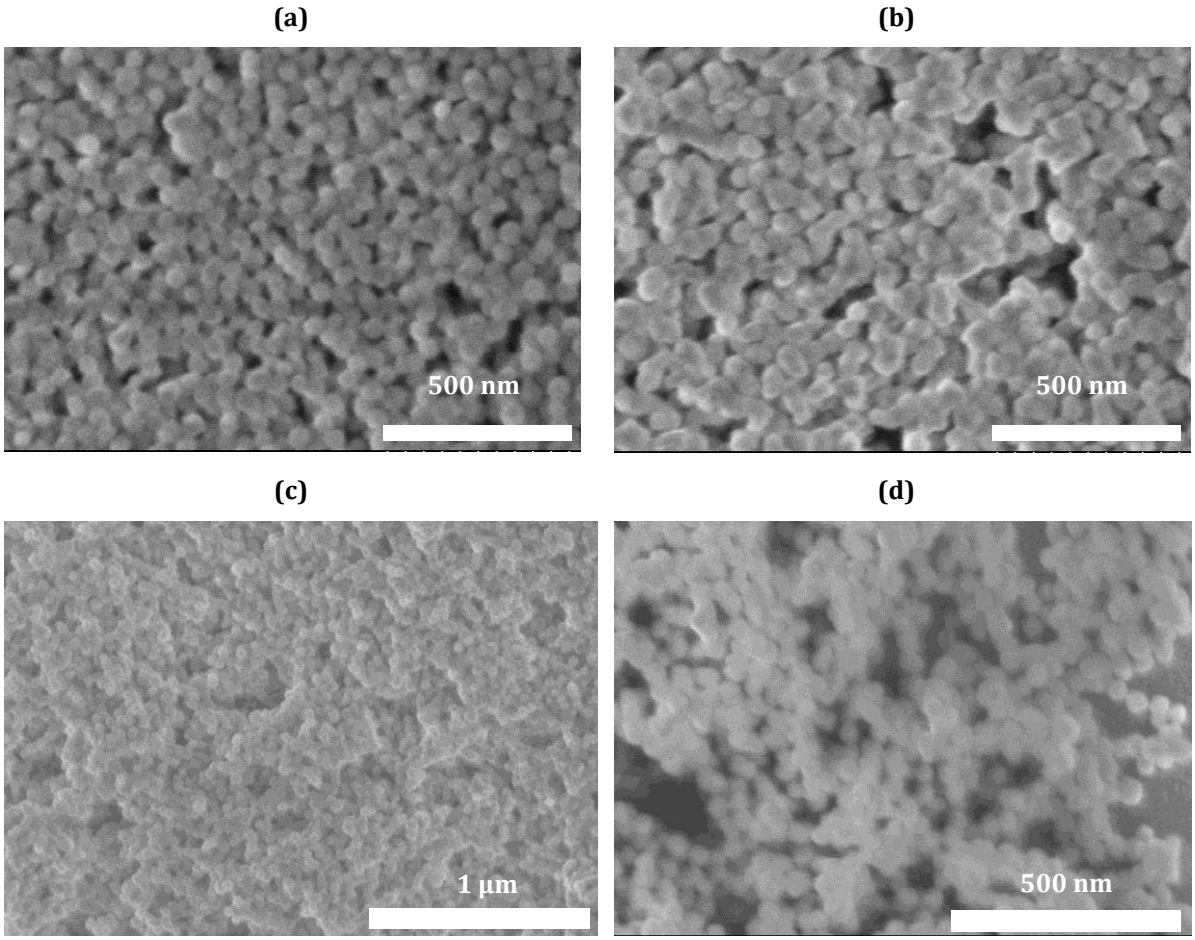

Figure A.8 : Caractérisation par MEB des nanoparticules fonctionnalisées par co-condensation des groupements méthyle par remplacement de TEOS avec le MeTEOS à différents pourcentages de (a) 0 %, (b) 5 %, (c) 10 % et (d) 20%

Annexe 6 : Spectres des xylènes enregistrés sur un film SiO_2-Nano (3dépôts)

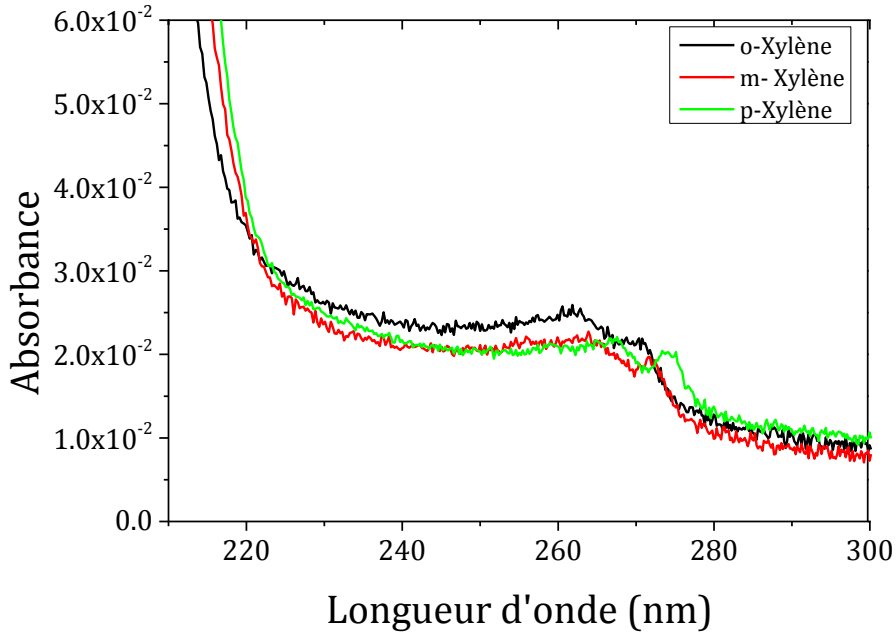

Figure A.9 : Spectres des o-, m-, et p-xylène mesurés avec un film SiO_2-Nano (3dépôts) en présence de 20 ppmv de ces différentes molécules

Références Bibliographiques

[1] F. Blanc , J-M. Birbes, A. Deveaux, G. Barrat, G. Lucas, M. Hery, A. Thebaud Mony, G. Faye, P. Kauffmann, P. Le Tanno, D. Gregoire, A. De Broca, H. Boulot, F. Houel, B. Salengro, J-F. Nato, La revue du Journal des Professionnels de la Santé au Travail, Revue N° 2, Oct. (2008).

[2] J. Brugère, J. Févotte, D. Luce, F. May-Levin, C. Naud, J.-C. Pairon, et al., Plaquette réalisée par le groupe de travail "Cancers professionnels" de la Ligue Contre le Cancer, 2004.

[3] P. Infante, Benzene: an historical perspective on the American and European occupational setting, in: Late Lessons from Early Warn. Precautionary Princ. 1896–2000, Office for Official Publications of the European Communities, Copenhagen, 2001: pp. 38–51.

[4] J. Baelum, I.B. Andersen, G.R. Lundqvist, L. Mølhave, O.F. Pedersen, M. Vaeth, et al., Response of solvent-exposed printers and unexposed controls to six-hour toluene exposure, Scand. J. Work. Environ. Health. 11 (1985) 271–80. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/4059890.

[5] M.D. King, Neurological sequelae of toluene abuse, Hum. Exp. Toxicol. 1 (1982) 281–287. doi:10.1177/096032718200100311.

[6] INRS, Toluène: Fiche toxicologique n° 74, (2012).

[7] D. Grange, S. Host, I. Gremy, Les composés organiques volatils (COV). Etat des lieux : définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé, Paris, 2007.

[8] C. Boust, Fiche solvants, Les hydrocarbures aromatiques, 2011.

[9] M.B. Rubin, The history of ozone. The Schönbein period, 1839–1868, Bull. Hist. Chem. 26 (2001) 40–56.

[10] S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample

collection and preparation, TrAC Trends Anal. Chem. 29 (2010) 1101–1112. doi:10.1016/j.trac.2010.05.010.

[11] M. Bates, N. Gonzalez-Flesca, M. Bates, R. Sokhi, V. Cocheo, Ambient volatile organic compound monitoring by diffusive sampling. Compatibility of high uptake rate samplers with thermal desorption, Analyst. 122 (1997) 1481–1484. doi:10.1039/a705610i.

[12] C. Jia, S. Batterman, C. Godwin, Continuous, intermittent and passive sampling of airborne VOCs, J. Environ. Monit. 9 (2007) 1220. doi:10.1039/b708119g.

[13] B. Oury, F. Lhuillier, J.-C. Protois, Y. Moréle, Behavior of the GABIE, 3M 3500, PerkinElmer Tenax TA, and RADIELLO 145 diffusive samplers exposed over a long time to a low concentration of VOCs, J. Occup. Environ. Hyg. 3 (2006) 547–557. doi:10.1080/15459620600906613.

[14] S. Batterman, T. Metts, P. Kalliokoski, Diffusive uptake in passive and active adsorbent sampling using thermal desorption tubes, J. Environ. Monit. 4 (2002) 870–878. doi:10.1039/b204835c.

[15] Y.S. Fung, Z. Wu, Determination of volatile organic compounds in air using a dehumidified and ventilated diffusive sampler, thermal desorption and gas chromatography with flame ionization detection, Analyst. 121 (1996) 1955-1961. doi:10.1039/an9962101955.

[16] Z. Du, J. Mo, Y. Zhang, X. Li, Q. Xu, Evaluation of a new passive sampler using hydrophobic zeolites as adsorbents for exposure measurement of indoor BTX, Anal. Methods. 5 (2013) 3463-3472. doi:10.1039/c3ay40600h.

[17] J. Vignau-Laulhere, H. Plaisance, P. Mocho, K. Raulin, Y. Bigay, V. Desauziers, Performance of the Radiello® diffusive sampler for formaldehyde measurement: the influence of exposure conditions and ozone interference, Anal. Methods. 7 (2015) 5497–5503. doi:10.1039/C5AY00996K.

[18] T. McAlary, H. Groenevelt, S. Seethapathy, P. Sacco, D. Crump, M. Tuday, et al., Quantitative passive soil vapor sampling for VOCs- part 2: laboratory experiments, Environ. Sci. Process. Impacts. 16 (2014) 491–500. doi:10.1039/C3EM00128H.

[19] T. McAlary, H. Groenevelt, S. Disher, J. Arnold, S. Seethapathy, P. Sacco, et al., Passive sampling for volatile organic compounds in indoor air-controlled laboratory comparison of four sampler types, Environ. Sci. Process. Impacts. 17 (2015) 896–905. doi:10.1039/C4EM00560K.

[20] S. Mukerjee, K.D. Oliver, R.L. Seila, H.H. Jacumin Jr., C. Croghan, E.H. Daughtrey Jr., et al., Field comparison of passive air samplers with reference monitors for ambient volatile organic compounds and nitrogen dioxide under week-long integrals, J. Environ. Monit. 11 (2009) 220–227. doi:10.1039/B809588D.

[21] T. McAlary, H. Groenevelt, P. Nicholson, S. Seethapathy, P. Sacco, D. Crump, et al., Quantitative passive soil vapor sampling for VOCs- part 3: field experiments, Environ. Sci. Process. Impacts. 16 (2014) 501-510. doi:10.1039/c3em00653k.

[22] C. Monn, M. Hangartner, Passive sampling of aromatic volatile organic compounds (VOC) in ambient air in Switzerland, Environ. Technol. 17 (1996) 301–307. doi:10.1080/09593331708616388.

[23] S. Hertsenberg, D. Brouwer, M. Lurvink, C. Rubingh, E. Rijnders, E. Tielemans, Quantitative self-assessment of exposure to solvents among shoe repair men, Ann. Occup. Hyg. 51 (2006) 45–51. doi:10.1093/annhyg/mel058.

[24] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples, TrAC Trends Anal. Chem. 28 (2009) 347–361. doi:10.1016/j.trac.2008.10.009.

[25] E. Woolfenden, Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods, J. Chromatogr. A 1217 (2010) 2685–2694. doi:10.1016/j.chroma.2010.01.015.

[26] E. Woolfenden, Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air, J. Chromatogr. A 1217 (2010) 2674–2684. doi:10.1016/j.chroma.2009.12.042.

[27] M. Harper, Sorbent trapping of volatile organic compounds from air, J. Chromatogr. A 885 (2000) 129–151. doi:10.1016/S0021-9673(00)00363-0.

[28] C.R. Young, N. Menegazzo, A.E. Riley, C.H. Brons, F.P. DiSanzo, J.L. Givens, et al., Infrared hollow waveguide sensors for simultaneous gas phase detection of benzene, toluene, and xylenes in field environments, Anal. Chem. 83 (2011) 6141–6147. doi:10.1021/ac1031034.

[29] M.T. Parsons, I. Sydoryk, A. Lim, T.J. McIntyre, J. Tulip, W. Jäger, et al., Real-time monitoring of benzene, toluene, and p-xylene in a photoreaction chamber with a tunable mid-infrared laser and ultraviolet differential optical absorption spectroscopy, Appl. Opt. 50 (2011) A90-A99. doi:10.1364/AO.50.000A90.

[30] M. Girschikofsky, M. Rosenberger, S. Belle, M. Brutschy, S.R. Waldvogel, R. Hellmann, Optical planar Bragg grating sensor for real-time detection of benzene, toluene and xylene in solvent vapour, Sensors Actuators B Chem. 171-172 (2012) 338–342. doi:10.1016/j.snb.2012.04.046.

[31] J. Im, E. Sterner, T. Swager, Integrated gas sensing system of SWCNT and cellulose polymer concentrator for benzene, toluene, and xylenes, Sensors 16 (2016) 183. doi:10.3390/s16020183.

[32] B.L. Zhu, C.S. Xie, D.W. Zeng, W.L. Song, A.H. Wang, Investigation of gas sensitivity of Sb-doped ZnO nanoparticles, Mater. Chem. Phys. 89 (2005) 148–153. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.08.028.

[33] B.L. Zhu, C.S. Xie, W.Y. Wang, K.J. Huang, J.H. Hu, Improvement in gas sensitivity of ZnO thick film to volatile organic compounds (VOCs) by adding TiO_2, Mater. Lett. 58 (2004) 624–629. doi:10.1016/S0167-577X(03)00582-2.

[34] C.E. Buss, K.R. Mann, Synthesis and characterization of $Pt(CN\text{-}p\text{-}(C_2H_5)C_6H_4)_2(CN)_2$, a crystalline vapoluminescent Ccompound that detects vapor-phase aromatic hydrocarbons, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 1031–1039. doi:10.1021/ja011986v.

[35] T. Endo, Y. Yanagida, T. Hatsuzawa, Colorimetric detection of volatile organic compounds using a colloidal crystal-based chemical sensor for environmental applications, Sensors Actuators B Chem. 125 (2007) 589–595. doi:10.1016/j.snb.2007.03.003.

[36] A. V. Nabok, A.K. Hassan, A.K. Ray, Condensation of organic vapours within

nanoporous calixarene thin films, J. Mater. Chem. 10 (1999) 189–194. doi:10.1039/a903502h.

[37] J.N. Barisci, G.G. Wallace, M.K. Andrews, A.C. Partridge, P.D. Harris, Conducting polymer sensors for monitoring aromatic hydrocarbons using an electronic nose, Sensors Actuators B Chem. 84 (2002) 252–257. doi:10.1016/S0925-4005(02)00033-3.

[38] F. Abdelmalek, J.M. Chovelon, M. Lacroix, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, Optical fibre sensors sensitized by phenyl-modified porous silica prepared by sol-gel, Sensors Actuators B Chem. 56 (1999) 234–242. doi:10.1016/S0925-4005(99)00064-7.

[39] J.-B. Sanchez, F. Berger, M. Fromm, M.-H. Nadal, A selective gas detection micro-device for monitoring the volatile organic compounds pollution, Sensors Actuators B Chem. 119 (2006) 227–233. doi:10.1016/j.snb.2005.12.028.

[40] A. Abdelghani, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Veilla, H. Gagnaire, Chemical vapour sensing by surface plasmon resonance optical fibre sensor coated with fluoropolymer, Anal. Chim. Acta 337 (1997) 225–232. doi:10.1016/S0003-2670(96)00419-9.

[41] W. Groves, Analysis of solvent vapors in breath and ambient air with a surface acoustic wave sensor array, Ann. Occup. Hyg. 45 (2001) 609–623. doi:10.1016/S0003-4878(01)00020-5.

[42] K.M.G. Lima, I.M. Raimundo, M.F. Pimentel, Improving the detection limits of near infrared spectroscopy in the determination of aromatic hydrocarbons in water employing a silicone sensing phase, Sensors Actuators B Chem. 125 (2007) 229–233. doi:10.1016/j.snb.2007.02.008.

[43] A. SZCZUREK, Recognition of benzene, toluene and xylene using TGS array integrated with linear and non-linear classifier, Talanta 64 (2004) 609–617. doi:10.1016/j.talanta.2004.03.036.

[44] A. Hashimoto, T. Hibino, K. Mori, M. Sano, High-temperature hydrocarbon sensors based on a stabilized zirconia electrolyte and proton conductor-containing

platinum electrode, Sensors Actuators B Chem. 81 (2001) 55–63. doi:10.1016/S0925-4005(01)00931-5.

[45] W. Hill, V. Fallourd, D. Klockow, Investigation of the adsorption of gaseous aromatic compounds at surfaces coated with heptakis(6-thio-6-deoxy)-β-cyclodextrin by surface-enhanced raman scattering, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 4707–4713. doi:10.1021/jp990574u.

[46] Y.J. Hong, J.-W. Yoon, J.-H. Lee, Y.C. Kang, One-pot synthesis of Pd-loaded SnO_2 yolk-shell nanostructures for ultraselective methyl benzene sensors, Chem. Eur. J. 20 (2014) 2737–2741. doi:10.1002/chem.201304502.

[47] M.R. Almasian, N. Na, F. Wen, S. Zhang, X. Zhang, Development of a plasma-assisted cataluminescence system for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes analysis, Anal. Chem. 82 (2010) 3457–3459. doi:10.1021/ac1006975.

[48] L.I.B. Silva, T.A.P. Rocha-Santos, A.C. Duarte, Remote optical fibre microsensor for monitoring BTEX in confined industrial atmospheres, Talanta 78 (2009) 548–552. doi:10.1016/j.talanta.2008.12.011.

[49] M. Mori, H. Nishimura, Y. Itagaki, Y. Sadaoka, E. Traversa, Detection of sub-ppm level of VOCs based on a Pt/YSZ/Pt potentiometric oxygen sensor with reference air, Sensors Actuators B Chem. 143 (2009) 56–61. doi:10.1016/j.snb.2009.09.001.

[50] J. Park, G.-Z. Zhang, E.T. Zellers, Personal monitoring instrument for the selective measurement of multiple organic vapors, AIHAJ - Am. Ind. Hyg. Assoc. 61 (2000) 192–204. doi:10.1080/15298660008984528.

[51] Y. Qin, T. Walk, R. Gary, X. Yao, S. Elles, C2–C10 nonmethane hydrocarbons measured in Dallas, USA—Seasonal trends and diurnal characteristics, Atmos. Environ. 41 (2007) 6018–6032. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.008.

[52] C. Thammakhet, P. Thavarungkul, R. Brukh, S. Mitra, P. Kanatharana, Microtrap modulated flame ionization detector for on-line monitoring of methane, J. Chromatogr. A 1072 (2005) 243–248. doi:10.1016/j.chroma.2005.03.041.

[53] S.C. Terry, J.H. Jerman, J.B. Angell, A gas chromatographic air analyzer fabricated on

a silicon wafer, IEEE Trans. Electron Devices 26 (1979) 1880–1886. doi:10.1109/T-ED.1979.19791.

[54] C.M. Matzke, R.J. Kottenstette, S.A. Casalnuovo, G.C. Frye-Mason, M.L. Hudson, D.Y. Sasaki, et al., Microfabricated silicon gas chromatographic micro-channels: fabrication and performance, in: J.H. Smith (Ed.), 1998: pp. 262–268. doi:10.1117/12.324309.

[55] D.R. Reyes, D. Iossifidis, P.-A. Auroux, A. Manz, Micro total analysis systems. 1. Introduction, theory, and technology, Anal. Chem. 74 (2002) 2623–2636. doi:10.1021/ac0202435.

[56] M. Kim, S. Mitra, A microfabricated microconcentrator for sensors and gas chromatography, J. Chromatogr. A 996 (2003) 1–11. doi:10.1016/S0021-9673(03)00560-0.

[57] Wei-Cheng Tian, H.K.L. Chan, Chia-Jung Lu, S.W. Pang, E.T. Zellers, Multiple-stage microfabricated preconcentrator-focuser for micro gas chromatography system, J. Microelectromechanical Syst. 14 (2005) 498–507. doi:10.1109/JMEMS.2005.844842.

[58] S. Zampolli, I. Elmi, J. Stürmann, S. Nicoletti, L. Dori, G.C. Cardinali, Selectivity enhancement of metal oxide gas sensors using a micromachined gas chromatographic column, Sensors Actuators B Chem. 105 (2005) 400–406. doi:10.1016/j.snb.2004.06.036.

[59] P.-J. Chen, C.-Y. Shih, Y.-C. Tai, Design, fabrication and characterization of monolithic embedded parylene microchannels in silicon substrate, Lab Chip. 6 (2006) 803-810. doi:10.1039/b600224b.

[60] M. Nishino, Y. Takemori, S. Matsuoka, M. Kanai, T. Nishimoto, M. Ueda, et al., Development of μGC (micro gas chromatography) with high performance micromachined chip column, IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng. 4 (2009) 358–364. doi:10.1002/tee.20418.

[61] A.D. Radadia, A. Salehi-Khojin, R.I. Masel, M.A. Shannon, The fabrication of all-silicon micro gas chromatography columns using gold diffusion eutectic bonding, J.

Micromechanics Microengineering 20 (2010) 015002. doi:10.1088/0960-1317/20/1/015002.

[62] K. Reddy, Y. Guo, J. Liu, W. Lee, M.K. Khaing Oo, X. Fan, On-chip Fabry–Pérot interferometric sensors for micro-gas chromatography detection, Sensors Actuators B Chem. 159 (2011) 60–65. doi:10.1016/j.snb.2011.06.041.

[63] S. Narayanan, B. Alfeeli, M. Agah, Two-port static coated micro gas chromatography column with an embedded thermal conductivity detector, IEEE Sens. J. 12 (2012) 1893–1900. doi:10.1109/JSEN.2011.2180017.

[64] W. Cesar, F. Flourens, C. Kaiser, C. Sutour, D.E. Angelescu, Enhanced microgas chromatography using correlation techniques for continuous indoor pollutant detection, Anal. Chem. 87 (2015) 5620–5625. doi:10.1021/acs.analchem.5b00687.

[65] H. Zhu, R. Nidetz, M. Zhou, J. Lee, S. Buggaveeti, K. Kurabayashi, et al., Flow-through microfluidic photoionization detectors for rapid and highly sensitive vapor detection, Lab Chip 15 (2015) 3021–3029. doi:10.1039/C5LC00328H.

[66] P.R. Le, P. Manginell, D.R. Adkins, R.J. Kottenstette, D.R. Wheeler, S.S. Sokolowski, et al., Recent advancements in the gas-phase MicroChemLab, IEEE Sens. J. 6 (2006) 784–795. doi:10.1109/JSEN.2006.874495.

[67] T.E. Barber, W.G. Fisher, E.A. Wachter, Online monitoring of aromatic hydrocarbons using a near-ultraviolet fiber-optic absorption sensor, Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 1576–1580. doi:10.1021/es00006a021.

[68] Y. Ueno, T. Horiuchi, T. Morimoto, O. Niwa, Microfluidic device for airborne BTEX detection, Anal. Chem. 73 (2001) 4688–4693. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11605848.

[69] Y. Ueno, T. Horiuchi, O. Niwa, H.-S. Zhou, T. Yamada, I. Honma, Portable automatic BTX measurement system with microfluidic device using mesoporous silicate adsorbent with nano-sized pores, Sensors Actuators B Chem. 95 (2003) 282–286. doi:10.1016/S0925-4005(03)00540-9.

[70] Y. Ueno, T. Horiuchi, O. Niwa, Air-cooled cold trap channel integrated in a

microfluidic device for monitoring airborne BTEX with an improved detection limit, Anal. Chem. 74 (2002) 1712–1717. doi:10.1021/ac0110810.

[71] M.-L. Calvo-Muñoz, T.-T. Truong, T.-H. Tran-Thi, Chemical sensors of monocyclic aromatic hydrocarbons based on sol–gel materials: kinetics of trapping of the pollutants and sensitivity of the sensor, Sensors Actuators B Chem. 87 (2002) 173–183. doi:10.1016/S0925-4005(02)00236-8.

[72] M.-L. Calvo-Muñoz, C. Roux, F. Brunet, J.-P. Bourgoin, A. Ayral, A. El-Mansouri, et al., Chemical sensors of monocyclic aromatic hydrocarbons based on sol–gel materials: synthesis, structural characterization and molecular interactions, J. Mater. Chem. 12 (2002) 461–467. doi:10.1039/b105910f.

[73] S.J. Patil, A.V. Patil, C.G. Dighavkar, K.S. Thakare, R.Y. Borase, S.J. Nandre, et al., Semiconductor metal oxide compounds based gas sensors: A literature review, Front. Mater. Sci. 9 (2015) 14–37. doi:10.1007/s11706-015-0279-7.

[74] V.E. Bochenkov, G.B. Sergeev, Sensitivity, selectivity and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructure, in: A. Umar, Y.-B. Hahn (Eds.), Metal oxide nanostructures and their applications, American Scientific Publishers, 2010: pp. 31–52.

[75] M. Ishido, Acoustic-wave-based voltage sensors, Sensors Actuators A Phys. 44 (1994) 183–189. doi:10.1016/0924-4247(94)00803-5.

[76] F. Nawaz, V. Jeoti, SAW sensor read range limitations and perspectives, Wirel. Networks 20 (2014) 2581–2587. doi:10.1007/s11276-014-0765-3.

[77] R. Stoney, B. Donohoe, D. Geraghty, G.E. O'Donnell, The Development of surface acoustic wave sensors (SAWs) for process monitoring, Procedia CIRP 1 (2012) 569–574. doi:10.1016/j.procir.2012.05.001.

[78] M. Hoummady, A. Campitelli, W. Wlodarski, Acoustic wave sensors: design, sensing mechanisms and applications, Smart Mater. Struct. 6 (1997) 647. doi:10.1088/0964-1726/6/6/001.

[79] http://www.bureau.tohoku.ac.jp/kohyo/kokusai/06Feb3research-overview.htm.

[80] A.G. Ayankojo, A. Tretjakov, J. Reut, R. Boroznjak, A. Öpik, J. Rappich, et al., Molecularly imprinted polymer integrated with a surface acoustic wave technique for detection of sulfamethizole, Anal. Chem. 88 (2016) 1476–1484. doi:10.1021/acs.analchem.5b04735.

[81] F.L. Dickert, P.A. Lieberzeit, Imprinted polymers in chemical recognition for mass-sensitive devices, in: Piezoelectric sensors, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012: pp. 173–210. doi:10.1007/978-3-540-36568-6_5.

[82] W. Wen, H. Shitang, L. Shunzhou, L. Minghua, P. Yong, Enhanced sensitivity of SAW gas sensor coated molecularly imprinted polymer incorporating high frequency stability oscillator, Sensors Actuators B Chem. 125 (2007) 422–427. doi:10.1016/j.snb.2007.02.037.

[83] F.L. Dickert, P.A. Lieberzeit, S. Gazda-Miarecka, K. Halikias, R. Bindeus, Imprinting with chemical sensors - challenges in molecular recognition and universal application, MRS Proc. 787 (2003). doi:10.1557/PROC-787-G5.4.

[84] C. Fu, K.J. Lee, K. Lee, S.S. Yang, Low-intensity ultraviolet detection using a surface acoustic-wave sensor with a Ag-doped ZnO nanoparticle film, Smart Mater. Struct. 24 (2015) 015010. doi:10.1088/0964-1726/24/1/015010.

[85] H.-S. Hong, G.-S. Chung, Humidity sensing characteristics of Ga-doped zinc oxide film grown on a polycrystalline AlN thin film based on a surface acoustic wave, Sensors Actuators B Chem. 150 (2010) 681–685. doi:10.1016/j.snb.2010.08.020.

[86] D.Q. Li, B.I. Swanson, Chemical microsensors (1995) US5418058 A.

[87] Y. Pan, N. Mu, S. Shao, L. Yang, W. Wang, X. Xie, et al., Selective surface acoustic wave-based organophosphorus sensor employing a host-guest self-assembly monolayer of β-cyclodextrin derivative, Sensors 15 (2015) 17916–17925. doi:10.3390/s150817916.

[88] F.L. Dickert, P. Forth, W.-E. Bulst, G. Fischerauer, U. Knauer, SAW devices-sensitivity enhancement in going from 80 MHz to 1 GHz, Sensors Actuators B Chem. 46 (1998) 120–125. doi:10.1016/S0925-4005(98)00097-5.

[89] I. Sayago, M.J. Fernández, J.L. Fontecha, M.C. Horrillo, C. Vera, I. Obieta, et al., New sensitive layers for surface acoustic wave gas sensors based on polymer and carbon nanotube composites, Sensors Actuators B Chem. 175 (2012) 67–72. doi:10.1016/j.snb.2011.12.031.

[90] F.. Santos, M.. Galceran, The application of gas chromatography to environmental analysis, TrAC Trends Anal. Chem. 21 (2002) 672–685. doi:10.1016/S0165-9936(02)00813-0.

[91] C.-J. Lu, J. Whiting, R.D. Sacks, E.T. Zellers, Portable gas chromatograph with tunable retention and sensor array detection for determination of complex vapor mixtures, Anal. Chem. 75 (2003) 1400–1409. doi:10.1021/ac026092n.

[92] C. Kwan, A.P. Snyder, R.P. Erickson, P.A. Smith, W.M. Maswadeh, B. Ayhan, et al., Chemical agent detection using GC-IMS: a comparative study, IEEE Sens. J. 10 (2010) 451–460. doi:10.1109/JSEN.2009.2038128.

[93] H. Lahlou, X. Vilanova, X. Correig, Gas phase micro-preconcentrators for benzene monitoring: a review, Sensors Actuators B Chem. 176 (2013) 198–210. doi:10.1016/j.snb.2012.10.004.

[94] R. Nasreddine, V. Person, C.A. Serra, S. Le Calvé, Development of a novel portable miniaturized GC for near real-time low level detection of BTEX, Sensors Actuators B Chem. 224 (2016) 159–169. doi:10.1016/j.snb.2015.09.077.

[95] C. Malagù, B. Fabbri, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, N. Landini, et al., Chemoresistive gas sensors for the detection of colorectal cancer biomarkers, Sensors 14 (2014) 18982–18992. doi:10.3390/s141018982.

[96] A. Afzal, N. Iqbal, A. Mujahid, R. Schirhagl, Advanced vapor recognition materials for selective and fast responsive surface acoustic wave sensors: A review, Anal. Chim. Acta 787 (2013) 36–49. doi:10.1016/j.aca.2013.05.005.

[97] W.F. Chu, V. Leonhard, H. Erdmann, M. Ilgenstein, Thick-film chemical sensors, Sensors Actuators B Chem. 4 (1991) 321–324. doi:10.1016/0925-4005(91)80130-C.

[98] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, A Survey on gas sensing technology, Sensors 12 (2012) 9635–9665. doi:10.3390/s120709635.

[99] B. Adhikari, S. Majumdar, Polymers in sensor applications, Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 699–766. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002.

[100] K. Singh, J. Nowotny, V. Thangadurai, Amphoteric oxide semiconductors for energy conversion devices: a tutorial review, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 1961–1972. doi:10.1039/C2CS35393H.

[101] Y. Shimizu, T. Hyodo, M. Egashira, Meso- to macro-porous oxides as semiconductor gas sensors, Catal. Surv. Asia 8 (2004) 127–135. doi:10.1023/B:CATS.0000027014.79515.87.

[102] K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa, M. Takemori, Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance, Langmuir 23 (2007) 3095–3102. doi:10.1021/la062616t.

[103] L.T. Gibson, Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5163-5172. doi:10.1039/C3CS60096C.

[104] C.P. Moura, C.B. Vidal, A.L. Barros, L.S. Costa, L.C.G. Vasconcellos, F.S. Dias, et al., Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica, J. Colloid Interface Sci. 363 (2011) 626–634. doi:10.1016/j.jcis.2011.07.054.

[105] S.-H. Kim, J.-H. Park, Y. Hong, C.-Y. Lee, Removal of BTX using granular octyl-functionalized mesoporous silica nanoparticle, Int. Biodeterior. Biodegradation. 95 (2014) 219–224. doi:10.1016/j.ibiod.2014.04.016.

[106] Y. Ueno, T. Horiuchi, M. Tomita, O. Niwa, H. Zhou, T. Yamada, et al., Separate detection of BTX mixture gas by a microfluidic device using a function of nanosized pores of mesoporous silica adsorbent, Anal. Chem. 74 (2002) 5257–5262. doi:10.1021/ac0201732.

[107] B. Coasne, C. Alba-Simionesco, F. Audonnet, G. Dosseh, K.E. Gubbins, Adsorption and structure of benzene on silica surfaces and in nanopores, Langmuir 25 (2009)

10648–10659. doi:10.1021/la900984z.

[108] B. Coasne, J.T. Fourkas, Structure and dynamics of benzene confined in silica nanopores, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 15471–15479. doi:10.1021/jp203831q.

[109] Y. Ueno, A. Tate, O. Niwa, H.-S. Zhou, T. Yamada, I. Honma, High benzene selectivity of mesoporous silicate for BTX gas sensing microfluidic devices, Anal. Bioanal. Chem. 382 (2005) 804–809. doi:10.1007/s00216-004-2974-6.

[110] B. Yuliarto, Y. Kumai, S. Inagaki, H. Zhou, Enhanced benzene selectivity of mesoporous silica SPV sensors by incorporating phenylene groups in the silica framework, Sensors Actuators B Chem. 138 (2009) 417–421. doi:10.1016/j.snb.2009.02.026.

[111] B.J. Melde, B.J. Johnson, P.T. Charles, Mesoporous silicate materials in sensing, Sensors 8 (2008) 5202–5228. doi:10.3390/s8085202.

[112] K. Dutta, B. Bhowmik, A. Hazra, P.P. Chattopadhyay, P. Bhattacharyya, An efficient BTX sensor based on p-type nanoporous titania thin films, Microelectron. Reliab. 55 (2015) 558–564. doi:10.1016/j.microrel.2014.12.010.

[113] K.M.G. de Lima, A portable photometer based on LED for the determination of aromatic hydrocarbons in water, Microchem. J. 103 (2012) 62–67. doi:10.1016/j.microc.2012.01.003.

[114] T.-H. Tran-Thi, R. Dagnelie, S. Crunaire, L. Nicole, Optical chemical sensors based on hybrid organic-inorganic sol-gel nanoreactors, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 621–639. doi:10.1039/c0cs00021c.

[115] V.R. Choudhary, K. Mantri, Adsorption of aromatic hydrocarbons on highly Siliceous MCM-41, Langmuir 16 (2000) 7031–7037. doi:10.1021/la991714u.

[116] A. Prabhu, A. Al Shoaibi, C. Srinivasakannan, Development of gallium incorporated mesoporous silica catalysts for the selective removal of BTX, Appl. Catal. A Gen. 466 (2013) 137–141. doi:10.1016/j.apcata.2013.06.050.

[117] V.M. Gun'ko, M.S. Vedamuthu, G.L. Henderson, J.P. Blitz, Mechanism and kinetics of hexamethyldisilazane reaction with a fumed silica surface, J. Colloid Interface Sci.

228 (2000) 157–170. doi:10.1006/jcis.2000.6934.

[118] L.T. Gibson, Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part B removal from aqueous solution, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5173-5182. doi:10.1039/C3CS60095E.

[119] A. Allouch, S. Le Calvé, C.A. Serra, Portable, miniature, fast and high sensitive real-time analyzers: BTEX detection, Sensors Actuators B Chem. 182 (2013) 446–452. doi:10.1016/j.snb.2013.03.010.

[120] F. Munari, G. Pietro Mapelli, D. Kotzias, M. Duane, Performance and characteristics of a trace gas analyzer for the determination of volatile organic compounds in air, J. High Resolut. Chromatogr. 19 (1996) 333–338. doi:10.1002/jhrc.1240190606.

[121] K. Sinkó, Influence of chemical conditions on the nanoporous structure of silicate aerogels, Materials 3 (2010) 704–740. doi:10.3390/ma3010704.

[122] A.-M. Siouffi, Silica gel-based monoliths prepared by the sol–gel method: facts and figures, J. Chromatogr. A 1000 (2003) 801–818. doi:10.1016/S0021-9673(03)00510-7.

[123] N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hirao, N. Tanaka, Chromatographic characterization of macroporous monolithic silica prepared via sol-gel process, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 187-188 (2001) 273–279. doi:10.1016/S0927-7757(01)00642-2.

[124] G. Bieniek, A. Lusiak, Occupational Exposure to Aromatic Hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons at a coke plant, Ann. Occup. Hyg. 56 (2012) 796–807. doi:10.1093/annhyg/mes016.

[125] A. Maître, J.-M. Soulat, P. Masclet, M. Stoklov, M. Marquès, R. de Gaudemaris, Exposure to carcinogenic air pollutants among policemen working close to traffic in an urban area, Scand. J. Work. Environ. Health. 28 (2002) 402–410. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12539800.

[126] K. Cherif, J. Mrazek, S. Hleli, V. Matejec, A. Abdelghani, M. Chomat, et al., Detection of aromatic hydrocarbons in air and water by using xerogel layers coated on PCS

fibers excited by an inclined collimated beam, Sensors Actuators B Chem. 95 (2003) 97–106. doi:10.1016/S0925-4005(03)00414-3.

[127] M.A. Hernández, M. Asomoza, F. Rojas, S. Solís, R. Portillo, M.A. Salgado, et al., Trapping of BTX compounds by SiO_2, Ag–SiO_2, Cu–SiO_2, and Fe–SiO_2 porous substrates, Chemosphere 81 (2010) 876–883. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.08.004.

[128] C. Brinker, K. Keefer, D. Schaefer, C. Ashley, Sol-gel transition in simple silicates, J. Non. Cryst. Solids 48 (1982) 47–64. doi:10.1016/0022-3093(82)90245-9.

[129] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure, J. Non. Cryst. Solids 70 (1985) 301–322. doi:10.1016/0022-3093(85)90103-6.

[130] C.J. Brinker, G.W. Scherer, E.P. Roth, Sol → gel → glass: II. Physical and structural evolution during constant heating rate experiments, J. Non. Cryst. Solids 72 (1985) 345–368. doi:10.1016/0022-3093(85)90189-9.

[131] G.W. Scherer, C.J. Brinker, E.P. Roth, Sol → gel → glass: III. Viscous sintering, J. Non. Cryst. Solids 72 (1985) 369–389. doi:10.1016/0022-3093(85)90190-5.

[132] A. Imhof, D.J. Pine, Ordered macroporous materials by emulsion templating, 389 (1997) 948–951. doi:10.1038/40105.

[133] H.K. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker, R. Winkler, The sol-gel process for nano-technologies : new nanocomposites with interesting optical and mechanical properties, J. Sol-Gel Sci. Technol. 13 (1998) 397–404. doi:10.1023/a:1008660909108.

[134] G.J. Owens, R.K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.-M. Han, C. Mahapatra, et al., Sol–gel based materials for biomedical applications, Prog. Mater. Sci. 77 (2016) 1–79. doi:10.1016/j.pmatsci.2015.12.001.

[135] B. Galland, J. Henrard, P. Martin, T. Tran-Thi, Une nouvelle approche pour la qualification et la quantification des hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) dans l'atmosphère des lieux de travail, Rev. Hygiène Sécurité Trav. 218 (2010) 45–50.

[136] C. Cailteau, Rapport interne laboratoire ATER -IP- INRS, 2012.

[137] Figaro Group, Technical Information for Volatile Organic Compound (VOC) Sensors, Technical information for TGS2620 Sensor.

[138] M.A. Hernández, J.A. Velasco, M. Asomoza, S. Solís, F. Rojas, V.H. Lara, Adsorption of benzene, toluene, and p-xylene on microporous SiO_2, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 1779–1787. doi:10.1021/ie0204888.

[139] W. Liu, Y. Hu, J. Zhao, Y. Xu, Y. Guan, Physically incorporated extraction phase of solid-phase microextraction by sol-gel technology, J. Chromatogr. A 1102 (2006) 37–43. doi:10.1016/j.chroma.2005.10.026.

[140] J. Hue, M. Dupoy, T. Bordy, R. Rousier, S. Vignoud, T.-H. Tran-Thi, et al., Benzene detection by absorbance in the range of 20 ppb-100 ppb application: quality of indoor air, Procedia Eng. 47 (2012) 232–235. doi:10.1016/j.proeng.2012.09.126.

[141] J. Hue, M. Dupoy, T. Bordy, R. Rousier, S. Vignoud, B. Schaerer, et al., Benzene and xylene detection by absorbance in the range of 10–100 ppb application: quality of indoor air, Sensors Actuators B Chem. 189 (2013) 194–198. doi:10.1016/j.snb.2013.03.047.

[142] P. Audebert, F. Miomandre, Procédé sol-gel de polymérisation, Techniques de L'ingénieur 820 (2005) 1–10.

[143] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, J. Colloid Interface Sci. 26 (1968) 62–69. doi:10.1016/0021-9797(68)90272-5.

[144] Y. Ma, L. Qi, J. Ma, Y. Wu, O. Liu, H. Cheng, Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 229 (2003) 1–8. doi:10.1016/j.colsurfa.2003.08.010.

[145] J.-F. Chen, H.-M. Ding, J.-X. Wang, L. Shao, Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application, Biomaterials 25 (2004) 723–727. doi:10.1016/S0142-9612(03)00566-0.

[146] X. Cheng, S. Liu, L. Lu, X. Sui, V. Meynen, P. Cool, et al., Fast fabrication of hollow silica

spheres with thermally stable nanoporous shells, Microporous Mesoporous Mater. 98 (2007) 41–46. doi:10.1016/j.micromeso.2006.08.014.

[147] K. Kosuge, P.S. Singh, Mesoporous silica spheres via 1-alkylamine templating route, Microporous Mesoporous Mater. 44-45 (2001) 139–145. doi:10.1016/S1387-1811(01)00177-9.

[148] K. Möller, J. Kobler, T. Bein, Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 605–612. doi:10.1002/adfm.200600578.

[149] G. Büchel, R. Denoyel, P.L. Llewellyn, J. Rouquerol, In situ surfactant removal from MCM-type mesostructures by ozone treatment, J. Mater. Chem. 11 (2001) 589–593. doi:10.1039/b005297n.

[150] J. Jiang, G. Oberdörster, P. Biswas, Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies, J. Nanoparticle Res. 11 (2009) 77–89. doi:10.1007/s11051-008-9446-4.

[151] E.R. Dufresne, D.J. Stark, N.A. Greenblatt, J.X. Cheng, J.W. Hutchinson, L. Mahadevan, et al., Dynamics of fracture in drying suspensions, Langmuir 22 (2006) 7144–7147. doi:10.1021/la061251+.

[152] P. Xu, A.S. Mujumdar, B. Yu, Drying-induced cracks in thin film fabricated from colloidal dispersions, Dry. Technol. 27 (2009) 636–652. doi:10.1080/07373930902820804.

[153] W. Man, W.B. Russel, Direct measurements of critical stresses and cracking in thin films of colloid dispersions, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 198302. doi:10.1103/PhysRevLett.100.198302.

[154] J. Marthelot, Rupture et délamination de films minces, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.

[155] E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, Assembly of mesoporous molecular sieves containing wormhole motifs by a nonionic surfactant pathway: control of pore size by synthesis temperature, Angew. Chemie Int. Ed. 36 (1997) 516–518. doi:10.1002/anie.199705161.

[156] R. Corriu, T.-A. Nguyên, Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux, Les Editions de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2008.

[157] H. Kanai, V. Inouye, L. Yazawa, R. Goo, H. Wakatsuki, Importance of Debye and Keesom interactions in separating m-xylene and p-xylene in GC-MS analysis utilizing PEG stationary phase, J. Chromatogr. Sci. 43 (2005) 57–62.

[158] N. Bertrand, F. Clerc, Panorama des expositions professionnelles à des composés organiques volatils entre 2003 et 2010, Hygiène Sécurité Du Trav. (2011) 31–44.

[159] N. Tasaltin, D. Sanli, A. Jonáš, A. Kiraz, C. Erkey, Preparation and characterization of superhydrophobic surfaces based on hexamethyldisilazane-modified nanoporous alumina, Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) 487. doi:10.1186/1556-276X-6-487.

[160] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B. Bruneau, C. Sanchez, Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry, Langmuir 21 (2005) 12362–12371. doi:10.1021/la050981z.

[161] F. Krohm, H. Didzoleit, M. Schulze, C. Dietz, R.W. Stark, C. Hess, et al., Controlling polymerization initiator concentration in mesoporous silica thin films, Langmuir 30 (2014) 369–379. doi:10.1021/la404004f.

[162] M. Etienne, A. Quach, D. Grosso, L. Nicole, C. Sanchez, A. Walcarius, Molecular transport into mesostructured silica thin films: electrochemical monitoring and comparison between p6m , $P6_3/mmc$, and Pm3n structures, Chem. Mater. 19 (2007) 844–856. doi:10.1021/cm0625068.

[163] N. Kikuchi, H. Kawashima, Hydrogen isotope analysis of benzene and toluene emitted from vehicles, Atmos. Environ. 72 (2013) 151–158. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.02.029.

[164] J.D. Pleil, K.D. Oliver, W.A. McClenny, Enhanced performance of Nafion dryers in removing water from air samples prior to gas chromatographic analysis, JAPCA 37 (1987) 244–248. doi:10.1080/08940630.1987.10466219.

[165] K.A. Mauritz, R.B. Moore, State of understanding of Nafion, Chem. Rev. 104 (2004)

4535–4586. doi:10.1021/cr0207123.

[166] Nafion, https://en.wikipedia.org/wiki/Nafion.

[167] INRS, Principes de construction des valeurs limites d'exposition professionelle française -TC133, Doss. Médico-Technique.

[168] INRS, Benzène : Fiche toxicologique n° 49 (2011).

[169] INRS, Xylènes : Fiche toxicologique n° 77 (2009).