



HAL
open science

Développement d'un capteur spectrophotométrique pour la mesure en temps réel des expositions professionnelles à l'ozone

Christelle Ghazaly

► **To cite this version:**

Christelle Ghazaly. Développement d'un capteur spectrophotométrique pour la mesure en temps réel des expositions professionnelles à l'ozone. Chimie analytique. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0207 . tel-02529404

HAL Id: tel-02529404

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02529404>

Submitted on 13 Jan 2022

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

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



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>



Université de Lorraine-Faculté des Sciences et Technologies
Ecole doctorale C2MP (Chimie - Mécanique - Matériaux- Physique)

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université de Lorraine
Mention « Chimie »

Par
Christelle GHAZALY

**Développement d'un capteur spectrophotométrique pour la
mesure en temps réel des expositions professionnelles à l'ozone**

Soutenue publiquement le 29 novembre 2019

Rapporteurs	Estelle BAURÈS (HDR) Ingénieure de Recherches, EHESP, Rennes Nadine LOCOGE Professeur de l'Institut Mines-Télécom, Lille, Douai
Examineurs	Jean-Baptiste SANCHEZ (HDR) Maître de conférences, Université de Franche-Comté Gisèle FINQUENEISEL Professeur, LCP-A2MC, Université de Lorraine Marc HEBRANT (co-directeur) Professeur, LCPME, Université de Lorraine Marianne GUILLEMOT Responsable d'études, MP, INRS
Invités	Eddy LANGLOIS Responsable de laboratoire METEOR, MP, INRS Mathieu ETIENNE (co-directeur) (HDR) Directeur de recherches, LCPME, CNRS

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME)
UMR 7564-CNRS, Université de Lorraine
405, rue de Vandœuvre -F-54600-Villers-lès-Nancy
Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). 1, rue du Morvan-54500- Vandœuvre-lès-Nancy

*'Continue d'avancer, ne t'arrête pas. Car avancer c'est aller vers la perfection.
Marche sans craindre les épines ou les pierres tranchantes dont est parsemé le sentier de la Vie.'*

Khalil Gibran

'La voix de l'éternelle sagesse'

Remerciements

Cette thèse a été réalisée en partenariat entre le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement, (LCPME) et le laboratoire de Métrologie des Expositions aux Polluants Organiques (METEOR) de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS).

J'adresse tout d'abord mes plus vifs remerciements au Professeur Marc HEBRANT et à Monsieur Mathieu ETIENNE, directeur et co-directeur de thèse au LCPME et à Madame Marianne GUILLEMOT, co-directrice à l'INRS, pour avoir dirigé cette thèse le long de ces trois années. Leur suivi, leurs compétences scientifiques, leur aide constante, leur support, leur disponibilité et leur esprit critique constructif, m'ont permis de finaliser dans les meilleures conditions ce travail. Je vous remercie également pour la confiance et la liberté que vous m'avez accordées au fil de ces années de travail.

Mes sincères remerciements s'adressent à tous les membres du jury :

Madame Estelle BAURÈS, ingénieure de recherches à l'EHESP, Rennes et Madame Nadine LOCOGE, professeur de l'Institut Mines Telecom, Lille-Douai, pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant de rapporter ce travail.

Madame Gisèle FINQUENEISEL, professeur au Laboratoire LCP-A2MC, de l'Université de Lorraine et Monsieur Jean-Baptiste SANCHEZ, maître de conférences au laboratoire chrono-environnement de l'Université de Franche-Comté, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail.

Monsieur Eddy LANGLOIS, responsable de laboratoire METEOR à l'INRS, d'avoir accepté de participer au jury de thèse en tant qu'invité. Je le remercie de m'avoir accueillie au sein de son équipe, également pour son suivi de qualité de cette étude, pour son support et ses conseils intéressants qui m'ont aidée à enrichir ce manuscrit.

Je tiens à remercier Monsieur Benoit COURRIER, responsable du département métrologie des polluants à l'INRS de m'avoir accueillie au sein de son département et de m'avoir permis d'accéder aux moyens nécessaires pour bien accomplir cette thèse. Je souhaite exprimer mes remerciements à Monsieur Alain WALCARIUS, directeur du laboratoire LCPME, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

J'adresse de nouveau mes remerciements à Marianne GUILLEMOT, je n'arriverai jamais à décrire complètement ma gratitude envers elle. J'avais de la chance d'être aussi votre collègue de bureau. Je vous remercie pour vos conseils innombrables, votre soutien illimité. Vous êtes d'une humanité exceptionnelle, je vous aime beaucoup.

Je remercie chaleureusement Blandine CASTEL et Christel RAVERA pour leur aide lors des essais expérimentaux et leur patience. Merci beaucoup d'être toujours disponible pour

m'écouter, pour votre gentillesse, pour les discussions enrichissantes, pour votre soutien et sympathie et pour votre bonne humeur.

Je remercie profondément ma petite famille à l'INRS : Eric PELLETIER, Sandrine MELIN, Céline BROCHARD, Blandine CASTEL, Christel RAVERA, Benoît OURY, William ESTÈVE, Benjamin SUTTER, Danielle JARGOT, Clotilde LEMAÇON, Eddy LANGLOIS, pour votre accueil chaleureux, pour le soutien, les discussions et tous les bons moments que nous avons partagés. Je remercie Marie-Astrid DUTOIT pour sa gentillesse, l'encouragement, les discussions et pour les sorties mémorables qu'on a partagées ensemble. Je lui souhaite une très bonne continuation et le meilleur pour l'avenir.

Je tiens à remercier Monsieur Jaafar GHANBAJA (pour les clichés MET), Monsieur Bruno GALLAND pour m'avoir prêté les matériels nécessaires pour le banc d'essai et Monsieur Dominique BRUANT pour l'aide informatique.

Je remercie tous les doctorants, les ex-doctorants et les autres personnes que j'ai rencontré au LCPME, Wahid pour tous les bons souvenirs et les sorties remplies de rire et de bonne humeur et pour l'encouragement continu et le soutien. Cheryl, Alonzo, Taisiia et Liang pour leur aide dans les essais expérimentaux et les discussions, Sherman, Samuel et Deomila pour les discussions profondes et les bons moments, et les autres doctorants : Najwa, Martha, Salima, Tauquir, Maciej, Jiranren, Himanshu, Guofeng, Ning, Najwa, Joanna, Laura, pour l'ambiance amicale.

Enfin, un grand merci à mes parents pour m'avoir soutenue dans mes longues études et d'avoir cru en moi. Mes pensées pour mes frères Moussa et Daniel et à ma sœur Rim, qui malgré la distance, m'ont toujours encouragée d'aller jusqu'au bout de mes ambitions. Je vous dédie ce travail.

Résumé

L'ozone provoque des maux de tête, des lésions pulmonaires et oculaires, ainsi que des maladies respiratoires graves telles que l'asthme. L'ozone est émis dans l'atmosphère des lieux de travail dans différents secteurs, notamment les imprimeries, les stations d'épuration des eaux, les ateliers de soudage à l'arc électrique et les industries de transformation des matières plastiques. L'exposition des salariés à des concentrations dépassant les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) nationales et européennes de l'ozone, fixées à 100 ppb_v sur 8 heures et à 200 ppb_v sur 15 minutes, peut provoquer des altérations sévères de la santé.

Actuellement, la détermination des concentrations d'ozone dans l'air est réalisée à l'aide de tubes colorimétriques, assurant des mesures ponctuelles, ou en utilisant des capteurs commerciaux. Des études ont également été réalisées sur les capteurs, à base de cellules électrochimiques ou de semi-conducteurs et plus rarement sur des capteurs optiques. La limite de détection de ces capteurs est compatible avec les VLEP de l'ozone, mais ils sont fragiles et ne sont pas sélectifs. Il n'existe pour le moment aucune méthode de référence fiable et robuste pour l'évaluation des expositions professionnelles à l'ozone.

L'objectif de cette étude est le développement d'une méthode de mesure en temps réel de l'ozone, qui soit caractérisée par un signal stable sous air, une sensibilité et une sélectivité élevée. Ce système de mesure doit permettre également d'identifier les phases les plus exposantes pour les salariés.

Nous avons choisi la spectroscopie visible comme système de détection simple, rapide et précis. Nous avons élaboré avec succès le matériau sensible, basé sur un colorant peu coûteux, le bleu de méthylène, adsorbé sur un film mince de silice mésoporeuse déposé sur plaque de verre par dip-coating. Ce matériau est stable plus de 50 jours stocké sous air ambiant. Le système comprend également un tube de Nafion[®] ; utilisé afin de stabiliser le taux d'humidité relative de l'air. Le signal du capteur mesuré est la diminution d'absorbance à 600 nm. Cette diminution résulte de l'oxydation du colorant en présence d'ozone, et est irréversible sous air. Le capteur développé est caractérisé par une sensibilité aux faibles concentrations d'ozone allant de 10 à 500 ppb_v, une cinétique de réponse reproductible et aucune interférence directe en présence de 500 ppb_v de dioxyde d'azote. La dépendance à la température de la réponse du capteur est décrite. La performance de la détection pendant des scénarios d'exposition pendant des temps courts et à des concentrations variables est décrite.

Le système élaboré pourrait servir de bon candidat pour la surveillance en temps réel des expositions professionnelles à l'ozone. Cette étape exigera une miniaturisation des différents composants du banc d'essais afin de pouvoir utiliser le capteur développé sur les lieux de travail.

Mots-clés : ozone, bleu de méthylène, silice mésoporeuse, capteur gaz, capteur optique, lieux de travail, expositions professionnelles.

Abstract

Ozone causes headaches, eye burns and lung damage and serious respiratory diseases such as asthma. Ozone is emitted into the atmosphere of workplaces in various sectors, including printing, water treatment, arc welding, and plastics processing. Exposure of workers to concentrations exceeding national and European ozone occupational exposure limit values (OELs), set at 100 ppb_v over 8 hours and 200 ppb_v over 15 minutes, may cause severe health alterations.

Currently, the determination of ozone concentrations is carried out by using colorimetric tubes, providing spot measurements, or by using commercial sensors. Some studies were carried out on electrochemical cells or semiconductors based sensors and more rarely on optical sensors. The detection limit of these sensors is compatible with ozone OELs, but they are fragile and not selective. There is currently no reliable and robust reference method for the assessment of occupational exposures to ozone.

The objective of this study is the development of a real-time ozone measurement method, which is characterized by a stable signal under air, high sensitivity, and selectivity. This measurement system must also make it possible to identify the most exposed phases for employees.

We chose visible spectroscopy as a simple, fast and accurate detection system. We have successfully developed the sensitive material, based on an inexpensive dye, methylene blue, adsorbed on a thin film of mesoporous silica deposited on a glass plate by dip-coating. This material is stable for more than 50 days stored under ambient air. The system also includes a Nafion[®] tube; used to stabilize the relative humidity of the air. The measured sensor signal is the absorbance decrease at 600 nm, resulting from the oxidation of the dye in the presence of ozone, which is irreversible. The developed sensor is characterized by sensitivity to low ozone concentrations ranging from 10 to 500 ppb_v, reproducible response kinetics and no direct interference in the presence of 500 ppb_v of nitrogen dioxide. The temperature dependence of the sensor response is described. The performance of the detection during exposure scenarios for short times and variable concentrations is described.

The developed system could be a good candidate for real-time monitoring of occupational ozone exposures. This step will require miniaturization of the test bench components to use the developed sensor in the workplace.

Keywords: ozone, methylene blue, mesoporous silica, gas sensor, optical sensor, workplaces, occupational exposures.

Table des matières

RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTE DES FIGURES	XI
LISTE DES TABLEAUX	XVI
GLOSSAIRE	XVII
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 :	8
INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	8
1.1. L’ozone et qualité de l’air dans les milieux professionnels	9
1.1.1. Généralités sur l’ozone	9
1.1.2. Utilisations et secteurs d’émissions de l’ozone	10
1.1.3. Toxicité pour l’homme	10
1.1.4. Seuils réglementaires pour l’ozone	11
1.1.5. Analyse rétrospective des expositions professionnelles à l’ozone	11
1.1.6. Limites des techniques d’analyses actuelles	16
1.2. Généralités sur les capteurs chimiques de gaz	17
1.2.1. Définition et principe de fonctionnement des capteurs chimiques	17
1.2.2. Différentes familles de capteurs de gaz	18
1.2.3. Caractéristiques et performances des capteurs de gaz	19
1.3. Etat de l’art des capteurs d’ozone en temps réel	23
1.3.1. Capteurs à semi-conducteurs	23
1.3.2. Capteurs électrochimiques	25
1.3.3. Capteurs piézoélectriques	27
1.3.4. Capteurs optiques	29
1.3.5. Capteurs d’ozone commerciaux	30
1.4. Capteurs de gaz à base de silice mésoporeuse	32
1.4.1. Applications des revêtements siliciques dans les capteurs de gaz	32
1.4.2. Synthèse des matériaux siliciques par procédé sol-gel [84,85]	32
1.5. Conclusion	34

CHAPITRE 2 :	35
<i>DÉMARCHE EXPLORATOIRE DE DIVERS MATÉRIAUX SENSIBLES À L'OZONE</i>	35
2.1 Description générale du dispositif de génération d'atmosphères	36
2.2 Capteur gravimétrique : la microbalance à quartz (MBQ)	39
2.3 Matériaux testés pour la détection de l'ozone	40
2.3.1 Phtalocyanine de zinc (ZnPc)	40
2.3.1.1. Structure, propriétés et applications des phtalocyanines	40
2.3.1.2. Dépôt mince de ZnPc sur la MBQ	41
2.3.1.3. Sensibilité de ZnPc à l'ozone	44
2.3.2. Polymères intrinsèquement conducteurs	47
2.3.2.1. Structure et propriétés de la PANI	48
2.3.2.2. Synthèse chimique de la PANI et évaluation sous ozone	49
2.3.2.3. Synthèse électrochimique de la PANI et évaluation sous ozone	53
2.4. Vers des capteurs d'ozone optiques à base de SiO₂-bleu de méthylène	58
2.4.1. Définition et utilisations du bleu de méthylène	58
2.4.2. Application du bleu de méthylène pour la détection de l'ozone	59
2.5. Conclusion	59
CHAPITRE 3 :	61
<i>DÉVELOPPEMENT ET MISE EN PLACE D'UN BANC D'ESSAI POUR L'ÉVALUATION DES PERFORMANCES DU MATÉRIAU ÉLABORÉ</i>	61
3.1. Description générale du banc d'essai	62
3.2. Cellule d'exposition du capteur	64
3.3. Circuit fluidique	64
3.3.1. Générateur d'ozone : principe de fonctionnement et calibration	64
3.3.2. Préparation des mélanges gazeux	68
3.3.3. Éléments de contrôles	68
3.3.3.1. Thermo-hygromètre	68
3.3.3.2. Pompe de prélèvement	69
3.4. Circuit optique	69
3.4.1. Source lumineuse	70
3.4.2. Spectromètre UV-Vis	71
3.4.3. Fibres optiques	72
3.4.4. Collimateurs	73
3.5. Mesure sous air humide : intérêt de la mise en place d'un système d'assèchement de l'air	74
3.5.1. Présentation du dispositif d'assèchement d'air : Nafion®	74
3.5.2. Principe du fonctionnement du mini-sécheur Nafion® en mode "reflux"	75
3.5.3. Validation de l'efficacité d'assèchement du tube de Nafion®	76

3.5.4.	Influence du sécheur sur la concentration en ozone	78
3.6.	Conclusion	80
CHAPITRE 4 :		81
ÉLABORATION DES FILMS SILICIQUES IMPRÉGNÉS PAR DU BLEU DE MÉTHYLÈNE ET ÉVALUATION DE LEUR RÉACTIVITÉ À L'OZONE		81
4.1.	Préparation des films minces de SiO₂-BM	82
4.1.1.	Synthèse du sol de SiO ₂ -CTAB	82
4.1.2.	Élaboration des dépôts siliciques minces par trempage-retrait	82
4.1.3.	Adsorption du bleu de méthylène sur de SiO ₂ mésoporeuse	83
4.1.4.	Répétabilité des films SiO ₂ -BM	84
4.1.5.	Contrôle des conditions du dépôt des films de SiO ₂ -CTAB	85
4.2.	Caractérisation des films de silice mésoporeuse	86
4.2.1.	Détermination de l'épaisseur des films par profilométrie	86
4.2.2.	Évaluation de la structure des films de SiO ₂ par microscopie	88
4.3.	Évaluation des films SiO₂-BM dans le banc d'essai	89
4.3.1.	Effet de l'humidité relative sur l'absorbance des films SiO ₂ -BM	89
4.3.2.	Évaluation de la réponse du capteur sous l'ozone	90
4.4.	Traitement mathématique des données expérimentales	92
4.4.1.	Présentation du modèle cinétique proposé	92
4.4.2.	Conversion de la réponse du capteur en une concentration d'ozone	93
4.4.2.1.	Application directe du modèle cinétique	94
4.4.2.2.	Utilisation de la fonction dérivée du modèle	94
4.5.	Évaluation quantitative de la réponse du capteur à l'ozone	95
4.5.1.	Effet de la variation du débit d'échantillonnage sur la réponse du capteur	95
4.5.2.	Influence de l'humidité sur la sensibilité du capteur	97
4.5.3.	Domaine de détection du capteur	98
4.6.	Étude multiparamétrique du capteur	100
4.6.1.	Utilisation d'un mini-sécheur	100
4.6.1.1.	Stabilité du signal sous air humide	101
4.6.1.2.	Détermination des valeurs de paramètres cinétiques	102
4.6.2.	Influence du vieillissement sur la réponse du capteur	102
4.6.3.	Influence de la variation de la température sur la réponse du capteur	103
4.6.4.	Comparaison des concentrations d'ozone détectées par le capteur et l'analyseur	105
4.6.5.	Sélectivité du capteur d'ozone développé	108
4.6.5.1.	Mélange gazeux de l'ozone et du dioxyde d'azote	109
4.6.5.2.	Réactivité du capteur en présence de dioxyde d'azote	109
4.7.	Mesures dans des conditions d'expositions réelles	112
4.7.1.	Scénario d'exposition en présence de dioxyde d'azote	112
4.7.2.	Scénario d'exposition sans interférents gazeux	115

4.7.2.1.	Estimation de la limite de détection	117
4.7.2.2.	Calcul du temps de réponse et de recouvrement du capteur	117
4.8.	Conclusion	124
 CHAPITRE 5 :		126
<i>EFFET DE L'ORIENTATION DES PORES DE LA SILICE ET DE L'IONICITÉ DU COLORANT SUR LA RÉPONSE DU CAPTEUR</i>		126
5.1.	Synthèse des films de SiO₂ à mésopores perpendiculairement orientés	127
5.1.1.	Croissance spontanée des films de SiO ₂ par le procédé Stöber	127
5.1.1.1.	Synthèse et caractérisation	128
5.1.1.2.	Détermination de la constante cinétique k ₀ sous air sec et humide	131
5.1.2.	Synthèse des films de silice par la méthode d'auto-assemblage électrochimiquement assisté (EASA)	133
5.1.2.1.	Protocole d'électro-dépôt de silice mésoporeuse sur ITO.....	134
5.1.2.2.	Évaluation de la sensibilité à l'ozone.....	135
5.2.	Adsorption du β-carotène sur des films de SiO₂ mésoporeuse pour la détection d'ozone.....	137
5.2.1.	Intérêt de l'utilisation du β-carotène.....	137
5.2.2.	Élaboration des dépôts de SiO ₂ -β-carotène	138
5.2.3.	Effet de l'ozonation sur l'absorbance du β-carotène	139
5.2.4.	Stabilité du β-carotène à l'air	142
5.3.	Conclusion	144
 CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		145
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		149
 ANNEXES		I
Annexe 1 : Liste des réactifs chimiques et solvants utilisés		i
Annexe 2 : Les unités de mesure des concentrations d'un polluant gazeux.....		ii
Annexe 3 : Étalonnage des débitmètres massiques et vérification de l'étanchéité du circuit fluide.....		iii
Annexe 4 : Système de calibration de l'écoulement GO-CAL.....		iv
Annexe 5 : Comparaison du pourcentage d'humidité relative affichée par les sondes TestoTM 435 utiliséesiv		
Annexe 6 : Effet de l'humidité relative sur l'absorbance des films SiO₂-BM déposés sans contrôle de l'humidité relative lors du dépôt.....		v

Liste des Figures

Figure 1 : Diagrammes en secteurs classifiant les résultats issus de la base COLCHIC entre 1987 et 2018 concernant les expositions professionnelles à l’ozone, en fonction (a) de l’objectif de l’étude, (b) du poste de travail, (c) de la méthode de prélèvement (d) de la durée du prélèvement, (e) du type de support et (f) de la technique d’analyse utilisée. -----	13
Figure 2 : Fréquence cumulée des mesures de concentration d’ozone dans les lieux de travail. -----	14
Figure 3 : Schéma représentatif du principe d’un capteur chimique (ΔI_{lum} : variation de l’intensité lumineuse ; Δm : variation de la masse ; $\Delta \sigma$: variation de la conductivité ; ΔF : variation de la fréquence ; ΔI : variation du courant électrique).-----	18
Figure 4 : Temps de réponse et de recouvrement typique d’un capteur chimique [50].-----	22
Figure 5 : (a) Exemple d’un capteur à semi-conducteur; (b) capteur SnO ₂ MiCS [51]. -----	24
Figure 6 : Schéma d’une cellule électrochimique d’un capteur ampérométrique d’ozone [66]. -----	26
Figure 7 : Image photographique d’un capteur QTF [69].-----	28
Figure 8 : Dispositif d’un capteur cumulatif à base du carmin d’indigo [71]. -----	30
Figure 9 : Schéma synoptique du banc de génération de polluants atmosphériques sous conditions contrôlées, utilisé dans les essais d’exposition des matériaux à l’ozone. -----	38
Figure 10 : (a) Cristal piézoélectrique inséré dans la boîte de la MBQ et (b) Eléments constituant le cristal piézoélectrique.-----	39
Figure 11 : (a) Structure moléculaire des phtalocyanines, (b) phtalocyanine de Zinc [88]. -	40
Figure 12 : Schéma de l’appareil "spray-coating" utilisé avec (1) contrôleur, (2) zone du dépôt et (3) valve de pulvérisation en inox et seringue en PTFE contenant le fluide.-----	42
Figure 13 : Photographies du cristal piézoélectrique (a) nu et (b) revêtu d’un dépôt vert de ZnPc. -----	43
Figure 14 : Variation de la fréquence mesurée (■) et de la quantité de ZnPc déposée (▲) en fonction de nombre de pulses appliqué sur la microbalance à quartz. -----	43
Figure 15 : (a) Fréquence d’un quartz nu et (b) variation de la fréquence d’un film de ZnPc de 8 µg, exposé à 350 ppb _v d’ozone pour deux cycles consécutifs. -----	45
Figure 16 : Variation de la fréquence d’un film de ZnPc de 20 µg, exposé à 350 ppb _v d’ozone. -----	45
Figure 17 : Variation de la fréquence d’un film de ZnPc de 20 µg, exposé à 400 ppb _v d’ozone pendant 4h, pour deux cycles consécutifs. -----	46
Figure 18 : Structure de certains polymères intrinsèquement conducteurs [101].-----	47
Figure 19 : Schéma de conversion entre les différentes formes de polyaniline [107].-----	48
Figure 20 : Réaction d’oxydation du chlorhydrate d’aniline avec du persulfate d’ammonium [111].-----	49
Figure 21 : (a) et (b) Photographies de l’appareil de spin-coating ayant servi pour déposer les revêtements de PANI sur la MBQ. -----	50

Figure 22 : Photographie du film de PANI-EB déposé par spin-coating sur un cristal piézoélectrique activé par une solution de Piranha. -----	51
Figure 23 : Variation de la fréquence d'un quartz revêtu d'un film de PANI-EB de 19 μg et exposé pendant 1h à 340 ppb _v d'ozone. -----	52
Figure 24 : Photographie du film de PANI-EB-PMMA déposé par spin-coating sur un cristal piézoélectrique activé par une solution de Piranha. -----	53
Figure 25 : Variation de la fréquence d'un film de PANI-EB de 30 μg , déposé sur le cristal de la MBQ et exposé pendant 45 minutes à 350 ppb _v d'ozone.-----	53
Figure 26 : Photographies du (a) cristal piézoélectrique sur lequel est déposée une goutte d'électrolyte, relié au système d'électrodes avant le démarrage de l'oxydation d'aniline. (b) Variation de la couleur de la solution déposée sur le cristal au cours de la polymérisation. -	55
Figure 27 : Photographies des films élaborés en appliquant 25 cycles de balayage avec 45 μL d'une solution d'aniline de concentration (a) 0,1 M et (b) 0,025 M, et (c) 8 cycles de balayage avec 15 μL d'une solution d'aniline de concentration 0,05 M. -----	56
Figure 28 : Voltampérogrammes des films de PANI obtenus par (a) 25 cycles de balayage avec 45 μL d'aniline (0,1 M) et (b) 8 cycles de balayage avec 15 μL d'aniline (0,05 M). -----	57
Figure 29 : Variation de la fréquence d'un film de 6 μg de polyaniline, déposé par voltamétrie cyclique sur le cristal de la MBQ et exposé à 360 ppb _v d'ozone pour 2 cycles consécutifs de 2h. -----	57
Figure 30 : Structure moléculaire de bleu de méthylène [117].-----	59
Figure 31 : Schéma représentatif du banc d'essai utilisé. -----	63
Figure 32 : Photographies de (a) la cellule d'exposition composée de deux blocs en laiton, (b) d'une plaque de quartz recouverte d'un film de silice-BM insérée dans la fente de la cellule.-----	64
Figure 33 : Exemple de suivi en ligne de la concentration d'ozone générée entre 5 et 2566 ppb _v .-----	67
Figure 34 : Concentration d'ozone générée et mesurée dans le banc en fonction des pourcentages de génération. -----	67
Figure 35 : Photographie du circuit optique du banc d'essai. -----	70
Figure 36 : Intensités maximales émises par les deux ampoules deutérium et tungstène du DH-mini. -----	71
Figure 37 : illustration des différents composants d'une fibre optique. -----	73
Figure 38 : Structure chimique du Nafion [®] , a = 5-11, b = 1-3, c ~ 1000 et n = 1-13 [125].-74	74
Figure 39 : Processus d'assèchement d'air par le tube de Nafion [®] . -----	75
Figure 40 : Schéma d'assèchement d'air par le Nafion [®] en mode "reflux".-----	76
Figure 41 : Schéma du dispositif expérimental d'évaluation du sécheur. -----	77
Figure 42 : Comparaison entre l'humidité relative mesurée avant (●) et après (▲) le tube Nafion [®] . -----	78
Figure 43 : Photographies d'un film mince de SiO ₂ mésoporeuse (a) avant et (b) après l'immersion dans la solution de BM et le rinçage à l'eau. -----	83
Figure 44 : Exemple du spectre d'absorption d'un film mince de SiO ₂ -BM.-----	84
Figure 45 : Absorbance du bleu de méthylène adsorbé sur de SiO ₂ mésoporeuse déposé sous air ambiant.-----	85

Figure 46 : Absorbance du bleu de méthylène adsorbé sur de SiO ₂ mésoporeuse déposé sous air à 50% d'humidité relative. -----	86
Figure 47 : (a) Photographie de la pointe du profilomètre en contact avec la surface du film (b) exemple du graphique obtenu pour un film de SiO ₂ . -----	87
Figure 48 : Clichés MET et de diffraction électronique d'un film de SiO ₂ mésoporeuse : (a et b) vue de dessus et (c) vue de côté. -----	88
Figure 49 : (a) Spectres d'absorption d'un film de SiO ₂ -BM en fonction de l'humidité relative dans l'air de 2 à 77%. (b) Suivi en ligne de l'absorbance d'un film de SiO ₂ -BM à 620 nm (noir) et à 600 nm (rouge) avec une variation de l'HR de 2 à 77% (bleu). -----	90
Figure 50 : Spectres d'absorption enregistrés avant et après l'exposition à 1050 ppb _v d'ozone généré dans de l'air à 40% HR. -----	91
Figure 51 : Courbes expérimentales (en noir) et prédites (en rouge) de l'absorbance normalisée à 620 nm en fonction du temps lors d'une exposition sous 120 ppb _v d'ozone et sous différents débits de balayage : (i) 50; (ii) 100; (iii) 250; (iv) 350; (v) 400 et (vi) 450 mL.min ⁻¹ . -----	95
Figure 52 : Relation entre la constante cinétique de la réaction du capteur sous 120 ppb _v d'ozone en fonction du débit d'échantillonnage appliqué. -----	96
Figure 53 : Réponses expérimentales (en noir) et prédites (en rouge) du capteur exposé pendant 3h sous 120 ppb _v d'ozone à 50 mL.min ⁻¹ (i) sous air sec et (ii) sous air à 45% HR. -----	97
Figure 54 : Courbes expérimentales (en noir) et calculées (en rouge) de la réponse du capteur lors d'une exposition sous différentes concentrations d'ozone de 10 à 205 ppb _v et pour deux débits d'échantillonnage de (a) 100 mL.min ⁻¹ et (b) 400 mL.min ⁻¹ . -----	99
Figure 55 : Courbes expérimentales (en noir) et calculées (en rouge) de la réponse du capteur lors d'une exposition sous différentes concentrations d'ozone croissantes de 10 à 500 ppb _v , puis décroissantes, à 400 mL.min ⁻¹ . -----	100
Figure 56 : (a) suivi en ligne de la réponse du capteur en fonction du taux d'humidité relative et sous 120 ppb _v d'ozone. (b) humidité relative. -----	101
Figure 57 : Courbes expérimentales (bleu) et modèle (rouge) de suivi en ligne de l'absorbance normalisée à 600 nm lors d'une exposition sous 120 ppb _v d'ozone pendant 3 heures de trois capteurs analysés au jour 1 (a) et au jour 2 (b et c). -----	102
Figure 58 : Courbes expérimentales (bleu) et modèle (rouge) de la réponse de SiO ₂ -BM exposé sous 120 ppb _v d'ozone pendant 3 heures en fonction du nombre de jours de stockage : (a) jour 1 et (b) jour 50. -----	103
Figure 59 : Courbes expérimentales (noir) et modèles (rouge) de la réponse d'un film de SiO ₂ -BM à 600nm exposé sous 120 ppb _v d'ozone pendant 3h aux différentes températures de 16, 30 et 40 °C. -----	104
Figure 60 : (A) (a1 et a2) Courbes d'absorbance normalisée expérimentale (noir) et calculée (rouge) des deux capteurs (1 et 2) lors d'une exposition à l'ozone de 12 à 500 ppb _v . (B) (b1 et b2) Comparaison des concentrations d'ozone mesurées en temps réel par les capteurs (1 et 2), en appliquant le modèle (■) et la dérivée de l'absorbance en fonction du temps (◆) avec les valeurs contrôlées par l'analyseur d'ozone (▲), (temps d'intégration : 106 ms ; collecte d'un point chaque 30 s). -----	107

Figure 61 : Évolution des spectres d'absorption du film 1 SiO₂-BM lors d'expositions successives de 30 minutes à concentrations croissantes en ozone de 12 à 500 ppb_v. ----- 108

Figure 62 : (a) Courbes expérimentale (noir) et calculée (rouge) de l'absorbance normalisée à 600 nm en fonction du temps, en présence de 0 ou 134 ppb_v d'ozone et de 0 et ou 510 ppb_v de dioxyde d'azote. (b) Comparaison des concentrations d'ozone mesurées par le capteur en appliquant le modèle (■), la dérivée de l'absorbance en fonction du temps (◆) avec celles contrôlées par l'analyseur d'ozone (▲), (temps d'intégration : 106 ms ; collecte d'un point chaque 30 s).----- 111

Figure 63 : (a) Courbes expérimentale (noir) et calculée (rouge) de l'absorbance normalisée à 600 nm en présence de 0, 10, 50 ou 200 ppb_v d'ozone , 0 ou 510 ppb_v de dioxyde d'azote et 34, 49 et 64% d'HR. (b) Comparaison des concentrations d'ozone mesurées par le capteur, en appliquant le modèle (■) et la dérivée de l'absorbance en fonction du temps (◆) avec celles contrôlées par l'analyseur d'ozone (▲), (temps d'intégration : 106 ms ; collecte d'un point chaque 30 s). ----- 114

Figure 64 : (a) Courbes expérimentale (bleu) et calculée (rouge) de l'absorbance normalisée à 600 nm en présence de 0, 10, 50 ou 200 ppb_v d'ozone et 34, 52 et 65% HR. (b) Comparaison des concentrations détectées par le capteur, en appliquant le modèle (■) et la dérivée de l'absorbance en fonction du temps (◆) avec les concentrations contrôlées par l'analyseur d'ozone (▲), (temps d'intégration : 12,7 s ; collecte d'un point chaque 26 s). 116

Figure 65 : Estimation de la limite de détection du capteur : μ et σ affichées sont respectivement la moyenne et l'écart-type des mesures présentées entre 0 et 10 minutes dans la Figure 64. ----- 117

Figure 66 : Temps de réponse de (a) l'analyseur d'ozone Thermo Scientific et (b) du capteur SiO₂-BM à une concentration d'ozone de 47 ppb_v précédé d'une exposition à l'air zéro. -- 121

Figure 67 : Temps de réponse de (a) l'analyseur d'ozone Thermo Scientific et (b) du capteur SiO₂-BM à une exposition en continu de 10 à 200 ppb_v d'ozone. ----- 122

Figure 68 : Temps de recouvrement de l'analyseur d'ozone Thermo Scientific après une exposition à 12 ppb_v d'ozone. ----- 123

Figure 69 : illustration du processus de formation de couches de silice à mésopores perpendiculairement orientés, déposés sur un substrat via la procédure de croissance spontanée de Stöber [139].----- 128

Figure 70 : Photographies (a) des plaques de verre immergées dans la solution pendant l'étape de croissance des films de silice. (b) Film SiO₂-BM d'aspect homogène et de couleur bleu clair. ----- 129

Figure 71 : Clichés MET d'un film de SiO₂ mésoporeuse préparé à partir d'une solution de Stöber. ----- 129

Figure 72 : (a) spectre d'absorbance d'un film mince de SiO₂-BM et (b) Absorbance à 620 nm du bleu de méthylène adsorbé sur six films de SiO₂ élaborés à partir d'une solution de Stöber. ----- 130

Figure 73 : Courbes expérimentales (en noir) et prédites (en rouge) de l'absorbance normalisée à (a) 600 nm et à (b) 620 nm lors d'une exposition d'un film de SiO₂-BM, préparé à partir d'une solution de Stöber, pendant 3 heures sous 120 ppb_v d'ozone à 400 mL.min⁻¹ sous air à (i) 0.9% HR et à (ii) 45% HR. ----- 132

Figure 74 : Illustration schématique de la préparation de films de silice à mésopores perpendiculairement orientés selon la méthode EASA [143]. -----	134
Figure 75 : Photographie d'un film de silice élaboré par la méthode d'auto-assemblage assistée par voie électrochimique suivie d'une adsorption de bleu de méthylène. -----	135
Figure 76 : (a) Suivi en ligne de l'absorbance normalisée à 620 nm d'un capteur élaboré par voie EASA, lors d'une exposition sous air sec à 120 ppb _v d'ozone pendant 30 minutes pour 3 cycles consécutifs. (b) Comparaison de la réponse des capteurs élaborés à partir de la silice déposée par (i) le procédé Stöber (ii) la voie EASA, lors d'une exposition à 120 ppb _v d'ozone pendant 30 minutes sous air sec et à 400 mL.min ⁻¹ . -----	136
Figure 77 : Exemple d'un des mécanismes d'oxydation proposés du β-carotène par l'ozone [145]. -----	137
Figure 78 : Spectre d'absorption d'un film mince de SiO ₂ -β-carotène. -----	138
Figure 79 : (a) Suivi en ligne de l'absorbance à 488 nm (rouge) et à 530 nm (bleu) d'un film de SiO ₂ -β-carotène lors d'un balayage sous air sec et humide, suivi d'une exposition sous 120 ppb _v d'ozone sous air à 47% d'HR et à 400 mL.min ⁻¹ . (b) Évolution des spectres d'absorption d'un film de SiO ₂ -β-carotène lors de cet essai d'exposition. -----	140
Figure 80 : (a) Suivi en ligne de l'absorbance à 488 nm (rouge) et à 530 nm (bleu) du β-carotène déposé sur une plaque de verre lors d'un balayage sous air sec et humide, suivi d'une exposition sous 120 ppb _v d'ozone sous air à 47% d'HR et à 400 mL.min ⁻¹ . (b) Évolution des spectres d'absorption du β-carotène lors de cet essai d'exposition. -----	141
Figure 81 : Comparaison de la réponse d'un film de SiO ₂ -β-carotène et d'une plaque de verre imprégnée par du β-carotène lors d'une exposition à 120 ppb _v d'ozone pendant 30 minutes et à 400 mL.min ⁻¹ . -----	142
Figure 82 : Spectres d'absorption d'une plaque de verre imprégnée par β-carotène avant et après stockage pendant 3 jours sous air ambiant à l'abri de la lumière et photographies correspondantes. -----	142
Figure 83 : Spectres d'absorption de deux films de SiO ₂ -β-carotène avant et après stockage pendant 3 jours sous air ambiant ou sous flux d'azote à l'abri de la lumière. -----	143

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les VLEP pour l’ozone dans l’air des lieux de travail. -----	11
Tableau 2 : Valeurs minimales, maximales et moyennes des concentrations d’ozone détectées en fonction des postes de travail. -----	15
Tableau 3 : Les différents types de capteurs de gaz. -----	19
Tableau 4 : Comparaison des caractéristiques de différents types de capteurs de gaz [49]. -	22
Tableau 5 : Exemples des capteurs à semi-conducteurs pour la détection d’ozone en temps réel. -----	25
Tableau 6 : Caractéristiques de quelques capteurs commercialisés pour la surveillance de l’ozone dans les postes de travail. -----	31
Tableau 7 : Récapitulatif des conditions de dépôts de PANI réalisés par voltamétrie cyclique. -----	55
Tableau 8 : Spécifications du générateur d’ozone Thermo Fisher Scientific 49i. -----	65
Tableau 9 : Concentrations d’ozone générées lors de l’étalonnage du générateur. -----	66
Tableau 10 : Spécifications du thermo-hygromètre Testo® 435. -----	69
Tableau 11 : Caractéristiques techniques de la source lumineuse DH-mini. -----	70
Tableau 12 : Caractéristiques techniques du mini-spectromètre FLAME-S. -----	72
Tableau 13 : Caractéristiques des fibres optiques utilisées dans le circuit optique du banc. -	73
Tableau 14 : Caractéristiques du mini-sécheur Nafion®. -----	76
Tableau 15 : Résultats des tests de piégeage de l’ozone par le tube de Nafion®. -----	79
Tableau 16 : Valeurs d’épaisseur mesurées pour huit films de SiO ₂ mésoporeuse. -----	87
Tableau 17 : Pourcentages de variation d’absorbance calculés à $\lambda = 600, 620, 665$ et 675 nm pour un film de SiO ₂ -BM exposé pendant 150 minutes à 1050 ppb _v d’ozone sous air à 40% d’HR. $A(t_0)$ et $A(t_f)$ représentent l’absorbance mesurée avant et après l’exposition à l’ozone respectivement. -----	91
Tableau 18 : Valeurs des constantes cinétiques k et k_0 obtenues en fonction de la température de fonctionnement. -----	105
Tableau 19 : Comparaison des temps de réponse du capteur de SiO ₂ -BM et de l’analyseur d’ozone Thermo Scientific. -----	120

Glossaire

VLEP : valeurs atmosphériques limites d'exposition professionnelle. C'est la concentration dans l'air que peut respirer la quasi-totalité des travailleurs pendant un temps déterminé sans risque connu, à la date de l'expertise, d'altération pour la santé. L'exposition à une telle valeur, même répétée régulièrement tout le long de la vie professionnelle, est supposée n'entraîner à aucun moment des effets significatifs néfastes pour la santé de la plus grande partie des travailleurs.

VLEP-8 h : 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 les travailleurs des effets d'une exposition à moyen ou long termes, lorsque l'exposition est régulière, durant toute une vie de travail.

VME : valeur limite de moyenne d'exposition, c'est l'ancienne appellation du VLEP-8 h, elle n'est plus utilisée dans les textes réglementaires.

VLCT-15 min : 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 a pour but de protéger les travailleurs d'un effet néfaste immédiat ou à court terme dû à l'exposition ponctuelle à des concentrations supérieures à la VLEP-8 h.

VLE : valeur limite d'exposition, c'est l'ancienne appellation du VLCT-15 min, elle n'est plus utilisée dans les textes réglementaires.

Carsat : la Caisse d'Assurance Retraite et de Santé Au Travail. C'est un organisme de droit privé de la sécurité sociale ayant une mission de service public.

Cramif : la Caisse régionale d'assurance maladie de tous les départements d'Île-de-France est un organisme français de sécurité sociale.

ppm_v : partie par million en volume (10^{-6}) d'un gaz dans l'air.

ppb_v : partie par milliard (billion en anglais) en volume (10^{-9}) d'un gaz dans l'air.

Introduction générale

L'ozone (O_3) est un composant naturel de l'atmosphère, provenant principalement de la photodissociation du dioxygène moléculaire par les rayonnements ultraviolets. Ce gaz est également produit par des générateurs d'ozone. Les expositions à des concentrations d'ozone élevées peuvent provoquer des altérations sévères de la santé notamment des maux de tête, des brûlures aux yeux, des lésions pulmonaires et des maladies respiratoires graves telles que l'asthme [1]. L'ozone est un oxydant puissant utilisé comme désinfectant dans différents processus, notamment le traitement de l'eau, la purification des gaz, le blanchiment des textiles et les industries alimentaires.

L'ozone est émis dans l'atmosphère des lieux de travail par divers procédés tels que l'utilisation des imprimantes laser et des photocopieurs, lors du soudage à l'arc électrique et l'utilisation d'appareils à rayonnement ultraviolets (UV) (séchage de vernis et d'encres, torche à plasma, ...) [2]. En ce qui concerne les expositions aux postes de travail, les réglementations européennes et nationales fixent des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) à l'ozone, de 100 ppb_v sur 8 heures et de 200 ppb_v sur 15 minutes [3,4].

L'évaluation des expositions professionnelles est actuellement basée sur des prélèvements individuels sur des supports tels que les filtres placés dans des cassettes ou des badges adsorbants [5,6], stockés puis analysés par différentes techniques d'analyse en laboratoires. En outre, les résultats obtenus correspondent à la concentration moyenne sur 8 heures ou sur 15 minutes choisies dans une journée de travail. La détermination des concentrations d'ozone par ce type de prélèvements peut être perturbée par la cinétique de la réaction de dérivation et le manque de sensibilité et de reproductibilité dans les rendements de dérivation, du fait de l'instabilité de l'ozone sur le support. Par conséquent, ces méthodes de prélèvements traditionnelles ne permettent pas d'évaluer rigoureusement l'exposition du salarié.

Des analyseurs d'ozone en continu sont également utilisés, basés sur l'absorption de la lumière à 254 nm, longueur d'onde spécifique à l'ozone [7,8]. Ces instruments présentent une sensibilité, une sélectivité et une fiabilité élevée. Cependant, la taille, le coût, la consommation d'énergie et les besoins en étalonnages réguliers empêchent leur utilisation pour des mesures individuelles en temps réel où la portabilité de l'équipement est requise.

La substitution des méthodes actuelles, basées sur des prélèvements qualitatifs et quantitatifs d'ambiance, par des capteurs en temps réel est utile, permettant ainsi de suivre

l'exposition du salarié en direct, de diminuer les délais entre l'échantillonnage et la détermination de l'exposition éventuelle, et d'avertir également les salariés en cas d'exposition à de fortes concentrations à l'ozone. D'autre part, l'INRS est régulièrement questionné par les laboratoires des Carsat sur les conditions d'utilisation et les performances des capteurs de gaz en temps réel, qui sont de plus en plus répandus.

Dans ce contexte, l'objectif du travail reporté est de développer une méthode de mesure de la concentration d'ozone basée sur la technologie des capteurs de gaz, permettant d'évaluer en temps réel les expositions à l'ozone dans les lieux de travail. Le capteur que nous visons à développer doit être assez simple, basé sur un système de détection facilement miniaturisable, de faible coût, montrant une sélectivité élevée en présence d'autres co-polluants gazeux et une capacité à mesurer le dixième de la VLEP (10 ppb_v), critère qui n'est pas toujours rempli par les méthodes standards, en particulier lors des prélèvements court-terme.

Récemment, de nombreux capteurs d'ozone ont été développés, basés sur un semi-conducteur à oxydes métalliques tels que ZnO, WO₃, SnO₂ [9–11] ou à base de phtalocyanine tels que la phtalocyanine de cobalt (II) [12]. Ces capteurs montrent une stabilité élevée de la ligne de base, un temps de réponse et de recouvrement rapide et une réversibilité totale. Cependant, ils souffrent d'un manque de sélectivité en présence d'autres polluants gazeux tels que le dioxyde d'azote [13].

Des capteurs électrochimiques sont également utilisés pour surveiller la qualité de l'air dans les applications de santé au travail et de protection de l'environnement [14]. Ils sont caractérisés par leur faible coût, leur légèreté et leur sensibilité élevée à l'ozone, dans la gamme de 5 ppb_v à 10 ppm_v. En revanche, le signal de ces capteurs est significativement influencé par les variations d'humidité relative [15] et en présence de dioxyde d'azote [16].

D'autre part des capteurs gravimétriques basés sur un revêtement de 1,4-polybutadiène sur un cristal piézoélectrique sont étudiés, caractérisés par une réaction irréversible à l'ozone, une limite de détection inférieure à 10 ppb_v [17] et une sélectivité élevée en présence de dioxyde d'azote, de formaldéhyde, de monoxyde de carbone et de phénol. Cependant, l'instabilité du dépôt et la fragilité du système de mesure utilisé limitent l'application de ces dispositifs revêtus de polymères.

En outre, des capteurs colorimétriques simples et compacts sont développés [18], basés sur des matériaux tels que la curcumine et le carmin d'indigo [19], dont la couleur varie en

présence d'ozone. Ainsi la concentration d'ozone peut être quantifiée par spectroscopie d'absorbance ou de réflectance. Par contre, ces capteurs sont limités en sélectivité en présence de dioxyde d'azote [20,21].

Il existe également des capteurs d'ozone commerciaux, dont la majorité sont à base des cellules électrochimiques [22] ou de semi-conducteurs [23], détectant précisément l'ozone jusqu'à 10 ppb_v avec un temps de réponse inférieur à 1 minute. Ces capteurs sont instables dans le temps et faiblement sélectives en présence de dioxyde d'azote, de chlore gazeux ou de composés organiques volatils. Par ailleurs, le capteur UV miniaturisé "POM" [24], montre une précision élevée et une limite détection de 4,5 ppb_v. L'inconvénient majeur de ce dispositif est sa faible sélectivité en présence d'autres polluants interférents dans le domaine UV [25].

Par conséquent, dans ce projet de thèse, nous nous sommes orientés vers le développement d'un capteur optique dans le domaine du visible, basé sur un matériau facilement élaboré et peu coûteux. Nous nous sommes également intéressés à l'évaluation de la sensibilité du capteur développé aux faibles concentrations d'ozone, de sa stabilité sous air sec et humide et de sa sélectivité en présence de dioxyde d'azote. Nous avons appliqué un traitement mathématique permettant de déterminer les concentrations d'ozone mesurées par le capteur à partir du signal enregistré et comparé par la suite les concentrations mesurées à celles affichées par un analyseur d'ozone, basé sur une cellule de détection en UV.

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre présente une introduction bibliographique sur le principe de fonctionnement, les différentes familles de capteurs chimiques de gaz, leurs caractéristiques et leurs performances. Ensuite, l'état de l'art des différents types de capteurs d'ozone en temps réel, des capteurs d'ozone commerciaux et des capteurs de gaz à base des matériaux siliciques mésoporeuses, est également présenté.

Le deuxième chapitre est consacré aux essais préliminaires réalisés au début de cette thèse, décrivant le dispositif de génération d'atmosphères ayant servi à l'évaluation de deux matériaux : la phtalocyanine et la polyaniline, déposées sous formes de films minces sur le cristal piézoélectrique d'une microbalance à quartz. Ensuite, l'orientation des travaux vers le bleu de méthylène, sélectionné comme matériau d'intérêt pour élaborer un capteur optique d'ozone est présenté.

Le troisième chapitre se focalise sur le développement d'un banc d'essai, comportant deux parties principales, fluïdique et optique, reliées par une cellule d'exposition. Ce banc est utilisé dans les différents tests d'évaluation du capteur optique, à base de bleu de méthylène adsorbé sur de la silice mésoporeuse. Les caractéristiques, la mise au point et le fonctionnement des différents composants du banc sont également décrits et détaillés.

Le quatrième chapitre est consacré au capteur optique élaboré dans ce travail. Le protocole de préparation du matériau sensible, constitué de bleu de méthylène adsorbé sur des films minces de silice mésoporeuse, est détaillé. De plus, les caractérisations de l'épaisseur des dépôts siliciques par profilométrie et l'évaluation de la structure des films par microscopie électronique à transmission sont présentées. Ensuite, la stabilité du capteur sous air sec et humide et la sensibilité à l'ozone sont évaluées. Un modèle mathématique est également appliqué pour déterminer les concentrations d'ozone mesurées à partir du signal enregistré. La vitesse de dégradation du bleu de méthylène à l'ozone en présence d'un mini-sécheur, l'effet de la variation de la température et l'influence du vieillissement sur la réponse, la sélectivité en présence d'un interférent gazeux tel que le dioxyde d'azote, et les limites de détection lors des scénarios d'exposition, sont évalués.

Enfin, le dernier chapitre est une ouverture vers, d'une part, les performances du bleu de méthylène adsorbé sur des films de silice avec des mésopores perpendiculairement orientés, élaborés par deux voies de synthèse différentes : le procédé Stöber et l'auto-assemblage assisté par voie électrochimique et d'autre part, la réponse à l'ozone et la stabilité du β -carotène adsorbé sur des dépôts minces de silice à mésopores parallèlement orientés.

Références bibliographiques

1. Kampa, M.; Castanas, E. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* **2008**, 151, 362–367.
2. Singer, B.C.; Coleman, B.K.; Destailats, H.; Hodgson, A.T.; Lunden, M.M.; Weschler, C.J.; Nazaroff, W.W. Indoor secondary pollutants from cleaning product and air freshener use in the presence of ozone. *Atmos. Environ.* **2006**, 40, 6696–6710.
3. Inrs Fiche toxicologique n°43 : Ozone Available online: http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_43 (accessed September 30, 2019).
4. L. Suva, Valeurs limites d' exposition aux postes de travail 2016, Janvier, Suva, **2016**. https://www.bag.admin.ch/dam/bag/fr/dokumente/chem/nanotechnologie/suva-grenzwerte-am-arbeitsplatz-2016.pdf.download.pdf/suva-valeurs-limites-d_exposition-aux-postes-de-travail-2016.pdf.
5. Liard, R.; Zureik, M.; Le Moullec, Y.; Soussan, D.; Glorian, M.; Grimfeld, A.; Neukirch, F. Use of personal passive samplers for measurement of NO₂, NO, and O₃ levels in panel studies. *Environ. Res.* **1999**, 81, 339–348.
6. Uchiyama, S.; Naito, S.; Matsumoto, M.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Improved Measurement of Ozone and Carbonyls Using a Dual-Bed Sampling Cartridge Containing trans -1, 2-Bis (2-pyridyl) ethylene and 2, 4-Dinitrophenylhydrazine-Impregnated Silica. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 6552–6557.
7. 2BTechnologies Ozone Monitor Available online: https://twobtech.com/docs/manuals/model_202_revH.pdf (accessed September 30, 2019).
8. Gao, H.; Jaffe, D.A. Comparison of ultraviolet absorbance and NO-chemiluminescence for ozone measurement in wildfire plumes at the Mount Bachelor Observatory. *Atmos. Environ.* **2017**, 166, 224–233.
9. Acuautila, M.; Bernardini, S.; Gallais, L.; Fiorido, T.; Patout, L.; Bendahan, M. Ozone flexible sensors fabricated by photolithography and laser ablation processes based on ZnO nanoparticles. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, 203, 602–611.
10. Vallejos, S.; Khatko, V.; Aguir, K.; Ngo, K.A.; Calderer, J.; Gràcia, I.; Cané, C.; Llobet, E.; Correig, X. Ozone monitoring by micro-machined sensors with WO₃ sensing films. *Sensors Actuators, B Chem.* **2007**, 126, 573–578.
11. Korotcenkov, G.; Blinov, I.; Brinzari, V.; Stetter, J.R. Effect of air humidity on gas response of SnO₂ thin film ozone sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **2007**, 122, 519–526.
12. Sizun, T.; Bouvet, M.; Chen, Y.; Suisse, J.; Barochi, G.; Rossignol, J. Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications. *Sensors Actuators B. Chem.* **2011**, 159, 163–170.

13. Brunet, J.; Pauly, A.; Mazet, L.; Germain, J.P.; Bouvet, M.; Malezieux, B. Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation. *Thin Solid Films* **2005**, 490, 28–35.
14. Ashley, K. Developments in electrochemical sensors for occupational and environmental health applications. *J. Hazard. Mater.* **2003**, 102, 1–12.
15. Pang, X.; Shaw, M.D.; Lewis, A.C.; Carpenter, L.J.; Batchellier, T. Electrochemical ozone sensors: A miniaturised alternative for ozone measurements in laboratory experiments and air-quality monitoring. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, 240, 829–837.
16. Knake, R.; Hauser, P.C. Sensitive electrochemical detection of ozone. *Anal. Chim. Acta* **2002**, 459, 199–207.
17. Black, D.R.; Harley, R.A.; Hering, S. V.; Stolzenburg, M.R. A new, portable, real-time ozone monitor. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 3031–3040.
18. Ando, M. Recent advances in optochemical sensors for the detection of H₂, O₂, O₃, CO, CO₂ and H₂O in air. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2006**, 25, 937–948.
19. Bergshoeff, Gijsbertus. Lanting, Roelof W. Van Ham, Joop. Prop M G, Jozef. Reijnders, H.F.R. Spectrophotometric Determination of Ozone in Air with Indigo Disulphonate. *Analyst* **1984**, 109, 1165–1169.
20. Maruo, Y.Y. Measurement of ambient ozone using newly developed porous glass sensor. *Sensors Actuators B* **2007**, 126, 485–491.
21. Izumi, K.; Utiyama, M.; Maruo, Y.Y. A porous glass-based ozone sensing chip impregnated with potassium iodide and α -cyclodextrin. *Sensors Actuators B. Chem.* **2017**, 241, 116–122.
22. Dräger Dräger Pac 8000 Available online:
<https://www.draeger.com/Products/Content/pac-8000-pi-9103434-en-master.pdf> (accessed September 30, 2019).
23. EcoSENSORS Ozone Sensor Model A-21ZX Available online:
https://www.ecosensors.com/product/a21zx_data_sheet/ (accessed September 30, 2019).
24. Andersen, P.C.; Williford, C.J.; Birks, J.W. Miniature personal ozone monitor based on UV absorbance. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 7924–7928.
25. Sagona, J.A.; Weisel, C.P.; Meng, Q. Accuracy and practicality of a portable ozone monitor for personal exposure estimates. *Atmos. Environ.* **2018**, 175, 120–126.

Chapitre 1 :
Introduction bibliographique

1.1. L'ozone et qualité de l'air dans les milieux professionnels

1.1.1. Généralités sur l'ozone

L'ozone (O_3 : numéro CAS 10028-15-6) est une variété allotropique du dioxygène (O_2). Il est par exemple formé à partir d' O_2 moléculaire par l'action de décharges électriques. En 1789, Martin Van Marum qualifia l'ozone de «l'odeur de l'étincelle électrique». L'ozone a été découvert en 1840 par le chimiste allemand Christian Friedrich Schönbein, qui l'a nommé en se référant à son odeur distinctive "ozein" qui signifie en grec "exhaler une odeur". C.F. Schönbein a remarqué que la même odeur était produite par un arc électrique ou pendant l'électrolyse de l'eau. Sa formule, O_3 , n'a été établie qu'en 1865 par Jacques-Louis Soret, qui a montré que sa densité était 1,5 fois supérieure à celle du dioxygène [1].

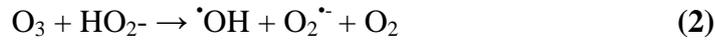
L'ozone est un composant naturel dont 90% se trouvent dans la partie haute de l'atmosphère ou stratosphère entre 15 et 45 km d'altitude. Les 10% restants se trouvent dans la partie basse de l'atmosphère ou troposphère entre 0 et 15 km d'altitude. L'ozone stratosphérique provient principalement de la photodissociation du dioxygène moléculaire par les rayonnements ultraviolets (UV) de très courtes longueurs d'onde (< 242 nm) conduisant à la formation d'un radical d'oxygène ($O\bullet$) suivie par la recombinaison de ce dernier avec l'oxygène moléculaire pour former l'ozone. La présence d'ozone stratosphérique est bénéfique pour toutes les formes de vie sur Terre, car il filtre les rayonnements UV nocifs émis par le soleil. Par conséquent, l'ozone protège la santé humaine en limitant les effets des rayonnements UV [2].

À température ambiante et pression atmosphérique, l'ozone est un gaz incolore avec une odeur âcre. Ce gaz se liquéfie à $-111,9$ °C en prenant l'aspect d'un liquide bleu foncé et se solidifie à $-192,5$ °C en un solide de couleur pourpre. C'est un gaz légèrement soluble dans l'eau ($49,4$ $cm^3/100$ cm^3 d'eau à 0 °C et 101 kPa). Son odeur piquante caractéristique peut être décelée dès la concentration de $0,01$ ppm_v, néanmoins la présence associée, de façon fréquente d'oxydes d'azote (NO_x) en supprime la perception [3].

En solution ou à l'état gazeux, la molécule d'ozone est instable et a une durée de vie limitée. La décomposition de la molécule d'ozone, en solution, libère des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$), un anion superoxyde ($O_2^{\bullet -}$) et des molécules de dioxygène (O_2) pures (réactions 1 et 2).

En tant qu'oxydant fort, l'ozone réagit avec diverses substances organiques et inorganiques. La réaction avec des composés organiques insaturés donne des ozonures instables, qui

peuvent se décomposer violemment [4,5]. Les microorganismes tels que les virus, les bactéries et les champignons peuvent être également inactivés par l’ozone [6].



1.1.2. Utilisations et secteurs d’émissions de l’ozone

Compte-tenu du fort pouvoir oxydant de l’ozone, son instabilité et sa tendance à retourner sous sa forme stable (O_2), il est généré et largement utilisé dans de nombreuses applications industrielles notamment dans la purification de l’air, la désinfection de l’eau potable et des eaux présentes dans les circuits de refroidissement, le traitement de l’eau de piscine (en évitant le goût et l’odeur associés à l’eau traitée au chlore), le traitement des effluents industriels, le blanchiment des fibres textiles et de la pâte à papier, la stérilisation du matériel chirurgical, la conservation des denrées alimentaires et la désodorisation de certains locaux industriels [7–10].

En plus de son utilisation dans les différentes applications industrielles, ce gaz est émis accidentellement dans l’air des lieux de travail, en particulier pendant l’utilisation d’appareils à rayonnement UV (lampe à vapeur de mercure, torche à plasma), le soudage à l’arc électrique [11], l’utilisation d’équipements électriques à haute tension (spectrophotomètres et appareils à fluorescence) et d’équipements de bureautiques tels que les photocopieurs et les imprimantes laser [12].

1.1.3. Toxicité pour l’homme

L’ozone émis comme polluant dans le milieu professionnel peut provoquer, même à faibles concentrations, des effets néfastes et graves sur la santé humaine [13]. La dose d’exposition des travailleurs dépend de différents facteurs : la concentration atmosphérique, la durée d’exposition, la température, le degré d’humidité, la ventilation, l’exercice physique associé et les sensibilités individuelles. L’exposition des travailleurs pendant leurs activités à des concentrations qui dépassent les valeurs limites d’exposition professionnelle (VLEP) peut notamment provoquer des problèmes respiratoires sévères qui se traduisent par des lésions irritantes des muqueuses respiratoires, des crises d’asthme, une altération de la fonction pulmonaire et des essoufflements [14–16].

1.1.4. Seuils réglementaires pour l’ozone

En termes de normes et critères de qualité de l’air, il existe des réglementations nationales et internationales qui visent principalement à l’évaluation des actions entreprises par les différentes autorités dans le but de limiter la pollution et d’informer sur la qualité de l’air. Les seuils de recommandation et d’information et les seuils d’alertes des polluants gazeux sont réglementés et définis par le code de l’environnement (article R221-1 à R221-3). Au niveau des expositions aux postes de travail, les VLEP pour l’ozone sont synthétisées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Les VLEP pour l’ozone dans l’air des lieux de travail.

	Valeurs limites de moyenne d’exposition (VLEP-8 h) (ppm _v)	Valeurs limites court terme (VLCT-15 min) (ppm _v)	Références
États-Unis	0,1	0,2	[17]
Canada	0,1	0,2	[18]
France	0,1	0,2	[3]
Suisse	0,1	0,2	[19]
Japon	0,1	0,2	[20]
Royaume-Uni	0,1	0,2	[21]

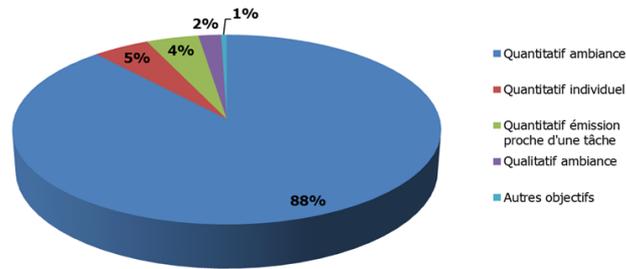
1.1.5. Analyse rétrospective des expositions professionnelles à l’ozone

En France, les données des niveaux d’exposition professionnelle aux risques chimiques mesurées par les services préventions des Caisses d’assurance retraite et de sécurité au travail (Carsat/Cramif) sont collectées et centralisées dans une base de données COLCHIC. Cette base de données a été créée en 1986 et compte aujourd’hui plus de 1 075 000 enregistrements portant sur 745 agents chimiques différents et constitue un outil de repérage et d’évaluation unique des risques chimiques au sein des entreprises.

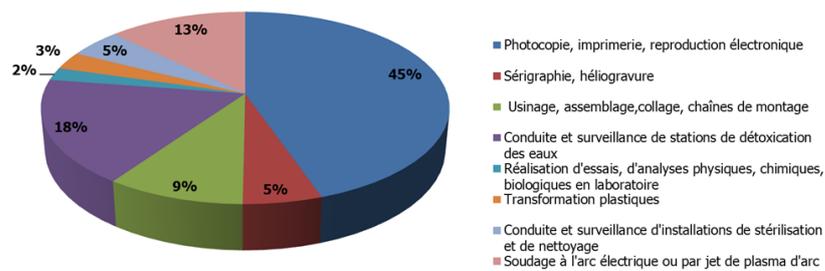
Les données concernant l’ozone ont été extraites de cette base pour avoir un état des lieux des doses d’ozone mesurées, des différentes méthodes de prélèvements utilisées en fonction des postes de travail. Ainsi, 839 mesures d’exposition ont été réalisées entre 1987 et 2018 et sont analysées en fonction de plusieurs critères comme illustrés dans la Figure 1: selon l’objectif

de l'étude, les postes de travail, la méthode de prélèvement utilisée et la durée du prélèvement, le type de support utilisé au cours du prélèvement et la technique d'analyse.

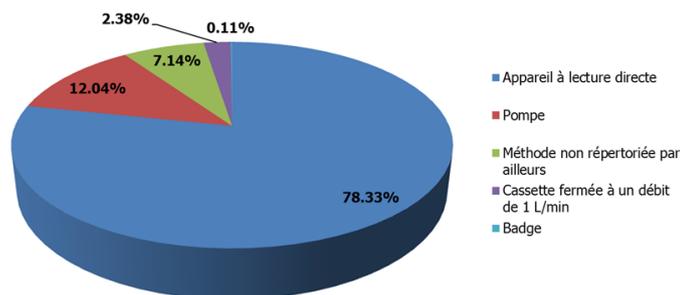
(a)



(b)



(c)



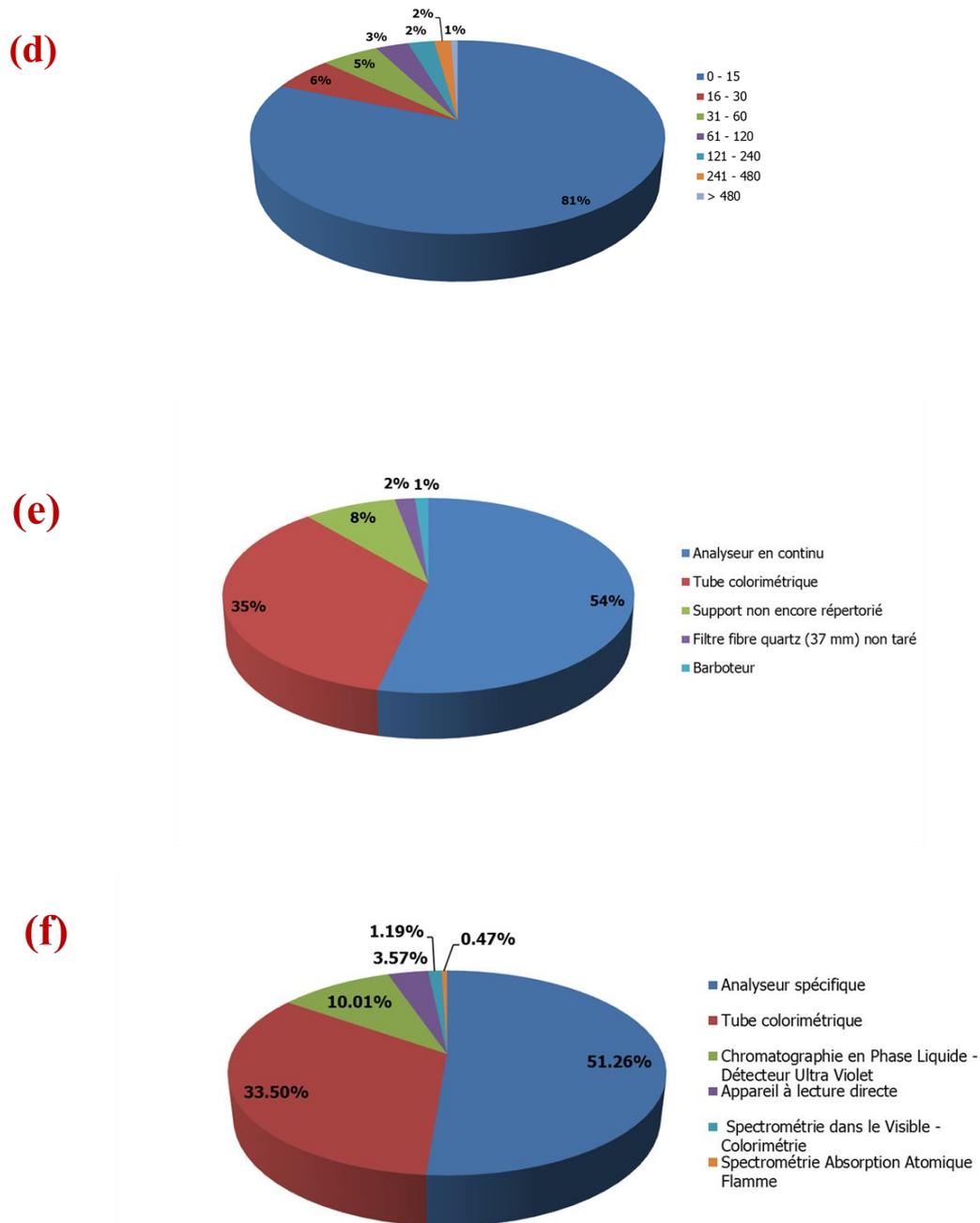


Figure 1 : Diagrammes en secteurs classifiant les résultats issus de la base COLCHIC entre 1987 et 2018 concernant les expositions professionnelles à l’ozone, en fonction (a) de l’objectif de l’étude, (b) du poste de travail, (c) de la méthode de prélèvement (d) de la durée du prélèvement, (e) du type de support et (f) de la technique d’analyse utilisée.

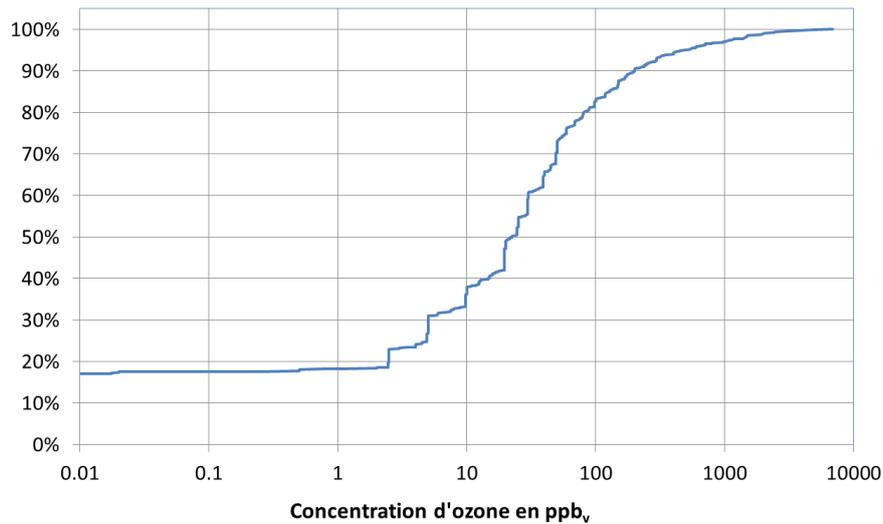


Figure 2 : Fréquence cumulée des mesures de concentration d'ozone dans les lieux de travail.

Nous remarquons que la majorité des mesures réalisées sont des prélèvements quantitatifs (97%), dont 88% sont des mesures d'ambiance, 4% des mesures à l'émission proche d'une tâche et 5% sont des mesures d'expositions individuelles (Figure 1 a) Ces études sont effectuées sur divers postes de travail (Figure 1 b) présentant un risque d'exposition à l'ozone, principalement dans les postes de photocopies, dans les imprimeries (45%), les stations d'épuration des eaux (18%) et les postes de soudage à l'arc électrique (13%). Les valeurs minimales, maximales et moyennes des concentrations d'ozone détectées dans les divers postes de travail sont résumées dans le Tableau 2. Ces mesures ont été réalisées en majorité à l'aide des appareils à lecture directe (Figure 1 c). Nous remarquons que 81% des mesures s'intéressent aux expositions à court-terme (0-15 minutes) et 1% des mesures sont effectuées sur 8 h (Figure 1 d). Les prélèvements réalisés à l'aide des tubes colorimétriques permettent des analyses ponctuelles d'une exposition éventuelle à l'ozone. D'autres supports tels que les badges, les filtres, les cassettes, les cartouches et les barboteurs sont utilisés puis stockés et analysés ultérieurement à l'aide de méthodes spécifiques tels que la chromatographie en phase liquide équipé d'un détecteur UV (Figure 1 e et f).

La variation de la fréquence cumulée des concentrations d'ozone dans les lieux de travail est présentée dans la Figure 2, montrant que 50% des mesures correspondent à des valeurs inférieures à 22 ppb_v d'ozone alors que 20% réfèrent à des concentrations supérieures à 80 ppb_v.

Cette analyse rétrospective des données issues de la base COLCHIC sur l'ozone a permis d'avoir un bilan des différentes méthodes de prélèvements utilisées, des concentrations d'ozone mesurées par ces méthodes en fonction des postes de travail. Nous pouvons conclure que la plupart des mesures réalisées sont des prélèvements d'ambiance, puisque les méthodes actuelles d'évaluation de l'ozone dans les lieux de travail ne permettent pas des mesures individuelles.

Tableau 2 : Valeurs minimales, maximales et moyennes des concentrations d'ozone détectées en fonction des postes de travail.

Postes de travail	Concentration minimale (ppb _v)	Concentration maximale (ppb _v)	Concentration moyenne (ppb _v)
Photocopie, imprimerie, reproduction électronique	1,25 x 10 ⁻³	6871	76,07
Sérigraphie, héliogravure	0,50	700	100,46
Usinage, assemblage, collage, chaînes de montage	2,45	700	64,20
Conduite et surveillance de stations de détoxification des eaux	0,25	4810	297,02
Réalisation d'essais, d'analyses physiques, chimiques, biologiques en laboratoire	17,67	1448	269,28
Transformation des matières plastiques	2,50	1178	106,59
Conduite et surveillance d'installations de stérilisation et de nettoyage	2,50	294	54,26
Soudage à l'arc électrique ou par jet de plasma d'arc	6,87	3000	428,08

1.1.6. Limites des techniques d'analyses actuelles

➤ *Méthodes de mesure indirecte*

Plusieurs méthodes conventionnelles ont été utilisées pour la détermination de la concentration de l'ozone dans l'air des lieux de travail. Ces techniques sont basées sur un prélèvement individuel d'un échantillon d'air sur des solides adsorbants ou des filtres [22,23]. Ces prélèvements sont réalisés en mode actif, c'est à dire par pompage au travers de différents types de supports :

- Des cartouches remplies de gel de silice imprégné d'un mélange réactif (BPE-DNPH), qui sont désorbées après le prélèvement, à l'aide d'acétonitrile, et analysées par chromatographie en phase liquide associée à une détection UV [24].
- Une cassette en polystyrène contenant deux filtres en fibre de verre, imprégnés d'une solution de nitrite de sodium. Pendant le prélèvement, l'ozone réagit avec le nitrite qui s'oxyde en nitrate et est ensuite extrait à l'eau et analysé par chromatographie ionique avec détection UV-VIS ou détection conductimétrique [17].
- Des tubes réactifs colorimétriques, qui sont conçus pour des mesures ponctuelles et précises sur une période relativement courte de 10 secondes à 15 minutes (par exemple les tubes Dräger Ozone 50-1000 ppb_v) [25].

Ces méthodes nécessitent d'une part le stockage des tubes, des cartouches et des cassettes afin de les analyser ultérieurement selon différentes méthodes d'analyses sensibles et, d'autre part un délai de transmission des résultats. Les résultats ainsi obtenus, ne représentent que la moyenne des concentrations auxquelles le salarié aura été exposé pendant la durée du prélèvement. La détermination des concentrations d'ozone par ce type de prélèvements peut être perturbée par la cinétique de la réaction de dérivation et manque de sensibilité et de reproductibilité dans les rendements de dérivation, du fait de l'instabilité de l'ozone sur le support. Ces méthodes sont donc incompatibles pour la mesure en temps réel de l'ozone au poste de travail.

➤ *Analyseur d'ozone à lecture directe*

Différents analyseurs d'ozone tels que "Thermo Scientific 49i" et "Model 205 Ozone monitor" [26,27] ont été développés en se basant sur l'absorption de la lumière UV à 254 nm. Ces instruments présentent une sensibilité, une sélectivité et une fiabilité élevées. Cependant,

la taille, le coût, la consommation énergétique et les besoins en étalonnage réguliers rendent ces instruments d'analyse peu aptes à des mesures en temps réel sur sites lorsque la portabilité de l'équipement est requise.

Des systèmes de détection de l'ozone par chimiluminescence ont également été utilisés. La plupart de ces instruments sont basés sur la réaction électroluminescente de l'ozone en présence d'un excès de gaz d'éthylène ou de monoxyde d'azote [28,29]. Ils présentent une limite de détection de 1 ppb_v, mais ces dispositifs nécessitent un flux continu en gaz à partir d'un cylindre sous pression, ce qui limite la portabilité de ces instruments. D'autre part, des solutions des colorants ont été utilisées pour la détection de l'ozone par chimiluminescence. Notamment, une solution d'éthanol, de rhodamine B et d'acide gallique en faisant barboter de l'air ozonisé. La rhodamine B présente une limite de détection de 200 ppm_v. Mais le niveau de bruit élevé résultant des systèmes à bulles constitue un inconvénient d'appliquer cette méthode pour la surveillance personnelle [30].

1.2. Généralités sur les capteurs chimiques de gaz

1.2.1. Définition et principe de fonctionnement des capteurs chimiques

Les capteurs chimiques sont largement appliqués dans les différents domaines des transports, de l'industrie, de l'agroalimentaire et de la santé [31–33]. Ce sont des systèmes qui transforment une information chimique en un signal mesurable. D'une manière générale, le principe de fonctionnement des capteurs chimiques repose principalement sur deux unités de base : une partie réceptrice et une partie transductrice présentées dans la Figure 3.

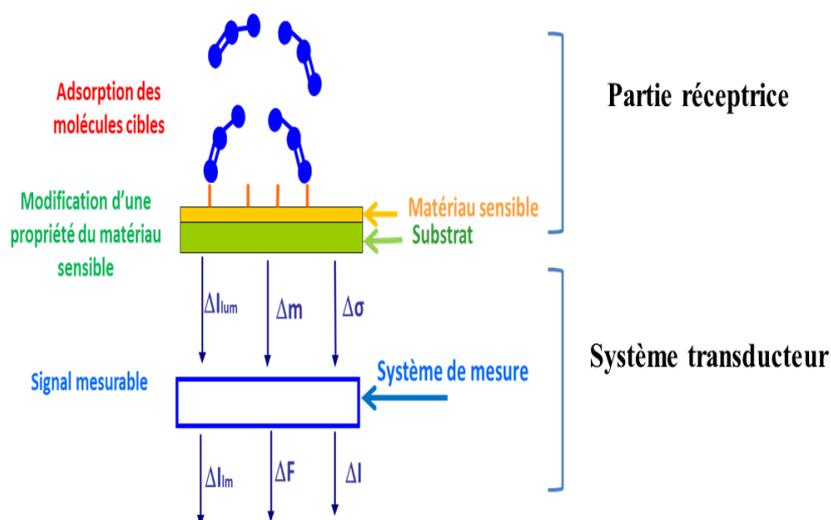


Figure 3 : Schéma représentatif du principe d'un capteur chimique (ΔI_{lum} : variation de l'intensité lumineuse ; Δm : variation de la masse ; $\Delta \sigma$: variation de la conductivité ; ΔF : variation de la fréquence ; ΔI : variation du courant électrique).

La partie réceptrice est le cœur du capteur, constituée d'une couche sensible (organique, inorganique, oxyde métallique...) présentant une ou plusieurs propriétés physiques (conductivité, fluorescence, absorbance...) qui seront modifiées suite à la reconnaissance du composé cible avec lequel elle interagit. Le système transducteur est un dispositif permettant la conversion de l'information chimique résultante de la réaction entre le gaz et la couche sensible en un signal facilement mesurable (optique, électrique ou acoustique).

1.2.2. Différentes familles de capteurs de gaz

Les capteurs de gaz sont capables de détecter et de fournir une information représentative de la concentration du gaz d'intérêt présent dans un mélange gazeux. Ils peuvent être classés en plusieurs familles qui se distinguent par le type de la couche sensible et le principe de mesure. Le Tableau 3 présente les capteurs de gaz les plus répandus classés en fonction du système de transduction.

Tableau 3 : Les différents types de capteurs de gaz.

Type	Grandeur mesurée	Exemple de capteur	Références
Calorimétriques	Température	Pellistor	[34,35]
Optiques	Absorption, réflexion, transmission, photoluminescence	Infrarouge UV-visible Fluorescence Phosphorescence	[36–40]
Electrochimiques : -Ampérométrique -Potentiométrique	-Courant -Tension	Cellule électrochimique	[41,42]
Piézoélectriques : -Gravimétrique -Acoustiques	Masse	-Microbalance à quartz (MBQ) -Ondes acoustiques de surface (SAW) -Plaque de flexion (PF)	[43,44]
Semi-conducteurs	Résistance électrique	Oxydes métalliques	[45,46]

1.2.3. Caractéristiques et performances des capteurs de gaz

Les performances d'un capteur de gaz sont définies suite à l'évaluation des neuf principales caractéristiques, les « 3 S » : la sensibilité, la sélectivité et la stabilité et également la limite de détection, la limite de quantification, la réversibilité, la reproductibilité et le temps de réponse et de recouvrement.

- **Sensibilité**

C'est, par définition, le rapport entre la variation de la réponse fournie par le capteur et la concentration de gaz (équation 1). Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration du gaz entraîne une variation significative de la grandeur mesurée en sortie.

$$S_i = \frac{\Delta R}{\Delta [C]_i} \quad (1)$$

Avec S_i : la sensibilité au gaz i ;
 R : la réponse du capteur ;
 $[C]_i$: la concentration du gaz i .

La sensibilité correspond à la dérivée de la courbe d'étalonnage du capteur. Dans le cas d'un capteur linéaire, cette grandeur est constante et égale à la pente de la droite. Notons que la sensibilité du capteur ne dépend pas des équipements utilisés pour la mesure du signal.

Des calculs différentiels (équation 2 et 3) et relatifs sont utilisés comme « réponse relative » pour comparer les sensibilités très différentes de capteurs :

- Calcul différentiel relatif :

$$\frac{(R_{gaz} - R_{air})}{R_{air}} \quad (2)$$

- Calcul relatif :

$$\frac{R_{gaz}}{R_{air}} \quad (3)$$

Avec : R_{gaz} : réponse du capteur sous une concentration du gaz donné.

R_{air} : réponse du capteur sous air.

- **Sélectivité**

C'est l'aptitude du capteur à mesurer la concentration d'un gaz indépendamment des variations de concentrations des autres interférents gazeux susceptibles d'être présents. Généralement, la sélectivité est définie comme le rapport de la sensibilité à un gaz donné sur la sensibilité obtenue pour un autre gaz pour des concentrations données.

- **Stabilité**

La stabilité du capteur est mesurée par une ligne de base constante dans des conditions d'expositions fixes (concentrations de polluants, température, humidité, etc.). En d'autres termes, l'instabilité du capteur est associée aux dérives du capteur au cours du temps : dérive de réponse sous air ou gaz référent constant et dérive de la sensibilité à un gaz donné.

- **Limite de détection**

La limite de détection est la limite en-dessous de laquelle l'analyte est considéré comme non détecté. Cette grandeur évalue la performance de l'association d'un capteur et du dispositif de mesure donné. Ainsi, elle dépend à la fois de la sensibilité et des équipements de mesure utilisés.

La limite de détection est calculée quand la réponse du capteur en présence du polluant dépasse trois fois le bruit de mesure (intervalle de confiance de 99,8%). Cette dernière grandeur est déterminée en calculant l'écart-type de la réponse du capteur en l'absence du polluant.

- **Limite de quantification**

La limite de quantification représente la plus faible concentration dans un échantillon qui puisse être quantifiée avec une fidélité et une justesse acceptables dans des conditions expérimentales indiquées.

- **Réversibilité**

La réversibilité du capteur est sa capacité à revenir à son état initial après l'élimination du gaz à détecter. Mais, dans certains cas, la réversibilité n'est pas atteinte [47,48].

- **Reproductibilité**

La reproductibilité d'un capteur est un paramètre qui traduit sa capacité à répondre à un gaz de la même façon (sensibilité, temps de réponse...) quels que soient le nombre de mesures et le temps entre les mesures.

- **Temps de réponse et de recouvrement**

Le temps de réponse est la durée que met le capteur pour atteindre 90% de l'amplitude maximale de la réponse enregistrée suite à un évènement (changement de gaz, de concentration, de température...). Et le temps de recouvrement correspond au temps mis par le capteur pour revenir dans la configuration initiale après la disparition de l'évènement (Figure 4).

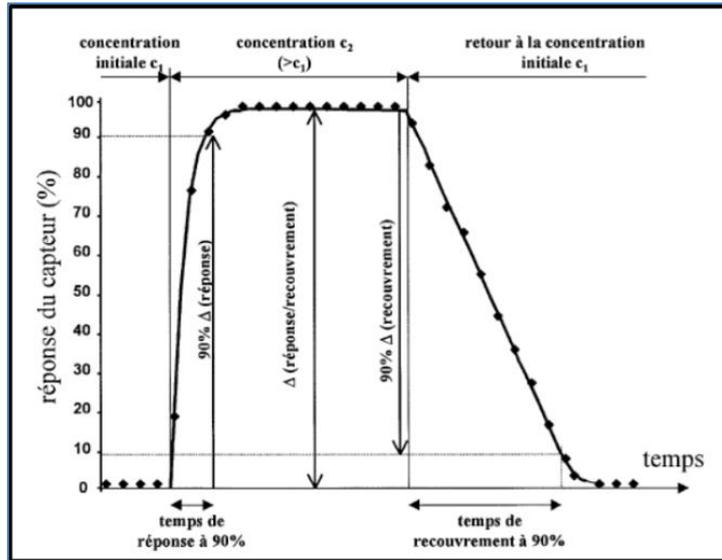


Figure 4 : Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique [50].

Tableau 4 : Comparaison des caractéristiques de différents types de capteurs de gaz [49].

Paramètres	Type de capteurs de gaz				
	Semi-conducteur	Combustion catalytique	Électrochimique	Calorimétrique	Optique
Sensibilité	✓✓	✓	✓	xx	✓✓
Précision	✓	✓	✓	✓	✓✓
Sélectivité	x	xx	✓	xx	✓✓
Temps de réponse	✓✓	✓	x	✓	x
Stabilité	✓	✓	xx	✓	✓
Robustesse	✓	✓	x	✓	✓✓
Maintenance	✓✓	✓✓	✓	✓	x
Coût	✓✓	✓✓	✓	✓	x
Intégration dans un système portable	✓✓	✓	x	✓	xx

xx très faible ; x faible ; ✓ bonne ; ✓✓ très bonne

En pratique, les performances demandées au capteur sont plus ou moins prioritaires suivant l'application finale. Certaines applications s'intéressent davantage à la reproductibilité et au temps de réponse qu'à la sensibilité détectée, alors que d'autres applications (sécurité et santé) privilégient la sensibilité et la limite de détection aux autres paramètres. Une comparaison des principales performances des principaux capteurs de gaz est présentée dans le Tableau 4 ci-dessus.

1.3. Etat de l'art des capteurs d'ozone en temps réel

Les capteurs de gaz en temps réel sont définis comme des dispositifs qui fournissent dans un « temps réel » (de la seconde à quelques minutes) une indication de la concentration d'un gaz en un point donné de l'atmosphère. Ils sont utilisés généralement par les personnes qui interviennent dans des zones où il existe un risque de formation d'atmosphères explosives ou dangereuses pour la santé, lors de l'établissement d'une stratégie de prélèvement, pour la cartographie des émissions de composés organiques volatils sur des sites industriels ou pour la recherche de fuites de gaz. Et ils assurent, par conséquent, une réponse à un problème précis de surveillance ou de contrôle de la qualité de l'air.

Les capteurs de gaz toxiques tels que le monoxyde de carbone, l'ammoniac, le chlore gazeux, l'ozone, le dioxyde d'azote, le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de soufre, font l'objet de recherches intenses depuis de nombreuses années et connaissent une très forte progression au niveau du marché global des capteurs chimiques. La partie suivante présentera les principaux dispositifs et techniques de détection en temps réel d'ozone, décrits en fonction des différents systèmes de transduction.

1.3.1. Capteurs à semi-conducteurs

Parmi les différents types de capteurs envisagés pour la mesure en continu de l'ozone, les capteurs à base d'oxydes métalliques occupent une place primordiale dans le marché des capteurs de gaz. Leur principe de fonctionnement est le plus souvent basé sur la variation de la conductivité suite à l'adsorption de gaz. Ils sont caractérisés par plusieurs performances intéressantes : sensibilité élevée, faible coût, facilité de miniaturisation et d'intégration dans les circuits électroniques, par exemple le microcapteur à base d'oxyde d'étain SnO_2 fabriqué et commercialisé par la société MiCS, illustré dans la Figure 5 [51].

Outre l'utilisation de SnO_2 [52], d'autres oxydes métalliques : ZnO , WO_3 , In_2O_3 , CuO , CuAlO_2 et $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [53–59] ou des capteurs d'ozone à base de phtalocyanine : CoPc , CuPc et NiPc [60–62] ont aussi été développés. Un résumé de leurs principales caractéristiques est présenté dans le Tableau 5 ci-dessous. La majorité de ces capteurs ont pour avantages une stabilité élevée de la ligne de base, un temps de réponse et de recouvrement rapide avec une réversibilité totale. Leurs désavantages sont une forte dépendance de la sensibilité à l'ozone avec la température et la présence d'humidité [55,63] et d'un manque de sélectivité en présence d'autres gaz comme l'ammoniac et le dioxyde d'azote [60,61]. Ils sont donc limités à des applications ne nécessitant pas la mesure des concentrations précises d'ozone.

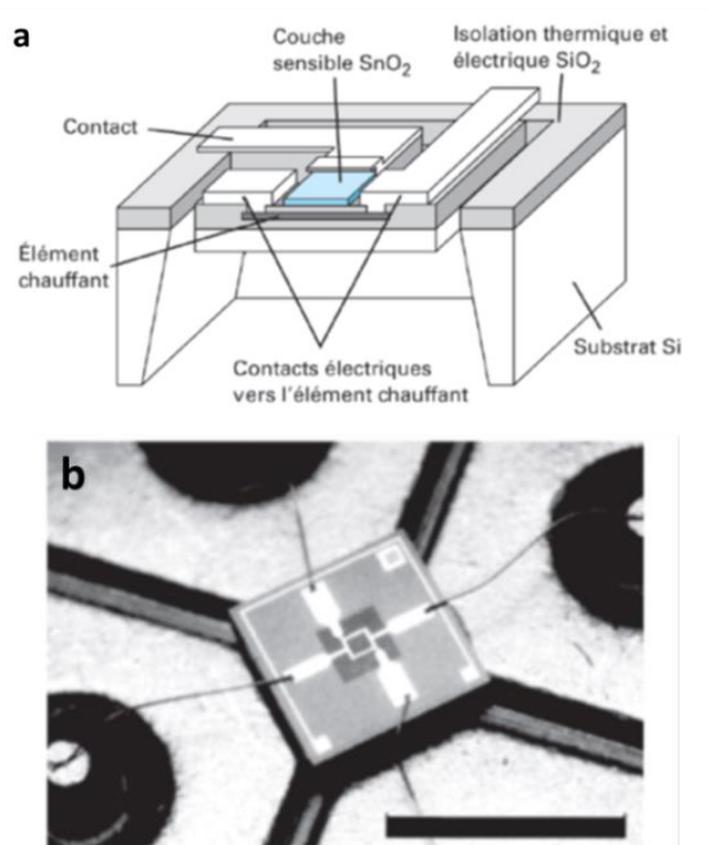


Figure 5 : (a) Exemple d'un capteur à semi-conducteur; (b) capteur SnO_2 MiCS [51].

Tableau 5 : Exemples des capteurs à semi-conducteurs pour la détection d'ozone en temps réel.

Matériau sensible	C(O ₃) détectée (ppm _v)	Température de fonctionnement et caractéristiques du capteur	Références
CuO	0,05 - 0,3	T = 473 K Réversibilité totale Stabilité de la ligne de base	[56]
In₂O₃ + 3% Sn	0,05 - 1	T = 633 K Sensibilité à la vapeur d'eau	[55]
WO₃	0,2 - 0,4	T = 623 K Stabilité de la ligne de base Temps de réponse et de recouvrement rapide	[54]
ZnO	5x10 ⁻³ - 0,3	T = 473 K Stabilité de la ligne de base Temps de réponse et de recouvrement : 1 min	[53]
SnO₂	2 - 14	Chauffage assuré par UV-LED Stabilité et reproductibilité élevées Temps de réponse rapide	[52]
NiAl-LDH	0,015 - 3,58	Température ambiante Stabilité, reproductibilité et réversibilité élevées Temps de réponse et de recouvrement : 4 s	[64]
Co_xZn_{1-x}O	0,042 - 0,56	T = 473 K Stabilité de la ligne de base Sélectivité élevée à l'O ₃ en présence de NO ₂ et du CO	[58]
CuAlO₂	0,2 - 1,15	T = 523 K Stabilité et réversibilité élevées Temps de réponse et de recouvrement rapide	[57]
CoPc	25 - 300	Sensibilité élevée à l'O ₃ et NH ₃ Stabilité de la réponse sous air d'HR: 10-70%	[61]
CuPc	0,01 - 0,2	T = 353 K Irréversibilité de la réponse et sensibilité similaire à l'O ₃ et NO ₂ Temps de réponse long	[60]

1.3.2. Capteurs électrochimiques

Ces capteurs sont constitués de trois électrodes : une électrode de travail, une contre-électrode et l'électrode de référence. Une phase électrolytique (liquide ou solide) sélective, est associée

à l'électrode de travail. Les capteurs ampérométriques sont les plus répandus pour la détection de gaz. Leur principe de fonctionnement est basé sur la mesure du courant limite de diffusion lors d'une réaction d'oxydation ou de réduction du gaz dissous dans l'électrolyte utilisé. Un exemple d'un capteur ampérométrique d'ozone est présenté dans la Figure 6. Ce capteur est basé sur une cellule électrochimique composée d'une électrode d'au-Nafion[®] et d'H₂SO₄ comme solution d'électrolyte interne, révélée comme une électrode capable de détecter l'ozone, en mesurant le courant de réduction pour l'ozone. Elle montre une sensibilité à l'ozone à des concentrations de l'ordre du 100-800 ppb_v, avec une réponse linéaire et rapide à température ambiante. Mais, l'effet de dioxyde d'azote sur la sensibilité du capteur n'est pas négligeable [65].

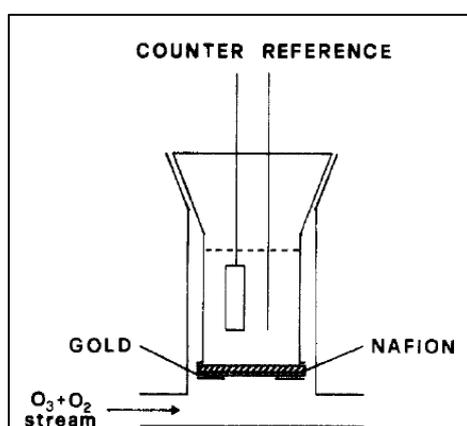


Figure 6 : Schéma d'une cellule électrochimique d'un capteur ampérométrique d'ozone [66].

D'autres capteurs électrochimiques d'ozone (OXB421, Alphasense) insérés dans un appareil de mesure miniaturisé, ont montré une réponse linéaire et une sensibilité élevée à l'ozone de 5 ppb_v à 10 ppm_v. Mais, le signal de ces capteurs montre une variation significative et instantanée lors des changements rapides d'humidité relative (augmentation ou diminution de 20% d'HR / min) [41].

Les capteurs électrochimiques ampérométriques [41,66] montrent une réponse rapide, linéaire et une sensibilité comparable aux capteurs à semi-conducteurs. Des efforts sur l'élimination de l'effet de l'humidité relative sur le signal du capteur et d'autres interférents gazeux sont nécessaires pour améliorer la conception de systèmes d'électrodes dans le domaine des capteurs de gaz.

1.3.3. Capteurs piézoélectriques

Les capteurs gravimétriques sont utilisés depuis plusieurs décennies pour mesurer les concentrations des polluants gazeux à l'aide des cristaux piézoélectriques à revêtement chimique [67,68]. Le principe d'un tel détecteur est que la fréquence de résonance d'un cristal diminue suite à l'adsorption des polluants gazeux à la surface du cristal. Cette variation de fréquence est proportionnelle à la concentration du polluant cible dans l'air.

Des capteurs gravimétriques de type de microbalance à quartz (QCM : « quartz crystal microbalance »), ont démontré de bonnes performances pour la mesure en temps réel de l'ozone. Un cristal piézoélectrique revêtu de polybutadiène a été développé par Fog et Reitz en 1985, [47] pour la détection de l'ozone. Ce dispositif a montré une limite de détection inférieure à 10 ppb_v, sur des mesures de courtes durées (15 minutes) et une interférence négligeable en présence des monoxydes d'azote, de monoxyde de carbone et du formaldéhyde. L'irréversibilité de la réaction entre le polybutadiène et l'ozone, la durée de vie limitée de 80 ppb_v.h et la sensibilité fortement dépendante de l'humidité constituent des points faibles, limitant l'application de ce système pour la mesure en temps réel de l'ozone. Par ailleurs, Black et Harley [48] ont mis au point le premier dispositif portable pour la surveillance de l'ozone sur de longues périodes. Ce capteur est également basé sur un quartz piézoélectrique revêtu de polybutadiène, caractérisé par une réponse linéaire, une limite de détection de 3 ppb_v et une durée de vie d'environ 1000 ppb_v.h, améliorée par rapport à celle obtenue par Fog et Rietz. Ce capteur montre une interférence de 5% en présence de 200 ppb_v de dioxyde d'azote, et de 6% en variant le taux d'humidité relative entre 20 et 80%, en présence de 102 ppb_v d'ozone.

Ces systèmes gravimétriques sont caractérisés par des performances intéressantes : une bonne sensibilité de détection, une réponse linéaire, une facilité de mise en œuvre et un faible coût. Cependant, ils ont une sélectivité imparfaite en présence d'humidité et de certains polluants gazeux. De plus, ils sont fragiles et sensibles à la variation de la température [48].

Plus récemment, Wang *et al.* [69] ont développé un capteur miniaturisé à base de polybutadiène mais avec un micro "QTF" ("quartz crystal tuning fork"), une variante du QCM, illustrée dans la Figure 7. Ce système a démontré une détection précise de l'ozone au niveau de dizaines du ppb_v sous air sec et ambiant, une stabilité importante et une durée de vie du capteur d'environ 120 ppb_v.h. Le capteur QTF développé est de faible coût, à faible

consommation d'énergie et comprend en plus des tubes de Nafion® pour minimiser les variations d'humidité.



Figure 7 : Image photographique d'un capteur QTF [69].

D'autres capteurs miniaturisés ont été développés reposant sur des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW : « surface acoustic waves »), dont le principe est basé sur la propagation des ondes de Rayleigh. Ces capteurs sont constitués principalement d'un film adsorbant (oxydes métalliques, polymère...), d'un transducteur d'entrée qui génère des ondes acoustiques et d'un transducteur de sortie qui détecte l'onde propagée à travers le film. La détection avec des ondes acoustiques est basée sur la mesure des variations de la vitesse de propagation acoustique de l'onde, ou de son atténuation.

Un capteur d'ozone à ondes acoustiques de surface a été développé par Westafer *et al.* [70], en utilisant un substrat piézoélectrique (LiNbO_3) revêtu de polybutadiène. Ce capteur montre une limite de détection de 64 ppb_v.min. C'est un dispositif plus adapté aux applications de dosimétrie à l'ozone, car la réaction chimique entre l'ozone et le matériau sensible est irréversible. En outre, les capteurs acoustiques fonctionnent à des fréquences plus élevées que les capteurs gravimétriques, ce qui leur fournit un certain nombre d'avantages tels qu'une sensibilité plus grande, une réponse plus rapide, une miniaturisation facile et un faible coût. Mais, ces capteurs SAW présentent une réponse sensible aux fluctuations de température. Il n'existe pas, à ce jour, de capteur d'ozone commercial reposant sur le principe des ondes acoustiques.

1.3.4. Capteurs optiques

La détection par voie optique de l'ozone repose sur une mesure de la variation d'une propriété optique induite par le matériau sensible suite à l'interaction avec le gaz. Le matériau peut émettre de la fluorescence, de luminescence ou son absorbance dans l'UV peut varier.

Un capteur d'ozone en temps réel a été mis au point en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier compacte, fonctionnant dans le domaine spectral de l'infrarouge moyen [36]. Ce capteur est adapté pour la détermination quantitative de niveaux élevés d'ozone, caractérisé par une limite de détection de 3,5 ppm_v avec une réponse rapide et linéaire. Son utilisation pour l'évaluation des expositions professionnelles nécessiterait d'améliorer la sensibilité du capteur et de miniaturiser le dispositif de détection.

Un capteur cumulatif d'ozone basé sur une plaque de verre poreuse imprégnée d'iodure de potassium KI a été fabriqué par Izumi *et al.* [38]. Il est basé sur la mesure de l'augmentation d'absorbance dans l'UV à 360 nm, résultant de l'oxydation de KI exposé à l'ozone. Ce capteur a montré une limite de détection de 6 ppb_v d'ozone et une réponse linéaire à un taux d'humidité relative élevée de 90%. Une interférence en présence de 160 ppb_v de dioxyde d'azote existe, exprimée par une variation du signal de l'ordre de 25-28% par rapport à celle obtenue avec l'ozone. Une absorption transitoire faible entre 420 et 550 nm a été observée à des taux d'humidité moins forts (50 et 70% d'HR). Ce phénomène n'est pas exploitable pour la mesure de l'ozone en raison du caractère transitoire de cette absorption lors de faibles expositions.

Un autre capteur cumulatif illustré dans la Figure 8 a été proposé pour la détection de l'ozone. Ce capteur est basé sur un verre poreux imprégné de carmin d'indigo, qui joue le rôle du matériau sensible. Il mesure la variation de transmittance dans le visible lors du changement de couleur résultant de la réaction de l'ozone avec le carmin d'indigo. Il est caractérisé par une limite de détection d'environ 3 ppb_v.h. Une concentration de 10 ppb_v de dioxyde d'azote présente une interférence importante de 25% sur la réponse de ce capteur sous l'ozone [71].

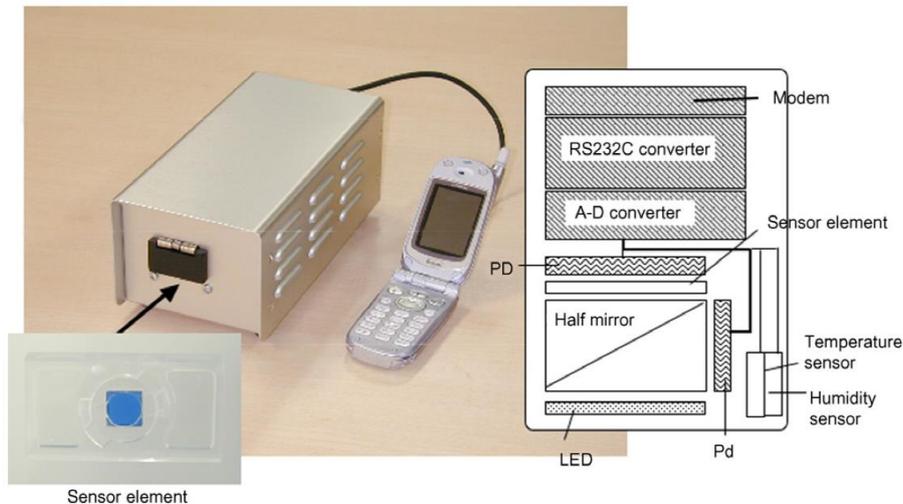


Figure 8 : Dispositif d'un capteur cumulatif à base du carmin d'indigo [71].

1.3.5. Capteurs d'ozone commerciaux

Certains des capteurs de gaz commerciaux sont adaptés à la surveillance de l'ozone aux postes de travail ; ils sont résumés dans le Tableau 6. On remarque que la majorité des dispositifs sont des capteurs électrochimiques ou à semi-conducteurs. Ces dispositifs détectent avec précision jusqu'à $0,01 \text{ ppm}_v$ d'ozone avec des temps de réponse ≤ 1 minute. Pourtant, ils présentent certains inconvénients : une dégradation du capteur avec le temps et une faible sélectivité en présence de dioxyde d'azote, de chlore gazeux ou de composés organiques volatils. Par ailleurs, les capteurs optiques, pourtant moins répandus sur le marché, détectent d'une manière plus précise l'ozone en présence d'autres co-polluants gazeux. Ils sont, par contre, plus fragiles et plus chers que les capteurs électrochimiques et à semi-conducteurs. Notons, par exemple, le contrôleur d'ozone personnel « POM », un capteur UV miniaturisé, récemment développé par 2B Technologies [72]. Ce dispositif est caractérisé par un faible poids, un système d'alarme et une limite de détection de $4,5 \text{ ppb}_v$. Mais le POM est moins sélectif à l'ozone en présence d'autres polluants absorbants dans le domaine des UV, tels que le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes [73].

Il est intéressant de mesurer l'ozone à l'aide d'un système optique mais avec des matériaux absorbants à des longueurs d'onde plus sélectives à l'ozone, de manière à limiter l'interférence d'autres polluants. De plus, comme les capteurs UV miniaturisés sont assez coûteux, il est intéressant de s'orienter vers des capteurs optiques dans le domaine du visible qui coûteront moins cher lors de la miniaturisation.

Tableau 6 : Caractéristiques de quelques capteurs commercialisés pour la surveillance de l’ozone dans les postes de travail.

	Principe de détection	Domaine de détection de l'O ₃ (ppm _v)	Gaz détectés	Caractéristiques	Prix	Références
Dräger Pac® 8000 Ozone	Électrochimique	0-10	O ₃ ≤ 0,02 ppm _v Phosgène ≤ 0,01 ppm _v <i>Interférents majeurs :</i> 1 ppm _v de Cl ₂ , ClO ₂ , NO ₂ et de SO ₂ .	Filtres de protection contre l'eau et les poussières Système d'alarme Poids : 113 g Dimensions : 64 x 84 x 20 (mm) Temps de réponse : T ₅₀ ≤ 10 s Période de stabilisation ≤ 120 min	\$732	[74]
ECOSENSOR MODEL A-21ZX	Semi-conducteur	0,02-10	O ₃ ≤ 0,02 ppm _v	Précision : 10-20% Poids : 170 g Nécessite un temps de préchauffage Temps de réponse : 10 s Dimensions; 50 x 100 x 25 (mm)	\$795	[75]
BW Honeywell GasAlert Extreme	Électrochimique	0-1	O ₃ : 0,01 ppm _v <i>Interférents majeurs :</i> 10 ppm _v NO ₂ , 1 ppm _v de Cl ₂ ou ClO ₂ , 20 ppm _v H ₂ S, 3 ppm _v N ₂ H ₄	Dimensions : 2,8 x 5 x 9,5 (cm) Système d'alarme Poids : 82 g Temps de réponse : T ₅₀ < 15 s et T ₉₀ < 60 s	\$840	[76]
Aeroqual EOZ SERIES 500 (a) GSE (b) GSS	(a) Électrochimique (b) Semi-conducteur	(a) 0-10 (b) 0-0,15	(a) O ₃ : 0,01 ppm _v (b) O ₃ : 0,001 ppm _v <i>Interférents majeurs:</i> COV	Dimensions : 195 x 122 x 54 (mm) Poids : 460 g Système d'alarme Temps de réponse 60s	\$500	[77]
2B Technologies Model POM	Optique : absorption de la lumière UV à 254 nm	0,003-10	O ₃ : 0,003 ppm _v	Dimensions : 102 x 76 x 39 (mm) Poids : 450 g Système d'alarme Temps de réponse 60s	\$4500	[78]

1.4. Capteurs de gaz à base de silice mésoporeuse

Au cours de la dernière décennie, les matériaux siliciques ont fait l'objet de plusieurs recherches approfondies. Leur performances intéressantes ont permis de les utiliser dans la majorité des domaines d'applications. La section suivante présentera l'application particulière des revêtements siliciques dans le domaine des capteurs à gaz et le procédé d'élaboration de ces matériaux.

1.4.1. Applications des revêtements siliciques dans les capteurs de gaz

Les matériaux siliciques mésostructurés sont préparés selon le procédé sol-gel sous forme de films minces, présentant ainsi des performances intéressantes : une grande surface spécifique, une porosité élevée, une distribution de taille de pores uniformes et une bonne stabilité mécanique. De plus, les caractéristiques physico-chimiques de la silice mésoporeuse permettent son utilisation dans des applications industrielles telles que la catalyse, la séparation, l'adsorption et la détection chimique [79,80].

Les développements récents dans le domaine des matériaux mésoporeux offrent la possibilité d'augmenter la réponse des capteurs à gaz car leurs performances sont directement liées à la surface spécifique disponible. Les revêtements siliciques présentent par conséquent un intérêt certain dans les applications des capteurs à gaz. Notamment, la détection de monoxyde d'azote avec SBA-16 [81] et du dioxyde d'azote [82] a été permise par dopage à l'étain (IV) de silice mésoporeuse. Des capteurs résonnants miniaturisés basés sur de la silice mésoporeuse modifiée par (3-aminopropyl)triéthoxy silane (APTES) à pores verticaux ou horizontaux ont permis la détection de l'humidité relative et du dioxyde de carbone [83].

1.4.2. Synthèse des matériaux siliciques par procédé sol-gel [84,85]

L'élaboration des matériaux siliciques par sol-gel repose sur des réactions de polymérisations inorganiques des alcoxydes de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$ en solution. Les précurseurs siliciques commerciaux les plus utilisés sont le tétraméthoxysilane (TMOS) et l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). Cette polymérisation se déroule en deux étapes successives : l'hydrolyse et la condensation, qui peuvent être catalysées par des acides ou des bases.

L'hydrolyse complète des précurseurs siliciques conduit à la conversion de fonctions alcoxy en fonction hydroxy, qui forment alors des groupements silanols (Si-OH). La solution ainsi

obtenue est appelé « sol ». La deuxième étape de condensation consiste à la conversion des fonctions silanols en siloxanes (Si-O-Si). Ces dernières forment, suite à des réactions de polycondensation, un réseau moléculaire tridimensionnel appelé « gel », où les atomes sont liés par des ponts oxo (-O-) après l'élimination de l'eau ou de l'alcool par une étape de séchage.

- Réaction d'hydrolyse : $\text{Si}-(\text{OR})_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}-(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n + n \text{ROH}$
- Réaction de condensation : $\text{Si}-(\text{OR})_3(\text{OH}) + \text{Si}-(\text{OR})_4 \rightarrow (\text{OR})_3\text{-Si-O-Si}-(\text{OR})_3 + \text{ROH}$
(n = degré d'hydrolyse et OR = groupement alcoxyde)

Ces deux réactions sont influencées par plusieurs paramètres : le pH, la nature du précurseur, les rapports molaires et les concentrations des réactifs utilisés. De plus, le séchage du gel constitue une étape délicate qui peut conduire à des formes très différentes du matériau final :

- Les xérogels : matériaux denses obtenus par une évaporation classique lente du solvant à l'air ambiant ;
- Les aérogels : matériaux moins denses que les xérogels et très poreux, qui sont formés suite à l'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques ;
- Les poudres, les couches minces : obtenus par un mode de séchage conventionnel à l'étuve.

Plusieurs techniques de dépôt sont utilisées pour l'élaboration des revêtements siliciques minces, telles que le trempage-retrait, l'enduction centrifuge et le revêtement par pulvérisation.

Par conséquent, le procédé sol-gel est une voie prometteuse pour une élaboration simple des couches minces de silice de haute pureté. En outre, la technique sol-gel présente des avantages supplémentaires tels que l'obtention des dépôts hybrides multi-composants adaptés à une large gamme d'applications.

La préparation de silices poreuses par le procédé sol-gel a ouvert la possibilité d'ajouter des chromophores organiques présentant des fonctionnalités photochimiques intéressantes pour diverses applications. C'est la base des activités de recherche sur les silices modifiées pour la détection optique de gaz ou d'analytes dissous en vue de leur application à la surveillance industrielle, environnementale et biomédicale [86].

Compte-tenu des caractéristiques physico-chimiques intéressantes des revêtements siliciques élaborés par voie sol-gel, ces films sont utilisés dans cette étude. Ces supports caractérisés particulièrement par leur surface spécifique élevée favorisent l'adsorption des matériaux sensibles testés à l'ozone.

1.5. Conclusion

Dans ce chapitre, le contexte et la nécessité de la surveillance de l'ozone dans l'air des lieux de travail ont été décrits. L'état de l'art sur les différents types de capteurs chimiques de gaz et les capteurs de l'ozone existants a été présenté.

La détection de l'ozone en temps réel dans les milieux professionnels reste une problématique à résoudre. Il existe sur le marché de nombreux capteurs de gaz permettant de mesurer en ligne la concentration d'ozone sur les sites de travail, à prix raisonnable et avec une limite de détection compatible avec les VLEP françaises et européennes établies pour l'ozone, tous ces capteurs commerciaux souffrent cependant d'un manque de sélectivité en présence d'autres co-polluants gazeux et une fragilité d'utilisation.

Dans ce contexte, le développement d'un capteur d'ozone basé sur un matériau suffisamment sensible, sélectif et peu coûteux est utile. De plus, l'utilisation d'un système de mesure simple, rapide et adapté à une miniaturisation est envisagée.

Par conséquent, l'élaboration d'un capteur d'ozone optique basé sur un support poreux est développée dans ce manuscrit. La spectroscopie UV-vis est sélectionnée comme système de mesure, présentant une méthode de détection rapide, sélective et miniaturisable. De plus, comme la silice mésoporeuse offre de nombreux avantages dans le domaine des capteurs de gaz, ce matériau est utilisé comme un support pour les colorants testés à l'ozone dans ce travail.

Chapitre 2 :
Démarche exploratoire de divers
matériaux sensibles à l’ozone

Ce chapitre décrit en première partie le dispositif de génération d'atmosphères ayant servi au début de cette thèse à évaluer la réponse à l'ozone de différents matériaux commerciaux ou synthétisés. Nous présentons ensuite la microbalance à quartz, utilisé en tant que système de transduction avec les matériaux testés. Nous détaillons en troisième partie les résultats obtenus avec la phtalocyanine et la polyaniline. En dernière partie, nous présentons le matériau finalement sélectionné pour l'élaboration de notre capteur.

2.1 Description générale du dispositif de génération d'atmosphères

La mise au point, l'optimisation et l'application des méthodes de prélèvement des agents chimiques ou des polluants organiques font partie des activités quotidiennes de l'équipe "METEOR : métrologie des expositions aux polluants organiques" à l'INRS. Dans le cadre de ces activités, un banc d'essai est mis en place et utilisé dans différentes études au sein du laboratoire. Les caractéristiques et les différents paramètres du banc ont été validés avant le démarrage de cette thèse.

Les essais d'exposition à l'ozone présentés dans ce chapitre sont réalisés dans ce dispositif de génération d'atmosphères, dans lequel toutes les conditions sont bien contrôlées, principalement les concentrations en polluants générés, l'humidité relative, la température, la vitesse d'air et le débit d'échantillonnage.

La Figure 9 présente le schéma synoptique de ce banc d'essai. Les matériaux à tester sont placés dans une enceinte d'exposition en inox et sont balayés en continu avec un flux d'ozone généré à différentes concentrations. L'ozone est généré à l'aide d'un générateur "Thermo Scientific Model 49i", alimenté par de l'air (Alphagaz 1, Air Liquide) et générant l'ozone par photolyse de l'O₂ par irradiation UV. Le suivi en temps réel de la concentration d'ozone est également réalisé par ce générateur, qui fonctionne également comme analyseur, grâce à sa cellule UV qui mesure l'absorbance de l'ozone à 254 nm, longueur d'onde caractéristique de l'ozone. L'ajout des différents pourcentages d'humidité au flux gazeux préparé est assuré par une colonne d'humidification. Une sonde thermo-hygrométrique TestoTM est insérée dans l'enceinte d'exposition pour la mesure en temps réel de la température et de l'humidité relative. La vitesse d'air dans le banc est bien contrôlée et mesurée par un capteur anémométrique.

Ce banc comporte en plus une boucle de recyclage avec un ventilateur, qui permet d'homogénéiser en continu le flux circulant et de contrôler la vitesse d'air. Des vannes de réglage en inox sont utilisées pour contrôler le sens de circulation du flux gazeux dans le banc.

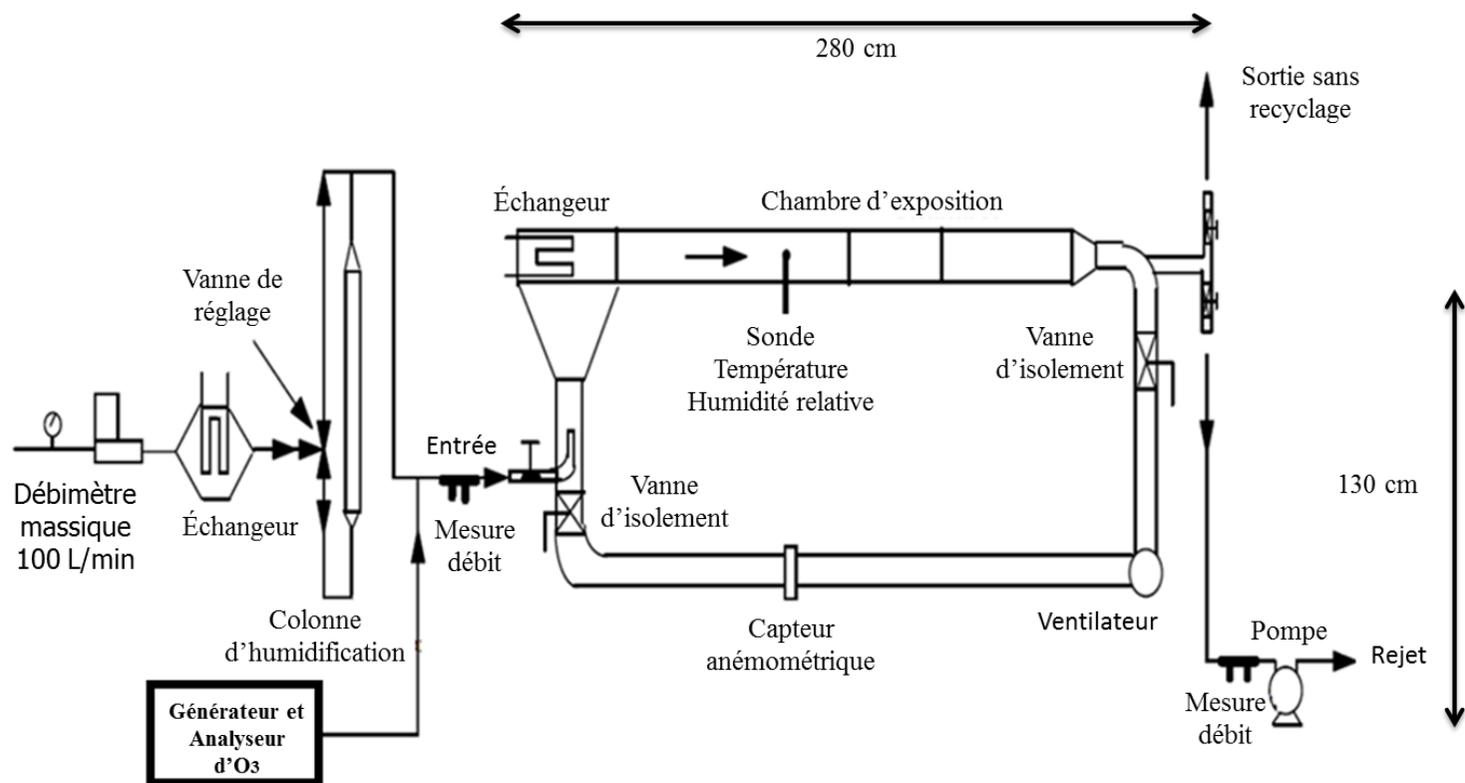


Figure 9 : Schéma synoptique du banc de génération de polluants atmosphériques sous conditions contrôlées, utilisé dans les essais d’exposition des matériaux à l’ozone.

2.2 Capteur gravimétrique : la microbalance à quartz (MBQ)

Le choix d'application de la microbalance à quartz comme système de transduction est basé principalement sur les caractéristiques suivantes : une miniaturisation facile permettant de mesurer en temps réel et de manière autonome les expositions professionnelles et une compatibilité avec le matériau testé, qui est déposé sous forme de film mince sur le cristal de quartz.

La MBQ est formée d'un disque en cristal de quartz (environ 1 cm de diamètre, et quelques centaines de micromètres d'épaisseur), dont les deux faces sont partiellement couvertes d'électrodes en or, définies comme étant la zone sensible de ce système (Figure 10). Le cristal piézoélectrique utilisé dans ce travail est un modèle OpenQCM muni d'électrodes en métal plaqués or et qui présente une fréquence fondamentale de vibration de 10 MHz et une surface d'électrode de 0,28 cm².

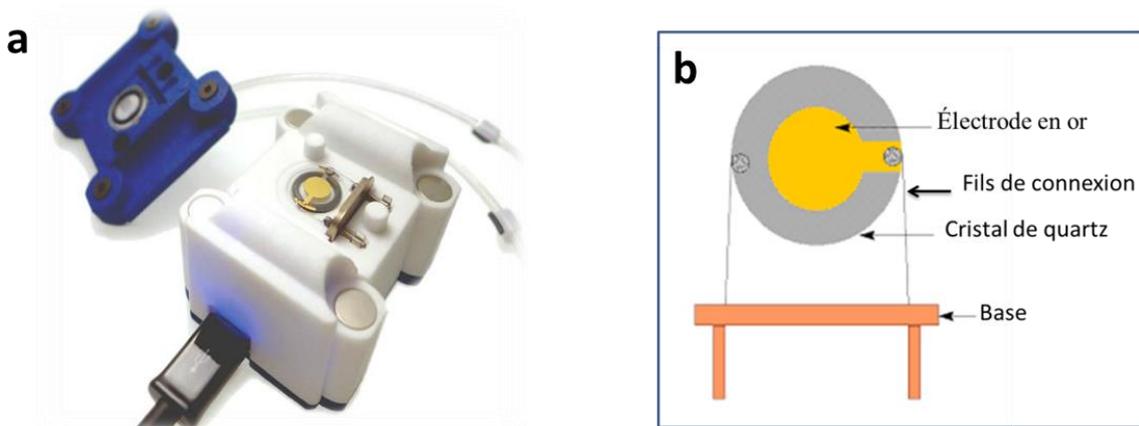


Figure 10 : (a) Cristal piézoélectrique inséré dans la boîte de la MBQ et (b) Eléments constituant le cristal piézoélectrique.

Ce système fonctionne sur le principe d'adsorption de molécules de gaz à la surface du cristal revêtu d'une couche mince de matériau sensible, induisant ainsi une variation de masse à la surface du quartz oscillant. La grandeur mesurée est la variation de la fréquence de résonance, proportionnelle à la variation de la masse et calculée selon Sauerbrey [87] en appliquant l'équation (4) :

$$\Delta m = -0,44 \times 10^6 \times A \times \frac{\Delta f}{2 f_0^2} \quad (4)$$

Δm : la variation de la masse à la surface du quartz (g);

Δf : la variation de la fréquence de résonance du cristal (Hz);

f_0 : la fréquence fondamentale de résonance du quartz nu (Hz);

A : l'aire de recouvrement des électrodes (cm²).

2.3 Matériaux testés pour la détection de l'ozone

2.3.1 Phtalocyanine de zinc (ZnPc)

Nous nous sommes orientés dans cette partie vers l'utilisation de la MBQ associée à un film mince de phtalocyanine de zinc (ZnPc) comme couche sensible.

2.3.1.1. Structure, propriétés et applications des phtalocyanines

Les phtalocyanines sont des macrocycles organiques avec une structure moléculaire comportant 18 électrons " π " (Figure 11 a). La perturbation de ce nuage électronique par protonation ou complexation conduit à d'énormes variations de propriétés optiques et électriques. Les deux atomes d'hydrogène centraux peuvent être remplacés par plus de 70 différents cations métalliques tels que CuPc, FePc, CoPc, ZnPc [88] ou d'autres non métalliques tels que Cl₂SiPc et HexSiPc [89].

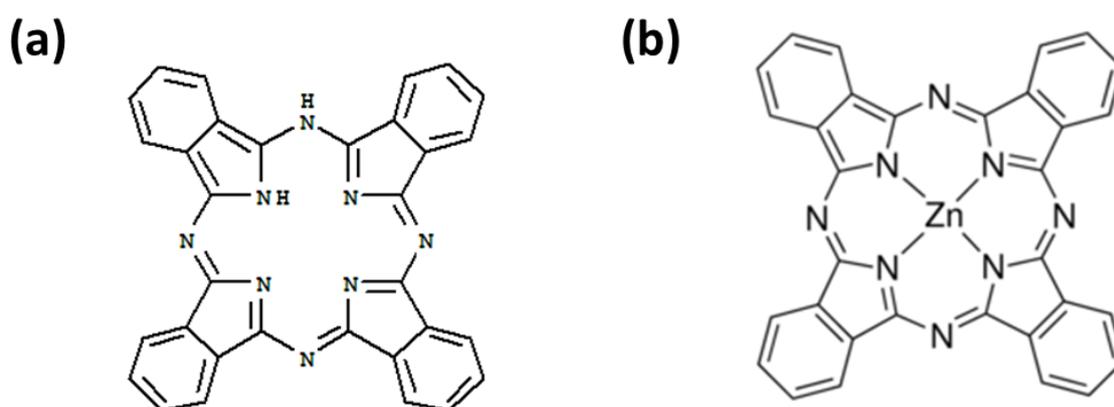


Figure 11 : (a) Structure moléculaire des phtalocyanines, (b) phtalocyanine de Zinc [88].

Leur nature semi-conductrice, la présence d'électrons π délocalisés dans le macrocycle, le caractère aromatique et l'absorption optique intense font des phtalocyanines des matériaux de

détection de gaz appropriés et compatibles avec différents modes de transduction. Les interactions mises en jeu entre les phtalocyanines et les gaz entraînent une modification détectable des propriétés physiques notamment de la masse, des propriétés de conductivité et optiques. Les métallophtalocyanines ont fait preuve d'une grande sensibilité en présence de faibles concentrations de dioxyde d'azote [90] et de composés organiques volatils [91,92]. CoPc permet la détection de l'ozone et de l'ammoniac (25-300 ppm_v) en mesurant la variation de la conductivité électrique [61], et CuPc détecte entre 10 et 5000 ppb_v l'ozone par une variation irréversible de la résistance électrique avec une sélectivité limitée en présence des NO_x [93]. En raison de leurs propriétés rédox et électrooptiques remarquables, de leur stabilité chimique et thermique, les phtalocyanines sont ainsi l'une des familles de matériaux les plus intéressants pour le développement de capteurs.

D'autre part, la nature amphiphile des phtalocyanines facilite la réalisation de dépôts minces sur des substrats, ce qui permet une excellente configuration pour les interactions des phtalocyanines avec les gaz. Ces films minces peuvent être déposés par différentes techniques de dépôts, telles que l'enduction centrifuge ou "spin-coating" et le dépôt par pulvérisation ou "spray-coating".

Les propriétés de détection de l'ozone par les phtalocyanines sont évaluées dans cette partie en se restreignant au complexe ZnPc (Figure 11 **b**), comme matériau sensible. La procédure de dépôt des films minces du ZnPc sur la MBQ et les tests d'exposition à l'ozone sont détaillés dans les paragraphes suivants.

2.3.1.2. Dépôt mince de ZnPc sur la MBQ

Un film mince de ZnPc est déposé à la surface des électrodes par spray-coating. La Figure 12 schématise les différents composants de l'appareil de spray-coating utilisé (modèle Nordson EFD).

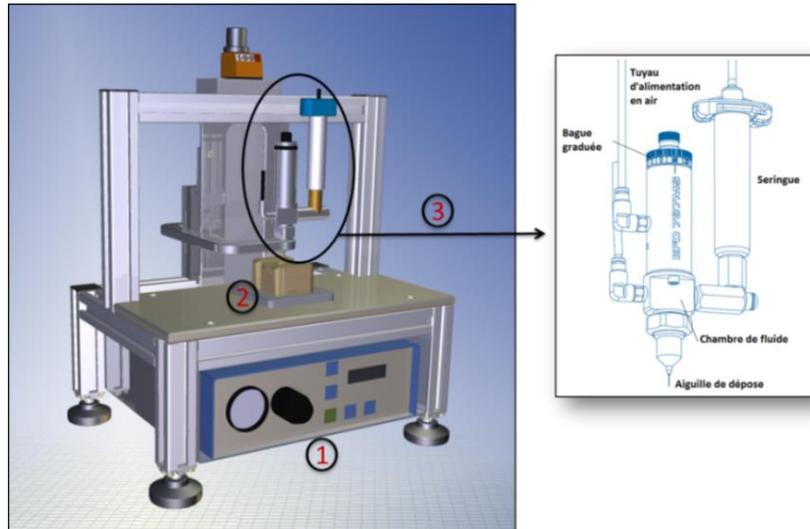


Figure 12 : Schéma de l'appareil "spray-coating" utilisé avec (1) contrôleur, (2) zone du dépôt et (3) valve de pulvérisation en inox et seringue en PTFE contenant le fluide.

Les dépôts élaborés sont préparés à partir d'une solution de ZnPc dissoute dans du chloroforme ($C = 5 \text{ mM}$), versée dans une seringue en PTFE après filtration à l'aide de filtres en polypropylène (WhatmanTM) de 50 mm de diamètre et de 5 microns de porosité. La solution est ensuite acheminée vers une aiguille via une vanne de pulvérisation, alimentée par de l'air pressurisé. La taille des dépôts et la quantité de ZnPc déposée dépendent à la fois du temps d'ouverture de la valve, de la forme et du diamètre de l'aiguille de dépôt utilisée, et de la pression exercée sur la solution. Les dépôts obtenus sont de couleur verte comme observé dans la Figure 13.

Les conditions de dépôt appliquées dans nos essais sont les suivantes :

- Aiguille de dépôt en inox : forme ronde, longueur = 6,35 mm, diamètre interne = 0,1 mm et diamètre externe = 0,24 mm).
- P (liq) : pression de l'air sur le liquide, égale à 0,4 Bars.
- P (atom) : pression de l'air d'atomisation de la buse, égale à 2 Bars.
- Temps d'ouverture de la valve de pulvérisation : 0,035 secondes.
- Temps de l'air d'atomisation : 0,1 secondes.
- Distance entre l'aiguille et la surface de travail : 7 cm.

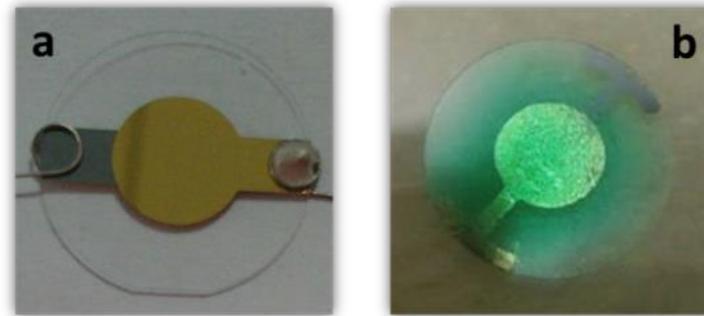


Figure 13 : Photographies du cristal piézoélectrique (a) nu et (b) revêtu d'un dépôt vert de ZnPc.

La quantité de ZnPc déposée est évaluée en fonction du nombre de pulses appliqué sur les deux faces de la MBQ. La variation de fréquence est mesurée pour différentes MBQ en modifiant le nombre de pulses envoyés de 5, 10, 12, 15 à 18 pulses par face. La fréquence d'un quartz nu f_0 est prise comme référence. La masse de ZnPc correspondante à la variation de fréquence mesurée est ensuite calculée d'après l'équation de Sauerbrey (Figure 14).

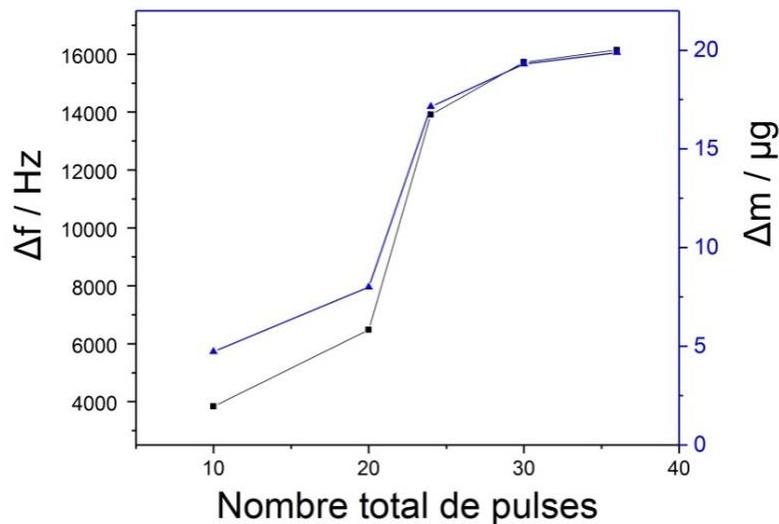


Figure 14 : Variation de la fréquence mesurée (■) et de la quantité de ZnPc déposée (▲) en fonction de nombre de pulses appliqué sur la microbalance à quartz.

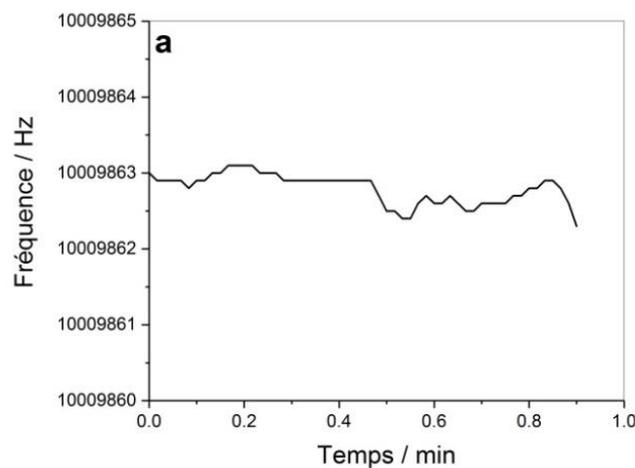
Nous remarquons que la masse totale de ZnPc déposée sur les deux faces de la MBQ est plus importante en augmentant le nombre de pulses de 5 à 18 par face d'électrode. En outre, un plateau est observé au-delà de 36 pulses en total.

2.3.1.3. Sensibilité de ZnPc à l'ozone

La détection de l'ozone est évaluée en premier temps avec une MBQ revêtue de 8 μg de ZnPc, dont les deux faces sont exposées à l'ozone. Le dépôt est exposé à deux cycles consécutifs à 350 ppb_v d'ozone, sous air sec à 2% d'HR. De plus, la vitesse d'air balayant l'enceinte est de 0,5 m.s⁻¹.

La fréquence f_0 du quartz nu utilisé pendant cet essai est illustrée dans la Figure 15 (a), et a une valeur moyenne de 10009863,5 Hz. Le signal mesuré pendant ce test d'exposition est illustré dans la Figure 15 (b). La ZnPc montre une réponse à l'ozone, exprimée par une diminution de fréquence de 10,25 Hz pendant l'exposition à 350 ppb_v d'ozone. Cette variation est moins importante (2 Hz) lors d'une deuxième exposition, pendant 40 minutes et à la même concentration d'ozone. Nous remarquons également que la réponse n'est pas stable sous air sec et que la fréquence augmente à nouveau lors de l'élimination de l'ozone.

En se référant à Brunet *et al.* [60], les variations observées sont dues, premièrement à l'adsorption des molécules d'ozone à la surface de la couche de phtalocyanine, suivie du transfert de charge pour former O₃⁻. La masse déposée sur la MBQ augmente, ce qui explique la diminution de fréquence mesurée au cours des expositions à l'ozone. Ainsi, nous pouvons déduire de ces résultats la présence d'interaction entre ZnPc et l'ozone, induisant une augmentation de la masse du film.



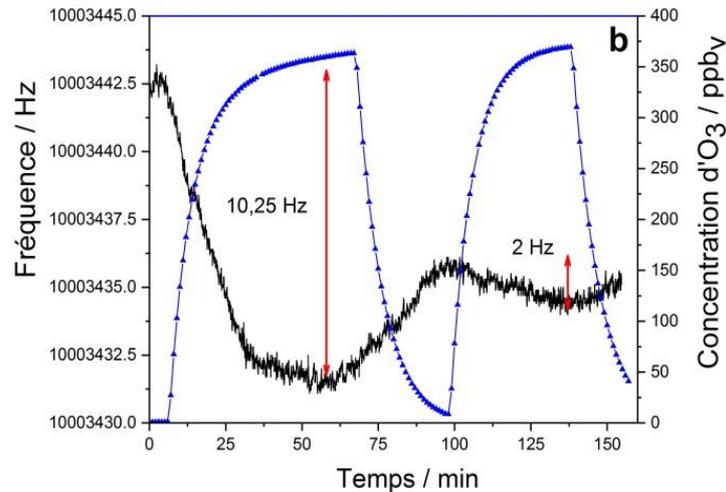


Figure 15 : (a) Fréquence d'un quartz nu et (b) variation de la fréquence d'un film de ZnPc de 8 μg , exposé à 350 ppbv d'ozone pour deux cycles consécutifs.

L'influence de la masse déposée sur la réponse du ZnPc à l'ozone est évaluée avec une MBQ revêtue d'une masse de 20 μg de ZnPc, exposée pendant à 350 ppbv. La variation de fréquence résultante est de 35 Hz (Figure 16), 3,5 fois supérieure à celle obtenue avec une masse de 8 μg de ZnPc. Par conséquent, l'amplitude du signal observé dépend de la masse de ZnPc déposée.

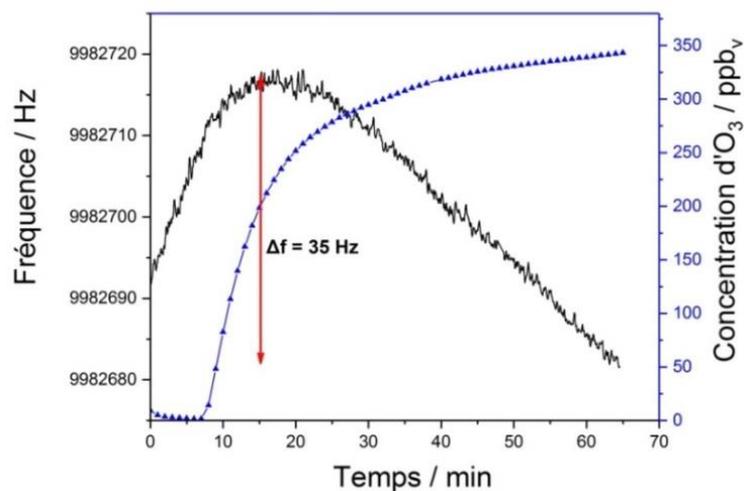


Figure 16 : Variation de la fréquence d'un film de ZnPc de 20 μg , exposé à 350 ppbv d'ozone.

La répétabilité de la réponse est testée avec un dépôt de 20 μg de ZnPc exposé pendant 4h à 400 ppbv d'ozone pendant deux cycles consécutifs séparés par un balayage à l'air sec toute la

nuit. La Figure 17 illustre le signal obtenu pendant cet essai. Notons que pour cause d'espace mémoire limité de la MBQ, la réponse correspondante à la durée d'exposition à l'air sec pendant la nuit ne figure pas dans le graphique présenté.

Lors du premier cycle d'exposition, la ZnPc montre une variation de fréquence de 73 Hz pour 4h d'exposition. Cette réponse est six fois plus élevée que celle obtenue lors de la deuxième exposition (12 Hz). Ainsi, la détection de l'ozone par ZnPc observée ici est lente et limitée en répétabilité alors que la concentration est élevée (400 ppb_v). Nous avons pour objectif de détecter des concentrations basses, de l'ordre de 10 ppb_v, ce qui paraît non réalisable ici.

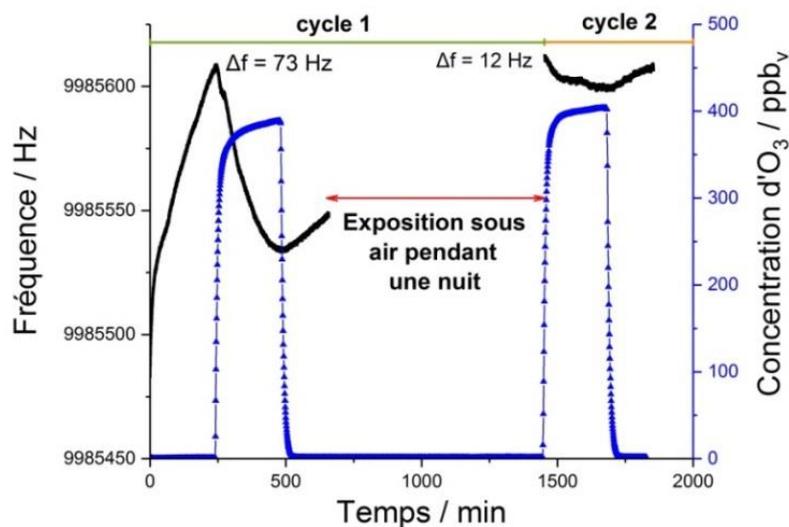


Figure 17 : Variation de la fréquence d'un film de ZnPc de 20 µg, exposé à 400 ppb_v d'ozone pendant 4h, pour deux cycles consécutifs.

Les résultats obtenus ne sont pas encourageants pour tester ce matériau à des faibles concentrations d'ozone de 50 et 10 ppb_v. Pour suivre les tests ZnPc, il faudra soit améliorer la sensibilité de ce matériau en modifiant la nature du film de ZnPc ou par dopage, etc., soit tester un autre système de transduction, pouvant être davantage compatible avec ce matériau, notamment la détection optique.

Les travaux de recherche menés par Krichevsky et *al.*[90] ont démontré qu'un film mince de ZnPc déposé sur un substrat de verre est potentiellement sensible aux faibles concentrations de dioxyde d'azote, utilisé en tant qu'interfèrent gazeux majeur, en utilisant la spectroscopie UV-Visible comme système de détection.

Pour toutes ces raisons, nous avons décidé de tester un autre matériau pour détecter les faibles concentrations d'ozone, avec une sélectivité élevée en présence d'autres polluants gazeux.

2.3.2. Polymères intrinsèquement conducteurs

Les polymères intrinsèquement conducteurs (PIC) sont des matériaux semi-conducteurs organiques poreux. Ils ont attiré une attention considérable en raison de leurs propriétés optiques, électrochimiques et conductrices remarquables [94]. Les PIC trouvent de nombreuses applications dans des domaines avancés tels que l'électronique, l'optique et les capteurs [95–100]. Les structures de quelques PIC sont illustrées par la Figure 18.

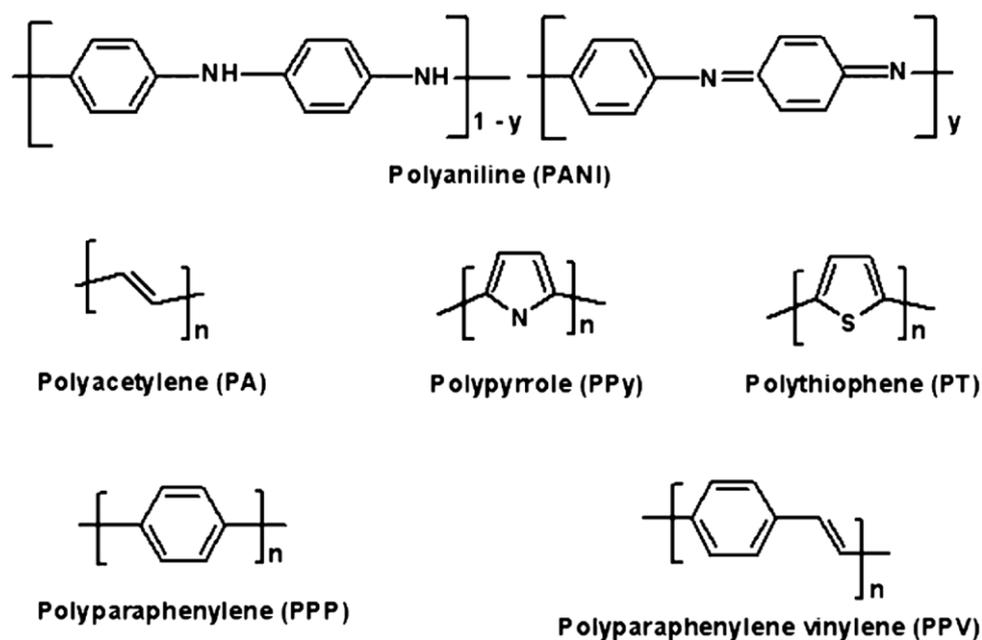


Figure 18 : Structure de certains polymères intrinsèquement conducteurs [101].

Parmi les PIC disponibles, la polyaniline (PANI) se révèle être la plus prometteuse, en raison de sa facilité de synthèse, de son coût modéré en monomères, de sa bonne stabilité thermique, de sa conductivité électrique élevée et de ses propriétés facilement contrôlables. La polyaniline reste distincte des autres polymères par ses caractéristiques structurales uniques et ses propriétés rédox, liées au degré de dopage et de protonation. Cependant, le principal problème lié à l'utilisation efficace de tous les PIC, y compris la polyaniline, est inhérent à leur faible niveau de conductivité par rapport au métal, à leur infusibilité et à leur faible solubilité dans tous les solvants disponibles. Cependant, la solubilité de certains PIC peut être améliorée en ajoutant un dopant approprié ou en modifiant le monomère de départ [102].

En raison de l'ensemble des propriétés remarquables de la polyaniline et de ces applications croissantes dans le domaine des capteurs, telles que la détection de l'ammoniac [103], des arômes artificielles [98], des plastifiants [97], des vapeurs d'alcools [104], des radicaux libres en solution [105], nous avons trouvé très intéressant d'évaluer sa réactivité à l'ozone.

L'ozonation de la polyaniline en solution aqueuse a été étudiée par *Catalado* [106], montrant la formation de cations radicalaires ou de polarons dans la chaîne polymère. L'action de l'ozone sur des dépôts solides de polyaniline n'a jamais été rapportée dans des recherches précédentes. Nous évaluons dans cette partie la sensibilité de la polyaniline déposée sur le cristal piézoélectrique de la MBQ, envers l'ozone en phase gazeuse.

2.3.2.1. Structure et propriétés de la PANI

La polyaniline existe sous trois états d'oxydation bien définis : la leucoéméraldine, l'éméraldine et la pernigraniline (Figure 19), qui diffèrent par leurs propriétés chimiques et physiques.

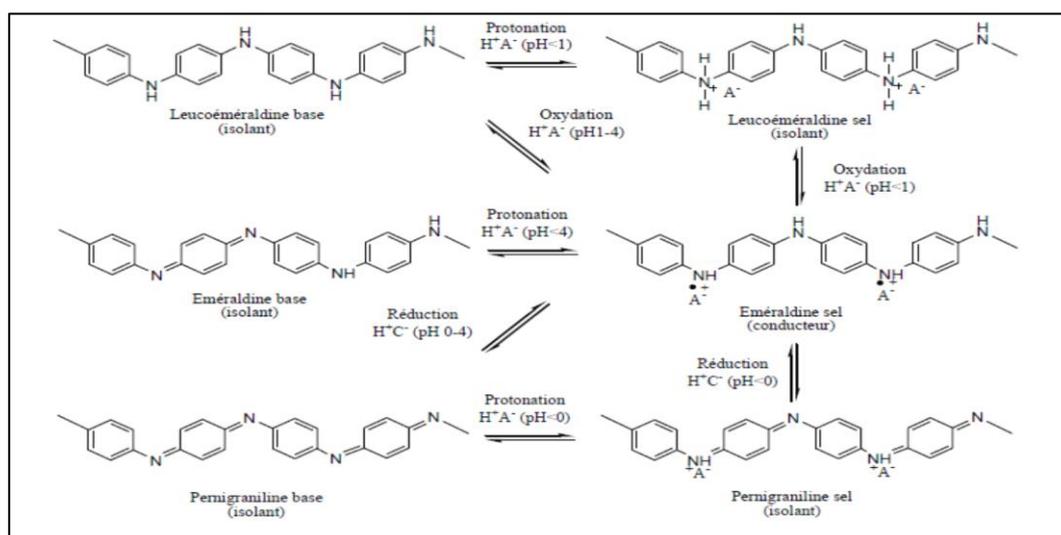


Figure 19 : Schéma de conversion entre les différentes formes de polyaniline [107].

La polymérisation de l'aniline en milieu aqueux acide, conduit au sel d'éméraldine (ES), la forme conductrice de la PANI. L'ES peut être converti en éméraldine base (EB) correspondante par traitement avec une solution alcaline. La leucoéméraldine (LEB) et la pernigraniline (PB) sont respectivement réduites (tous les atomes d'azote sont des amines) et complètement oxydées (tous les atomes d'azote sont des imines). L'éméraldine (ES) conductrice peut être obtenue par oxydation chimique ou électrochimique classique. Après

une oxydation plus poussée, il se produit un deuxième processus d'oxydo-réduction conduisant à un nouveau matériau isolant, la pernigraniline [102].

2.3.2.2. Synthèse chimique de la PANI et évaluation sous ozone

Récemment, les revêtements de polyaniline à la surface de la MBQ ont été mis au point par Ayad *et al.* [108] pour la détermination de l'acide phosphorique, la mesure du pH [109] et la détection des alcools primaires [43].

Nous avons déposés des films de polyaniline sur le cristal de la MBQ en utilisant la technique de dépôt par spin-coating, et en appliquant le protocole de polymérisation décrit par Ayad *et al.* [110].

- Protocole de préparation de la PANI

La polyaniline est synthétisée à partir d'aniline, préalablement purifiée par double distillation sous pression réduite de 20-26 mbar et à une température de 98 °C, en utilisant un évaporateur rotatif (BüchiTM-B-491). La synthèse de la PANI est basée sur l'oxydation de chlorhydrate d'aniline (0,08 M), en utilisant du persulfate d'ammonium (0,1 M) (APS) en tant qu'agent oxydant (Figure 20).

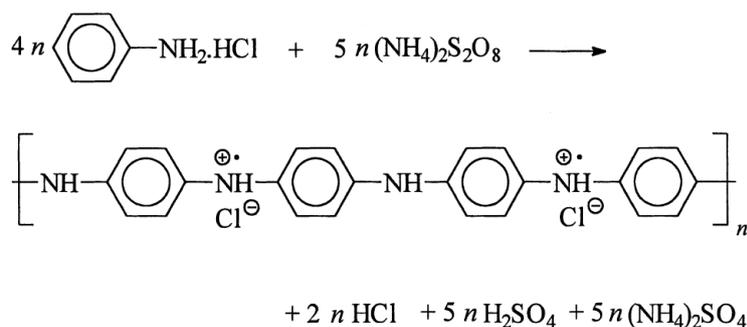


Figure 20 : Réaction d'oxydation du chlorhydrate d'aniline avec du persulfate d'ammonium [111].

L'aniline purifiée et l'APS sont dissouts chacun dans 50 mL d'acide chlorhydrique (0,1 M). Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, le chlorhydrate d'aniline est ajouté à la solution d'APS. La solution finale est agitée brièvement et laissée au repos pendant 3 heures à 0 °C. Le rapport molaire APS/aniline est de 1,25. Ce rapport molaire est recommandé afin de

minimiser la présence d'aniline résiduelle [112]. Le précipité de PANI-ES formé a été recueilli sur un filtre, lavé successivement avec trois fractions de 100 mL d'HCl (0,1 M) puis de l'acétone, suivi d'un séchage à température ambiante de la poudre verte foncée obtenue.

L'élaboration de la PANI-EB est réalisée par un processus de dédopage, en mélangeant la PANI-ES avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (1M), pendant 3 heures, sous agitation à température ambiante. La solution est ensuite laissée 1 heure au repos, suivi d'une filtration. Le précipité recueilli est lavé avec 25 mL de NaOH (1M), de l'eau distillée et de l'acétone. Enfin, une poudre de couleur rouille est récupérée et séchée à 55 °C pendant 24 heures.

- Dépôts de films de PANI-EB

Le cristal piézoélectrique de la MBQ est revêtu par des films de PANI-EB, en utilisant le spin-coating comme technique de dépôt. L'appareil utilisé est un spin-coater CEE-200, Brewer Science (Figure 21).

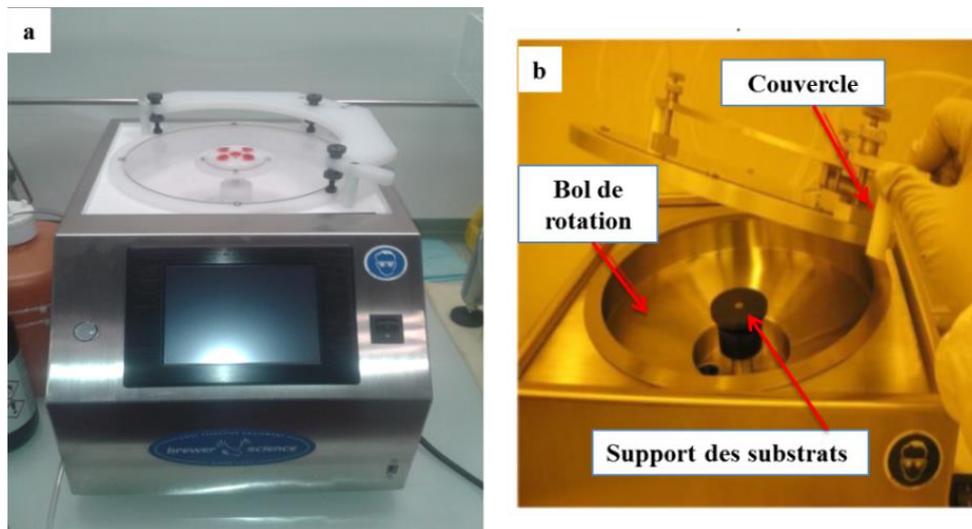


Figure 21 : (a) et (b) Photographies de l'appareil de spin-coating ayant servi pour déposer les revêtements de PANI sur la MBQ.

Les MBQ revêtues par des films de PANI-EB sont préparées en déposant 25 μL d'une solution de PANI-EB sur un cristal piézoélectrique nu, fixé sur le support de l'appareil. La solution de dépôt est préparée en dissolvant 3 mg de PANI-EB dans 0,5 mL de N, N diméthylformamide (DMF), pendant 5 minutes dans un bain à ultrasons. La solution est ajoutée avant le démarrage du processus de rotation, réalisé à température ambiante et

appliqué en deux phases, la première à une vitesse de rotation de 200 tr.min^{-1} pendant 30 secondes, suivie d'une deuxième phase à 300 tr.min^{-1} pendant 30 secondes.

La masse de PANI-EB déposée sur les MBQ est calculée d'après l'équation de Sauerbrey, en prenant la fréquence mesurée d'un cristal nu comme fréquence initiale (f_0). Nous remarquons que la masse de PANI-EB résultante dépend de l'activation de la surface du cristal : un film de $15 \mu\text{g}$ est obtenu avec un cristal nettoyé à l'eau distillée, alors qu'un dépôt de $19 \mu\text{g}$ est réalisé sur un cristal prétraité avec une solution de Piranha (mélange d' H_2SO_4 et H_2O_2 (30%), avec $V/V = 3/1$). Le dépôt de PANI-EB n'est pas homogène dans les deux cas, comme illustré dans la Figure 22. Ceci est dû principalement à la difficulté de dissoudre la PANI dans des solvants organiques classiques.



Figure 22 : Photographie du film de PANI-EB déposé par spin-coating sur un cristal piézoélectrique activé par une solution de Piranha.

- Tests d'exposition à l'ozone

La réponse à l'ozone de PANI-EB déposé sur un cristal activé est évaluée. Le film est balayé pendant 12 minutes par de l'air à 2% d'HR, suivi d'une exposition à 340 ppb_v d'ozone pendant 60 minutes. Le signal résultant, illustré dans la Figure 23, montre une augmentation de la fréquence mesurée sous air sec et sous ozone. Ainsi, la PANI-EB ne montre aucune sensibilité à 340 ppb_v d'ozone.

Nous avons appliqué le même protocole de dépôt que celui décrit dans le paragraphe précédent, mais en substituant le DMF par du méthanol ou de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), afin de favoriser la dissolution de PANI-EB et d'obtenir des dépôts homogènes. Les films préparés avec ces deux solvants montrent une faible adhérence à la surface du cristal.

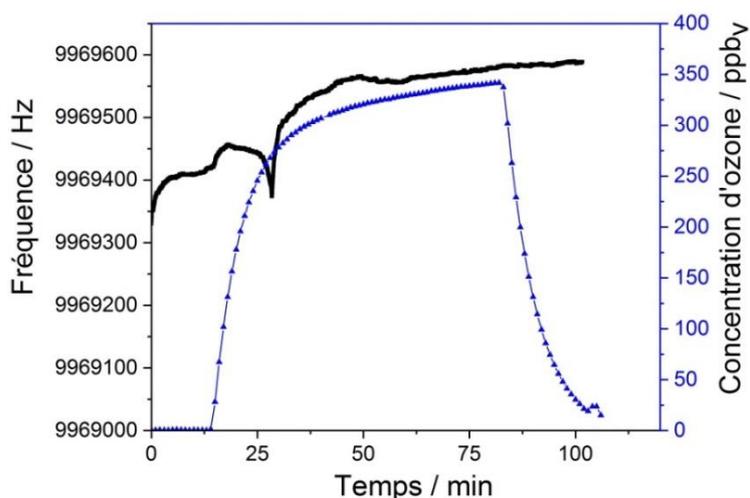


Figure 23 : Variation de la fréquence d'un quartz revêtu d'un film de PANI-EB de 19 μg et exposé pendant 1h à 340 ppbv d'ozone.

L'adhésion des films de polyaniline peut être améliorée en la mélangeant avec un autre polymère tel que le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) utilisé par Yadav *et al.* [113] de manière à former des films minces composites. Ainsi, une solution PANI-EB-PMMA est préparée en faisant dissoudre 9 mg de PMMA et 13,5 mg de PANI-EB dans 4 mL de DMF. Nous déposons ensuite un volume de 100 μL de cette solution sur chacune des deux faces du cristal piézoélectrique, précédemment activé par une solution de Piranha. Le dépôt est réalisé en deux phases, la première à une vitesse de rotation de 200 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 30 secondes, suivi d'une deuxième phase à 300 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 30 secondes. La vérification du séchage du film est nécessaire avant de procéder au dépôt sur la deuxième face. Cela est effectué par la mesure de la stabilité de la fréquence mesurée après le 1^{er} dépôt.

Le film de PANI-EB-PMMA déposé est d'aspect homogène, de couleur bleu foncé et montre une adhésion forte sur le cristal (Figure 24). La masse totale déposée est de 30 μg (15 μg par face). Ce dépôt est ensuite exposé à 350 ppbv d'ozone généré dans de l'air à 2% d'HR, pendant 45 minutes. La réponse du film, illustrée dans la Figure 25, montre une instabilité du signal sous air, une diminution de fréquence de 20 Hz après 26 minutes d'exposition à l'ozone et une stabilité de la réponse pendant les 20 minutes restant de l'exposition. Ainsi, la sensibilité de PANI-EB-PMMA est limitée suite à la saturation rapide de la réponse sous 350 ppbv d'ozone. Par conséquent, l'amélioration de la réponse à l'ozone exige d'apporter des modifications au niveau de la nature du dépôt ou de varier la technique de dépôt afin d'optimiser les propriétés des films élaborés.

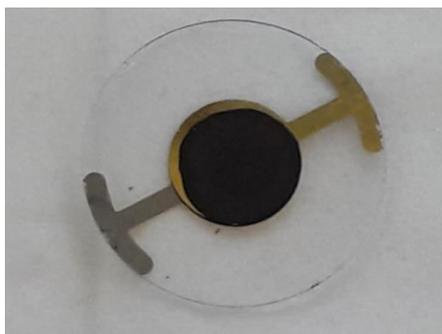


Figure 24 : Photographie du film de PANI-EB-PMMA déposé par spin-coating sur un cristal piézoélectrique activé par une solution de Piranha.

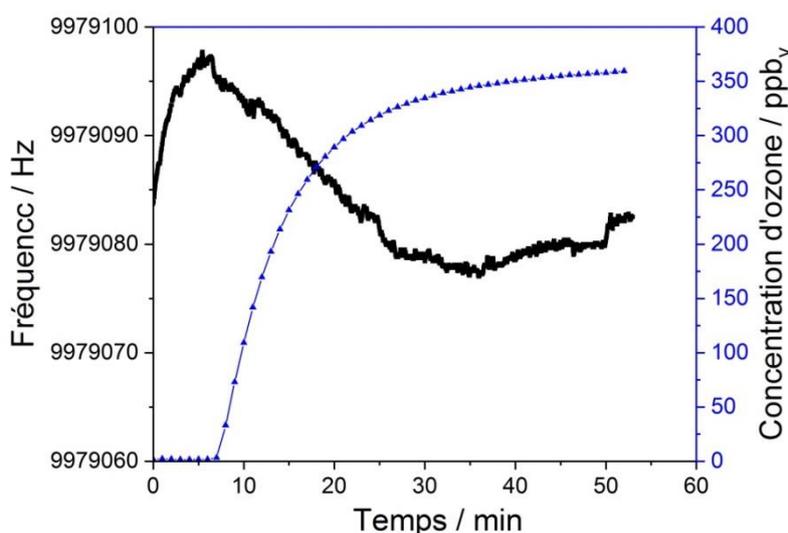


Figure 25 : Variation de la fréquence d'un film de PANI-EB de 30 μg , déposé sur le cristal de la MBQ et exposé pendant 45 minutes à 350 ppbv d'ozone.

Nous avons décidé de changer de voie de synthèse de la PANI et d'essayer d'élaborer des films minces par l'oxydation de l'aniline en utilisant la voie électrochimique telle que décrite dans le paragraphe suivant.

2.3.2.3. Synthèse électrochimique de la PANI et évaluation sous ozone

Le procédé de polymérisation électrochimique présente un intérêt par rapport à la polymérisation chimique. Les réactions électrochimiques fournissent un meilleur procédé de polymérisation avec un contrôle précis des différentes étapes. Elles sont souvent plus propres et le film de PANI obtenu devrait être relativement plus pur. De plus, l'utilisation limitée de

réactifs chimiques réduit à son strict minimum le problème de la pollution [101]. Pour toutes ces raisons, nous avons modifié la voie de synthèse de la polyaniline.

La polymérisation de l'aniline est généralement réalisée selon trois modes électrochimiques :

- Mode galvanostatique : un courant constant.
- Mode potentiostatique : un potentiel constant.
- Voltamétrie cyclique : balayage continu de potentiel.

La première méthode consiste en l'application d'un niveau de courant spécifié pour former un film de PANI à la surface d'une électrode en platine. La deuxième méthode produit une poudre de polymère qui adhère faiblement à l'électrode. Enfin, l'électro-oxydation de l'aniline par balayage de potentiel entre des potentiels déterminés produit un film polymère homogène qui adhère bien à la surface de l'électrode et qui peut être réduit ou oxydé [114]. Cette dernière voie est adoptée dans nos essais de dépôt des films minces de polyaniline à la surface de l'électrode en or du cristal de la MBQ.

- Préparation des MBQ revêtus de polyaniline

La polymérisation électrochimique de la polyaniline a été réalisée à température ambiante dans un système à trois électrodes comportant une tige de Pt comme contre-électrode, une pseudo-référence constitué d'un fil d'Argent et la surface en or du cristal piézoélectrique comme électrode de travail, connectée à l'aide d'un fil en cuivre. L'électrolyte est constitué d'une solution d'aniline préparée dans 5 mL d' H_2SO_4 (0,5 M). Les concentrations des solutions d'aniline préparées sont 0,025 ; 0,5 et 0,1M. Un volume précis est déposé au centre de l'électrode en or du cristal, qui est fixé à la boîte de la MBQ et relié aux systèmes d'électrodes (Figure 26). Le potentiostat utilisé est de modèle VSP-300 (BioLogic). Un balayage de potentiel compris entre -0,45 V et 0,5 V est appliqué, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s, tout en variant le nombre de cycles de balayage selon les essais réalisés, résumés dans le Tableau 7.

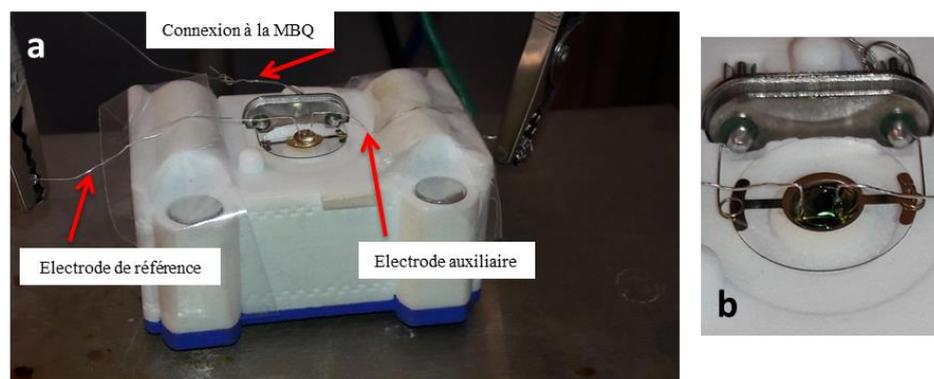


Figure 26 : Photographies du (a) cristal piézoélectrique sur lequel est déposée une goutte d'électrolyte, relié au système d'électrodes avant le démarrage de l'oxydation d'aniline. (b) Variation de la couleur de la solution déposée sur le cristal au cours de la polymérisation.

Tableau 7 : Récapitulatif des conditions de dépôts de PANI réalisés par voltamétrie cyclique.

Concentration d'aniline (mol.L ⁻¹)	Volume déposé (μL)	Nombre de cycles	Masse déposée (μg)
0,1	45	25	dépôt dense (MBQ saturé)
0,05	15	8	6
0,025	45	25	dépôt dense (MBQ saturé)

Nous remarquons qu'un film dense de PANI est obtenu, en déposant un volume de 45 μL d'aniline à 0,1 M ou 0,025 M (Figure 27 a et b), et en appliquant 25 cycles de balayage. La variation de fréquence mesurée par la MBQ est positive, indiquant une surcharge de la balance par la masse déposée. Un troisième essai indépendant des tests précédents est réalisé, en utilisant une solution d'aniline de concentration 0,05 M, en diminuant également le volume déposé à 15 μL et le nombre de cycle de balayage à 8 cycles. Un film mince de 6 μg est obtenu (Figure 27 c) dans ces conditions.

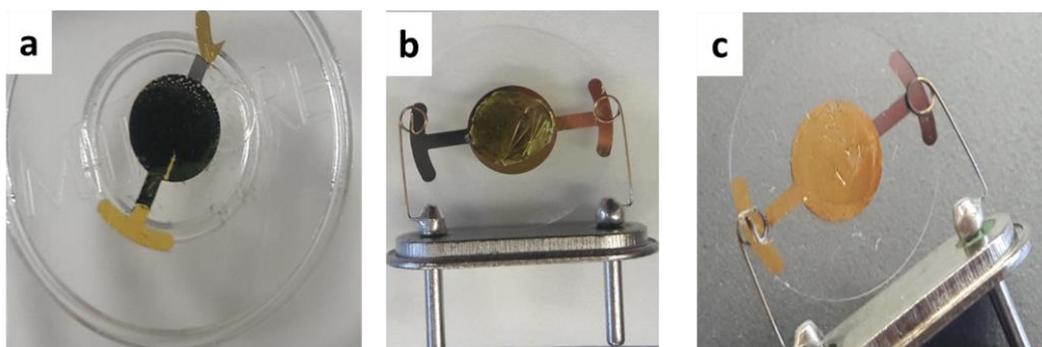
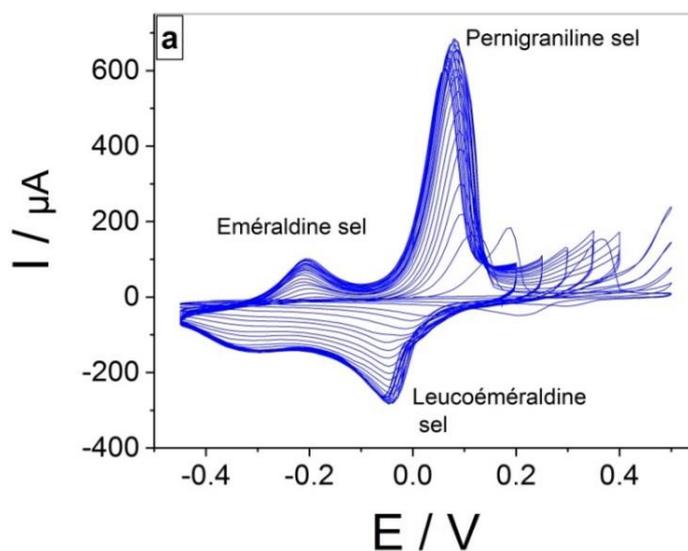


Figure 27 : Photographies des films élaborés en appliquant 25 cycles de balayage avec 45 μL d'une solution d'aniline de concentration (a) 0,1 M et (b) 0,025 M, et (c) 8 cycles de balayage avec 15 μL d'une solution d'aniline de concentration 0,05 M.

La Figure 28 montre les courbes voltampérométriques obtenues lors des revêtements de polyaniline. Pendant le balayage du potentiel entre -0,45 V et 0,5 V, des pics apparaissent suite à la formation de leucoéméraldine sel et de pernigraniline sel, formés respectivement suite à la réduction et à l'oxydation de l'émeraldine sel.



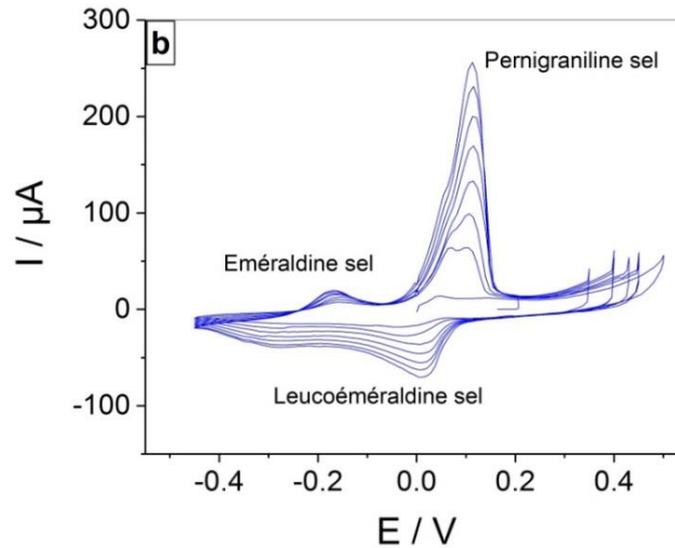


Figure 28 : Voltampérogrammes des films de PANI obtenus par (a) 25 cycles de balayage avec 45 μL d'aniline (0,1 M) et (b) 8 cycles de balayage avec 15 μL d'aniline (0,05 M).

- Test d'exposition à l'ozone

La détection de l'ozone est évaluée avec le revêtement mince de 6 μg de polyaniline déposé sur la MBQ. Le dépôt est exposé à 360 ppb_v d'ozone sous air sec à 2% d'HR, pendant 2 heures pour deux cycles consécutifs. La réponse résultante est illustrée dans la Figure 29.

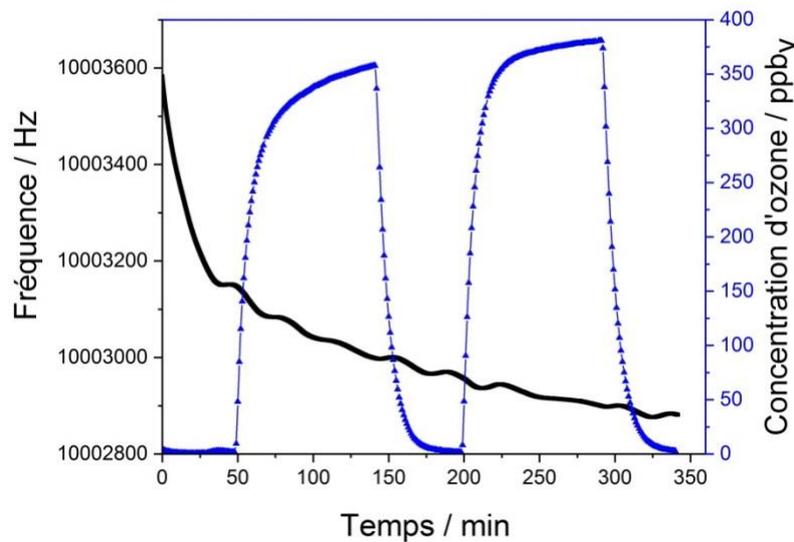


Figure 29 : Variation de la fréquence d'un film de 6 μg de polyaniline, déposé par voltamétrie cyclique sur le cristal de la MBQ et exposé à 360 ppb_v d'ozone pour 2 cycles consécutifs de 2h.

La microbalance montre une diminution continue de la fréquence à la fois sous air et sous 360 ppb_v d'ozone. Le problème majeur de ce type de dépôt est son instabilité à l'air même non humidifié. Par conséquent, nous nous sommes orientés vers la recherche d'un matériau plus stable. Les essais de dépôts ou d'exposition réalisés avec la polyaniline sont arrêtés à ce stade.

2.4. Vers des capteurs d'ozone optiques à base de SiO₂-bleu de méthylène

L'exigence d'avoir un capteur d'ozone à la fois sensible et sélectif nous conduit à remplacer le système gravimétrique testé par un autre plus précis, permettant de détecter sélectivement toute modification de la structure du matériau sensible en présence d'ozone ou d'autres polluants interférents. Par conséquent, un système de détection spectrophotométrique UV-visible est une voie plus adéquate pour suivre en temps réel l'oxydation du colorant par l'ozone. De plus, l'interaction des molécules d'ozone avec le matériau d'intérêt est limitée en absence de porosité au niveau du support utilisé, ce qui rend nécessaire d'utiliser un support poreux augmentant l'accessibilité des molécules d'ozone, assurant un transfert de masse plus rapide et favorisant ainsi l'oxydation du colorant en présence d'ozone. Par conséquent, le bleu de méthylène est adsorbé sur des films minces de silice mésoporeuse, utilisé en tant que support poreux.

2.4.1. Définition et utilisations du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, ou chlorure de méthylthioninium est un colorant cationique de formule brute C₁₆H₁₈ClN₃S, découvert par Heinrich Caro en 1876 [115]. Ce colorant appartient à la famille de phénothiazine, dont la structure moléculaire est illustrée dans la Figure 30. Il présente deux bandes d'absorption majeures à 293 (π-π*) et 665 nm (n- π*) en solution aqueuse diluée. De plus, l'agrégation du bleu de méthylène influe significativement sur ses propriétés optiques, induisant l'apparition d'autres bandes d'absorption à 697 et 575 nm, correspondantes à la formation d'un dimère ou trimère respectivement [116]. Ce colorant possède une masse molaire de 319.85 g.mol⁻¹ et un coefficient d'absorption molaire de 5,6×10⁴ L.mol⁻¹.cm⁻¹ dans l'eau à 665 nm.

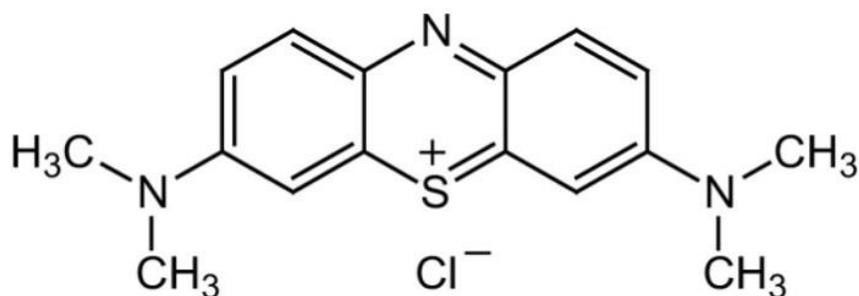


Figure 30 : Structure moléculaire de bleu de méthylène [117].

Le bleu de méthylène est un colorant non-toxique, de faible coût et largement utilisé comme indicateur d'oxydo-réduction dans différents domaines tels que la chimie (indicateur coloré rédox), la médecine (réduction des méthémoglobines). Il a été également utilisé dans les biocapteurs [118] et les capteurs chimiques, notamment pour la détection de l'humidité [119–121] et du peroxyde d'hydrogène [122].

2.4.2. Application du bleu de méthylène pour la détection de l'ozone

Compte-tenu de son pouvoir oxydant puissant, l'ozone servait dans le traitement des effluents industriels contenant des colorants et des pigments provenant principalement des industries des textiles surtout le bleu de méthylène. Des études ont été menées pour améliorer l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse par une ozonation en continu [123]. D'autres recherches ont montré que la dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse est plus performante par ozonation catalytique, en combinant l'utilisation d'ozone et des catalyseurs tels que TiO_2/AC (activated carbon) à celle de l'ozonation conventionnelle [117]. Ces résultats nous permettent de conclure que le bleu de méthylène s'oxyde facilement par l'ozone en solution aqueuse. Cependant l'ozonation en phase gaz de ce colorant adsorbé sur un support solide n'a jamais été rapportée dans des travaux de recherches antérieures. Il sera donc intéressant de développer un capteur d'ozone à base de ce colorant.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons résumé les principaux résultats obtenus avec la phtalocyanine et la polyaniline, testés dans nos essais préliminaires, comme matériaux sensibles à l'ozone. Ces matériaux sont déposés sur un cristal piézoélectrique de la MBQ par diverses techniques de dépôts, également décrites dans ce chapitre. Les essais d'exposition à l'ozone sont réalisés

dans un dispositif de génération d'atmosphères optimisé. L'évaluation de ces matériaux à une concentration élevée d'ozone montre des résultats ne permettant pas de les adopter comme matériau stable sous air et sensible aux faibles concentrations d'ozone. L'orientation des travaux vers le bleu de méthylène est donc une voie prometteuse pour élaborer un capteur optique d'ozone.

Chapitre 3 :
Développement et mise en place
d'un banc d'essai pour
l'évaluation des performances du
matériau élaboré

Ce chapitre est consacré à la description du dispositif de génération d'atmosphères, ayant servi aux différents tests d'évaluation des performances du capteur développé. Ce dispositif appelé également "banc d'essai" comporte deux circuits fluidique et optique, reliés par une cellule d'exposition dans laquelle est inséré le matériau à tester. La mise au point et le fonctionnement des différents composants des deux circuits sont détaillés dans ce chapitre.

3.1. Description générale du banc d'essai

L'évaluation des performances des films siliciques imprégnés par le bleu de méthylène a été réalisée dans un banc d'essai où les différents paramètres tels que la température, l'humidité, le débit de prélèvement, la concentration d'ozone et d'autres polluants gazeux sont contrôlés. Les différents composants de ce banc ont également été sélectionnés pour être, par la suite, compatibles avec la miniaturisation du capteur.

Un schéma représentatif du banc d'essai utilisé est présenté en Figure 31. Le circuit fluidique consiste à acheminer un flux gazeux préparé dans des cellules en verre vers le matériau à tester, placé dans une cellule d'exposition. Ce flux d'air contient de l'ozone généré à une concentration donnée connue par un générateur Thermo49i, il est ensuite dilué dans de l'air sec ou humide en fonction des besoins, dont les débits sont contrôlés à l'aide de deux débitmètres massiques. Le générateur d'ozone est équipé d'un analyseur permettant de mesurer en ligne la concentration d'ozone après dilution et envoyée dans la cellule d'exposition. La température et l'humidité relative sont mesurées en continu à l'aide d'un thermo-hygromètre.

La plaque supportant le film silicique imprégné par le bleu de méthylène est insérée dans une cellule d'exposition, qui constitue l'élément commun des deux circuits. Un flux continu du mélange gazeux contrôlé est obtenu à l'aide d'une pompe de prélèvement à débit variable.

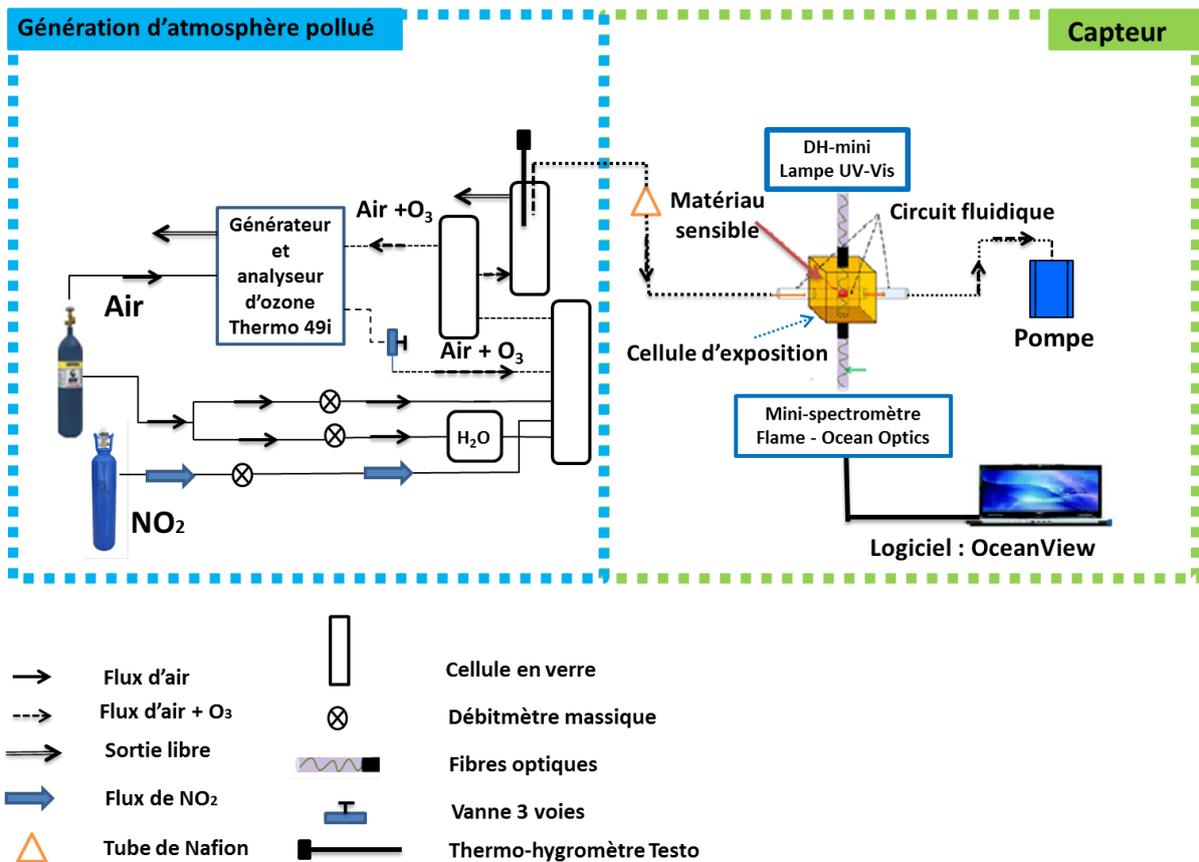


Figure 31 : Schéma représentatif du banc d'essai utilisé.

La ligne optique est composée d'une source de lumière et d'un spectromètre reliés à la cellule d'exposition par des fibres optiques. Le film est irradié par la lumière visible émise par la source. Un spectromètre UV-visible assure la mesure en temps réel de la variation d'absorbance du matériau. Le logiciel "OceanView" permet soit l'enregistrement de spectres d'absorption facilement exploitables, soit l'enregistrement en temps réel de la variation d'absorbance à une longueur d'onde spécifique tout au long de l'essai.

Les composants supplémentaires ont été ajoutés à ce banc selon les besoins expérimentaux. La génération d'autres polluants gazeux tels que le dioxyde d'azote a nécessité la mise en place d'une bouteille de dioxyde d'azote de concentration connue et d'un troisième débitmètre massique. Un dispositif sécheur d'air, composé d'un tube de Nafion® a également été installé avant la cellule d'exposition. Ce banc expérimental est placé sous une hotte aspirante pour évacuer les flux des différentes sorties libres et éviter l'exposition de l'opérateur à l'ozone et aux autres polluants gazeux éventuellement générés.

3.2. Cellule d'exposition du capteur

La cellule d'exposition a été dimensionnée et utilisée dans un projet de recherche antérieur, pour la détection spectrophotométrique sur des matériaux adsorbants en temps réel d'hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'air des lieux de travail [124].

La cellule présentée en Figure 32 est composée de deux blocs en laiton. Une fente de 1 mm d'épaisseur est réalisée dans le bloc inférieur afin d'y insérer la plaque sensible. L'étanchéité de la cellule est assurée par un joint placé entre les deux blocs.

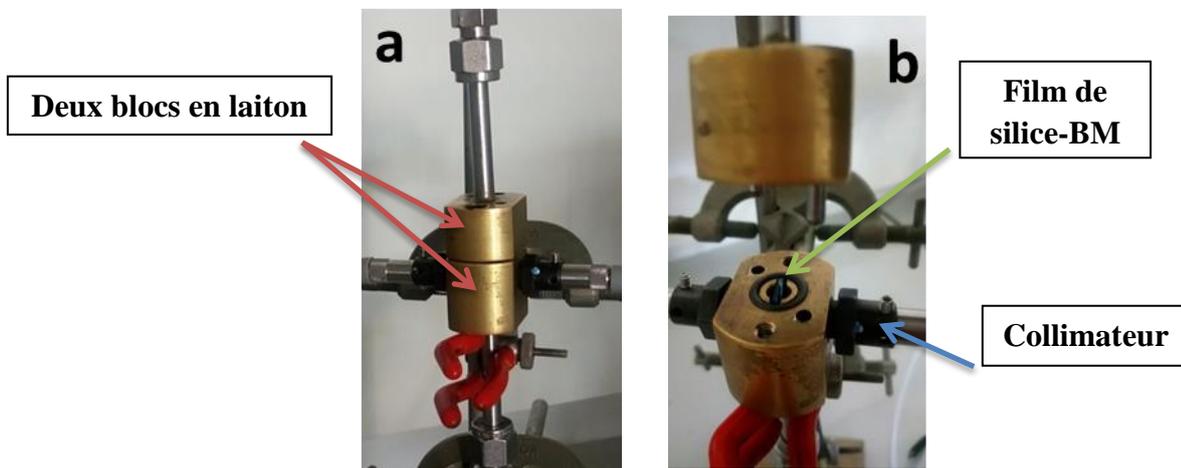


Figure 32 : Photographies de (a) la cellule d'exposition composée de deux blocs en laiton, (b) d'une plaque de quartz recouverte d'un film de silice-BM insérée dans la fente de la cellule.

3.3. Circuit fluidique

3.3.1. Générateur d'ozone : principe de fonctionnement et calibration

L'ozone est généré à des concentrations connues à l'aide d'un dispositif Thermo Fisher Scientific 49i, qui fonctionne à la fois en tant que générateur et analyseur d'ozone. Le générateur est alimenté par de l'air (Alphagaz 1, Air Liquide) et convertit l'O₂ de l'air en ozone par irradiation UV.

Son fonctionnement en tant qu'analyseur repose sur le principe selon lequel les molécules d'ozone absorbent les rayons UV à une longueur d'onde de 254 nm. Le degré d'absorption de

Chapitre 3

Développement et mise en place d'un banc d'essai pour l'évaluation des performances du matériau élaboré

la lumière ultraviolette est directement lié à la concentration en ozone tel que le décrit la Loi de Beer-Lambert (équation (5)) :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-kIc} \quad (5)$$

Avec **k** = coefficient d'absorption molaire, 308 cm⁻¹ (à 0 °C et 1 atmosphère) ;

l = Chemin optique, 38 cm ;

C = concentration d'ozone en parties par million (ppm_v) ;

I = intensité de la lumière UV de l'échantillon avec ozone (échantillon de gaz) ;

I₀ = intensité de la lumière UV de l'échantillon sans ozone (gaz de référence).

Tableau 8 : Spécifications du générateur d'ozone Thermo Fisher Scientific 49i.

Gammes personnalisées (ppm _v)	0-0,05 à 200
Zéro bruit	0,25 ppb _v (temps moyen de 60 s)
Limite de détection inférieure (ppb_v)	0,5
Zéro dérivé	< 1 ppb _v /24 h < 2 ppb _v /7 jours
Temps de réponse (s)	20
Linéarité	± 1%
Débit d'échantillonnage (L.min⁻¹)	1-3
Température de fonctionnement (°C)	20-30
Dimensions (cm)	16,75 x 8,62 x 23
Poids (kg)	15,875
Alimentation	100 VAC à 50/60 Hz ; 115 VAC à 50/60 Hz 220-240 VAC à 50/60 Hz; 150 watts
Communication	RS232/485 et Ethernet

Les principales caractéristiques du générateur utilisé sont présentées dans le Tableau 8 ci-dessus. En outre, ce générateur compense automatiquement la température et la pression. L'étalonnage du générateur est réalisé en première étape pour valider la concentration d'ozone générée et envoyée dans le banc d'essai. Des concentrations de 5 à 2566 ppb_v d'ozone ont été générées en variant les pourcentages de génération entre 0 et 100% (Figure

Chapitre 3

Développement et mise en place d'un banc d'essai pour l'évaluation des performances du matériau élaboré

33). Notons qu'un pourcentage de 100% correspond à la quantité maximale de production d'ozone et qu'une valeur de 0% entraîne l'absence de production d'ozone. Le générateur peut fonctionner en mesurant en temps réel la concentration d'ozone générée dans l'appareil (analyse interne) ou en mesurant la concentration d'ozone envoyée dans le banc (analyse en ligne).

Le Tableau 9 présente les différentes concentrations générées lors de cet étalonnage et l'écart-relatif entre l'analyse interne et l'analyse en ligne, exprimé par l'équation (6) :

$$\text{Ecart-relatif (\%)} = \frac{C_{interne} - C_{en\ ligne}}{C_{interne}} \times 100 \quad (6)$$

Tableau 9 : Concentrations d'ozone générées lors de l'étalonnage du générateur.

Pourcentage de génération (%)	C(O ₃) (ppb _v)		Ecart relatif (%)
	Analyse interne	Analyse en ligne	
5	4,907	4,858	1,00
10	25,14	24,04	4,37
15	106,8	95,58	10,5
20	256,9	230,3	10,3
25	420,1	379,8	9,59
30	579,5	533,1	8,00
35	733,2	667,9	8,91
50	1175	1070	8,95
60	1460	1330	8,93
70	1737	1584	8,82
80	2020	1840	8,89
90	2295	2090	8,93
100	2566	2341	8,77

Chapitre 3

Développement et mise en place d'un banc d'essai pour l'évaluation des performances du matériau élaboré

Avec C_{interne} et $C_{\text{en ligne}}$ représentent les concentrations d'ozone mesurées en interne et en ligne respectivement. Ces valeurs illustrées dans la Figure 34 montrent que la gamme de pourcentages n'est pas linéaire qu'à partir de 15%. Il y a un écart de 10% environ entre la génération interne et en ligne. Ces mesures permettant de connaître la concentration d'ozone générée en fonction du pourcentage choisi et de vérifier qu'il n'y a pas de fuite dans le banc d'essai ou de diminution de la concentration d'ozone par réaction avec les différents matériaux du banc.

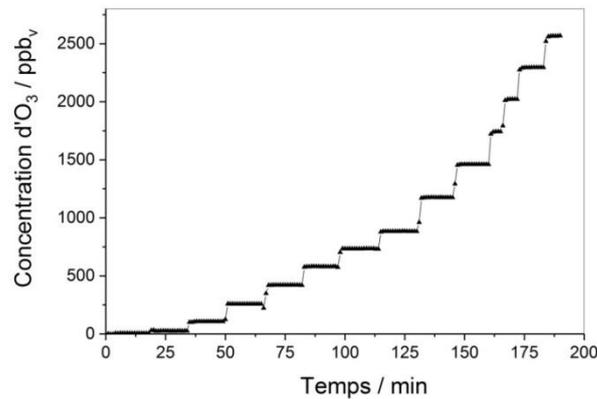


Figure 33 : Exemple de suivi en ligne de la concentration d'ozone générée entre 5 et 2566 ppb_v.

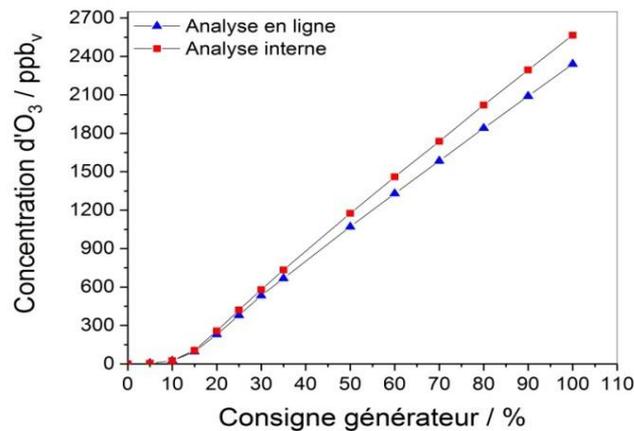


Figure 34 : Concentration d'ozone générée et mesurée dans le banc en fonction des pourcentages de génération.

3.3.2. Préparation des mélanges gazeux

Le mélange gazeux est préparé dans des cellules en verre de dilution et d'homogénéisation de 1,5 L. Ces cellules sont à double parois, permettant leur thermostatisation à l'aide d'un fluide caloporteur et d'un bain thermostatique.

L'ozone généré, ainsi que les autres polluants gazeux, sont envoyés vers une première cellule qui assure une dilution du mélange gazeux dans de l'air sec et/ou humide. De l'air à 100% d'HR est généré en faisant passer de l'air sec à un débit défini dans un barboteur d'eau, puis acheminé vers la cellule de mélange. Le degré d'humidité dans le mélange est contrôlé en envoyant en parallèle de l'air sec à un débit défini en fonction du taux d'humidité relative souhaité. Le mélange gazeux ainsi préparé circule dans une deuxième cellule en verre, dans laquelle l'analyseur d'ozone prélève avec un débit à $1,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ une fraction du mélange préparé de manière à assurer une mesure en continu de la concentration d'ozone. Le mélange circule enfin vers une troisième cellule, dans laquelle un thermo-hygromètre est inséré pour vérifier la température et l'humidité du flux. Les tuyaux qui assurent la connexion entre les différents composants du circuit fluidique sont en Téflon[®]. Les raccords et les vannes utilisés sont en acier inoxydable. Notons que dans le cas du balayage du film par de l'air propre, l'ozone généré en continu est envoyé sous la hotte en utilisant une vanne trois voies.

La vérification de l'étanchéité du circuit fluidique est faite, en comparant les débits d'air mesurés en entrée du circuit et en sortie de cellule. Les étalonnages des débitmètres massiques utilisés et la vérification de l'étanchéité du circuit fluidique sont détaillés dans l'Annexe 3.

3.3.3. Éléments de contrôles

3.3.3.1. Thermo-hygromètre

La mesure de la température et l'hygrométrie relative est réalisée à l'aide d'une sonde de la marque Testo[®] 435, dont les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 10. Cette sonde est insérée dans la dernière cellule balayée par le mélange gazeux préparé, permettant ainsi de suivre en temps réel la variation de la température et du taux d'humidité à l'aide du logiciel "Testo X35 Professional".

Tableau 10 : Spécifications du thermo-hygromètre Testo® 435.

Sonde Testo® 435	
	
Plages de mesure	-20...+70 °C 0... +100 %HR 0... +20 m.s ⁻¹
Précision	± 0,3 °C ± 2 % HR ± 0,03 m.s ⁻¹
Dimensions	220 x 74 x 46 mm
Poids	428 g

3.3.3.2. Pompe de prélèvement

Des pompes de prélèvement à faible débit, de modèle Gillian LFS-113 ou GilAir 3, utilisées en circuit ouvert et placées en sortie de la cellule en laiton, permettant l'exposition en continu du film au mélange gazeux préparé. Ces pompes sont des échantillonneurs d'air personnel compacts à faible débit variable entre 5 et 400 mL.min⁻¹ et constant à ± 5% du débit défini. De plus, une vérification du débit de prélèvement est réalisée à chaque essai à l'aide d'un système de calibration GO-CAL (décrit en Annexe 4).

3.4. Circuit optique

L'exposition à l'ozone des films préparés induit une variation d'absorbance dans le visible du matériau sensible. Par conséquent, le suivi en temps réel de la réponse du capteur est assuré par un circuit optique (Figure 35) composé principalement de deux collimateurs, d'une mini-lampe et d'un mini-spectromètre reliés à la cellule d'exposition par deux fibres optiques. Les caractéristiques de chacun de ces éléments sont détaillées dans les paragraphes suivants.

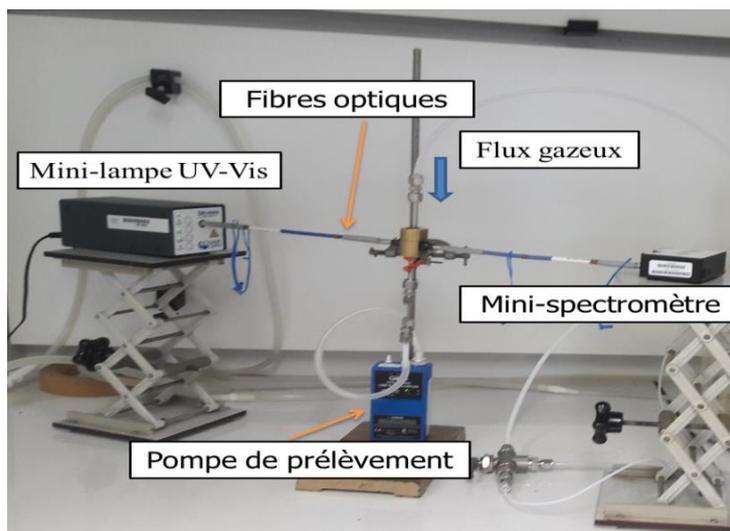


Figure 35 : Photographie du circuit optique du banc d'essai.

3.4.1. Source lumineuse

La mesure en ligne de la variation d'absorbance du matériau sensible exige une irradiation en continu, réalisée grâce à une source DH-mini, qui est adaptée à l'intégration dans des dispositifs miniaturisés. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Caractéristiques techniques de la source lumineuse DH-mini.

Spécifications	Valeurs
Gamme spectrale d'émission	200 - 2500 nm
Temps de préchauffage	6 min à 20 °C
Dimensions physiques	75 x 82 x 175 mm
Poids	0,5 kg
Consommation énergétique	12 W
Température de fonctionnement	5 – 35 °C
Humidité relative maximum	90 °C, sans condensation

Deux sources, l'une de deutérium et l'autre de tungstène, peuvent être activées et désactivées individuellement pour produire des radiations dans l'UV ou dans le visible. De plus, cette

lampe possède un obturateur interne et un connecteur permettant un contrôle à distance des différentes fonctions. L'intensité maximale émise par chacune des deux lampes est illustrée dans la Figure 36. L'émission maximale des deux sources est très proche, $50977 \text{ coups.s}^{-1}$ vers un maximum de $249,43 \text{ nm}$ pour la source deutérium, et $50774,5 \text{ coups.s}^{-1}$ vers un maximum de $648,67 \text{ nm}$ pour la source tungstène, pour un même temps d'échantillonnage. Le choix de la source d'irradiation utilisée dépend du matériau sensible sélectionné et de ses propriétés optiques évaluées pendant l'exposition à l'ozone.

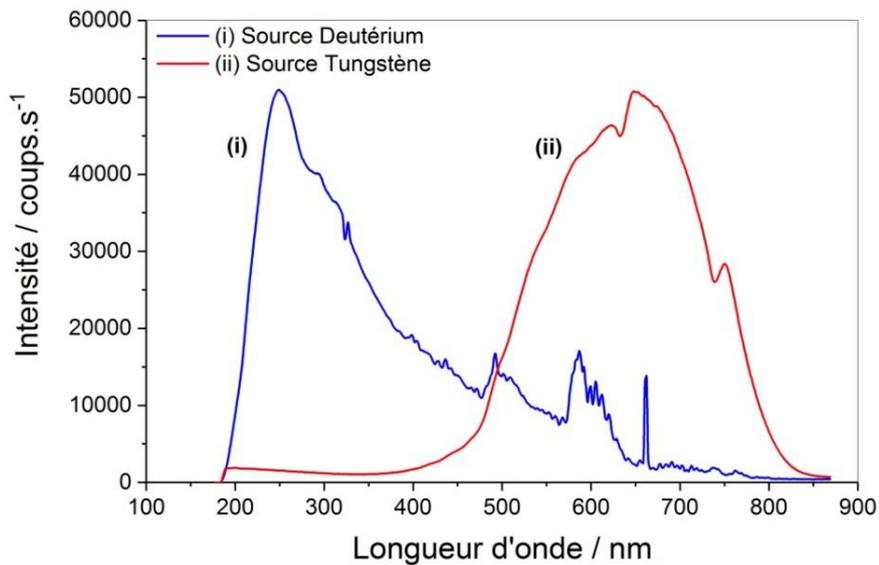


Figure 36 : Intensités maximales émises par les deux ampoules deutérium et tungstène du DH-mini.

3.4.2. Spectromètre UV-Vis

Le suivi en temps réel de la variation d'absorbance du matériau à tester est réalisé à l'aide d'un spectromètre de modèle FLAME-S. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 12.

Chapitre 3

Développement et mise en place d'un banc d'essai pour l'évaluation des performances du matériau élaboré

Tableau 12 : Caractéristiques techniques du mini-spectromètre FLAME-S.

Spécifications	
Modèle	FLAME-S-UV-VIS-ES
Température de fonctionnement	0 - 50 °C
Humidité relative maximum	0 - 90%, sans condensation
Détecteur	
Type	Sony ILX511B CCD
Pixels	2048 pixels
Caractéristiques spectrales	
Gamme spectrale	190-1100 nm
Bruit de lecture	50 counts RMS (Root Mean Square), 300 counts pic à pic
Rapport signal/Bruit (S/N)	250:1
Temps d'intégration	1 ms – 65 s
Linéarité (si corrigée)	>99,8%
Résolution	0,1-10 nm
Fréquence de balayage maximum	~400 Hz
Plage dynamique	1300:1 (acquisition simple)
Stabilité thermique	0,02 nm/°C, 0,06 pixels/°C
Caractéristiques mécaniques	
Modèle	Asymétrique croisé Czerny-Turner
Dimensions physiques	88,9 mm x 63,5 mm x 31,9 mm
Poids	265 g
Type du connecteur de la fibre optique	SMA 905 ou FC
Caractéristiques électriques	
Tension d'alimentation	4,75 - 5,25 V
Consommation	250 mA à +5 VDC
Temps de mise en marche	~2 s
Interface	Micro-USB
Obturbateur électronique	Non

3.4.3. Fibres optiques

La connexion de la cellule d'exposition à la source lumineuse d'une part, et au spectromètre d'autre part, est assurée par deux fibres optiques. Généralement, la fibre optique est constituée de trois parties, comme illustrée dans la Figure 37 : le cœur, dans lequel se propage la

Chapitre 3

Développement et mise en place d'un banc d'essai pour l'évaluation des performances du matériau élaboré

lumière ; une gaine qui l'entoure et une enveloppe qui assure la protection de l'ensemble de la fibre.

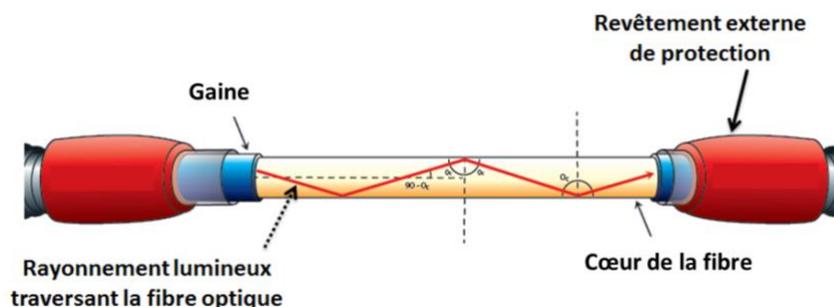


Figure 37 : illustration des différents composants d'une fibre optique.

Les fibres optiques sont conçues pour transmettre les rayonnements lumineux issus d'une source de lumière d'une extrémité à l'autre avec une perte d'énergie minimale. Leur principe de fonctionnement est basé sur le phénomène de réflexion totale : la lumière émise est totalement réfléchi à la surface de séparation entre le cœur et la gaine. L'intérêt d'utiliser des fibres optiques ayant le pouvoir de guider et de conserver la lumière issue de la source à l'intérieur de la fibre, est de minimiser la perte du signal. Les fibres optiques utilisées lors des différents essais sont du modèle QP600-025-SR (Ocean Optics). Leurs principales spécifications sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Caractéristiques des fibres optiques utilisées dans le circuit optique du banc.

Modèle	QP600-025-SR	Connecteurs	SMA 905
Type	Patch Cord	Diamètre du cœur	600 μm
Longueur	25 cm	Nature du gainage	monocouche en silicone (teneur en OH élevée)
Gamme de mesure	UV-VIS 200-1100 nm	Nature du revêtement	Polyimide

3.4.4. Collimateurs

Le film inséré dans la cellule d'exposition est irradié par un faisceau lumineux parallèle et ajusté à 5 mm de diamètre à l'aide des deux collimateurs placés à l'entrée et à la sortie de la

cellule. Ces deux collimateurs focalisent la lumière émise par la lampe et celle en sortie de la cellule en laiton, ce qui améliore la qualité du signal obtenu.

3.5. Mesure sous air humide : intérêt de la mise en place d'un système d'assèchement de l'air

La variation du taux d'humidité relative dans l'air peut induire des modifications de la réponse du capteur. La stabilisation du taux d'HR dans le flux gazeux préparé est assurée par un tube de Nafion[®], installé directement en amont de la cellule d'exposition du capteur. La section suivante présente le principe d'assèchement de l'air par le Nafion[®] et le procédé de fonctionnement du sécheur utilisé. Les tests d'évaluation de l'efficacité du tube de Nafion[®] et de sa sélectivité à l'ozone sont également détaillés.

3.5.1. Présentation du dispositif d'assèchement d'air : Nafion[®]

Le Nafion[®] est un copolymère de tétrafluoroéthylène (Teflon[®]) et d'acide perfluoro-3,6-dioxa-4-méthyl-7-octène-sulfonique, dont la structure chimique est représentée en Figure 38.

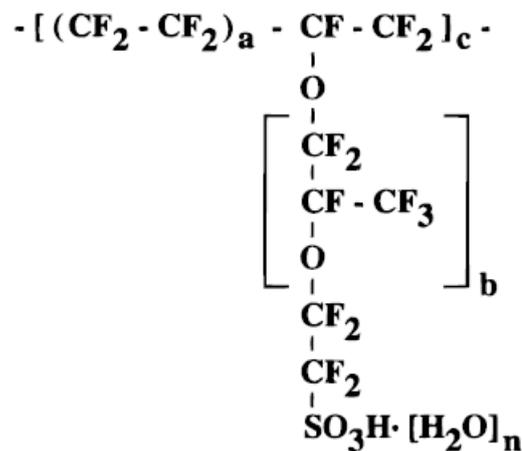


Figure 38 : Structure chimique du Nafion[®], a = 5-11, b = 1-3, c ~ 1000 et n = 1-13 [125].

Les propriétés physiques du Nafion[®] sont similaires à celles des autres polymères fluorés. Il est extrêmement résistant aux attaques chimiques, ce qui permet son utilisation avec des gaz fortement oxydants. Le processus d'assèchement du gaz par le Nafion[®] illustré dans la Figure 39 est basé principalement sur la présence et l'affinité des groupements d'acide sulfonique.

Chaque groupe d'acide sulfonique absorbe jusqu'à 13 molécules d'eau, formant ensuite des canaux ioniques interconnectés à travers le polymère hydrophobe en masse. Par conséquent, l'eau est facilement transportée à travers ces canaux et s'évapore dans le flux d'air sec environnant. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que le gradient de pression de vapeur d'eau à travers la paroi du tube soit éliminé. Le processus de séchage s'effectue selon une cinétique de premier ordre, qui est spécifique à l'eau [126].

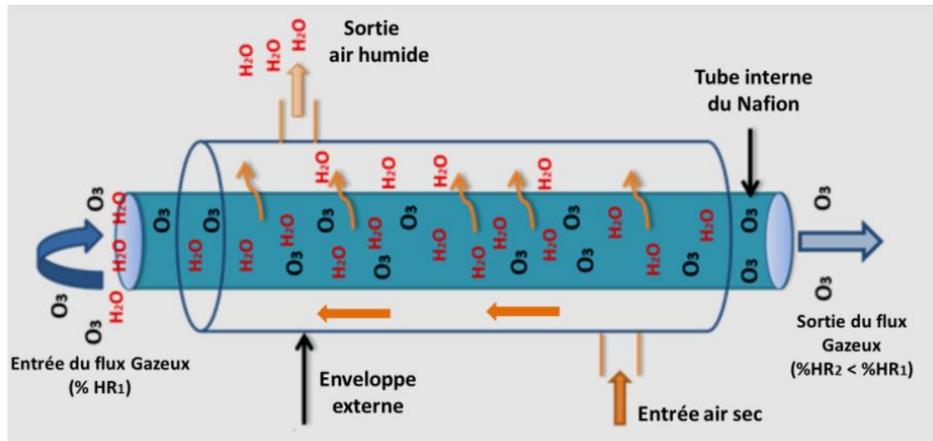


Figure 39 : Processus d'assèchement d'air par le tube de Nafion[®].

3.5.2. Principe du fonctionnement du mini-sécheur Nafion[®] en mode "reflux"

Le sécheur d'air utilisé dans ce travail est un tube de Nafion[®] (Perma Pure, Inc., MD-070-48F-2), dont les principales caractéristiques sont représentées dans le Tableau 14. Il est constitué d'un monotube en polymère de Nafion[®] monté coaxialement dans un second tube en fluorocarbone.

Lorsque le sécheur est utilisé en mode "reflux", le flux gazeux échantillonné contenant de la vapeur d'eau passe dans un premier temps à travers le tube interne de Nafion[®] puis dans la cellule d'exposition. En sortie de la cellule, le flux est dirigé vers l'enveloppe externe du sécheur, en contre sens du gaz échantillonné à un débit 3 fois supérieur. Cette configuration en "reflux" (Figure 40) permet, par la différence de débit de pression de vapeur saturante, d'assécher le gaz échantillonné.

Chapitre 3
Développement et mise en place d'un banc d'essai pour l'évaluation des performances du matériau élaboré

Tableau 14 : Caractéristiques du mini-sécheur Nafion®.

Caractéristiques	Valeurs
Série	MD-070
Longueur du sécheur (cm)	120
Matériel des connecteurs	Fluorocarbone
Débit maximal (L.min ⁻¹)	0,1-1
Température maximale (°C)	120
Pression maximale (psi)	100

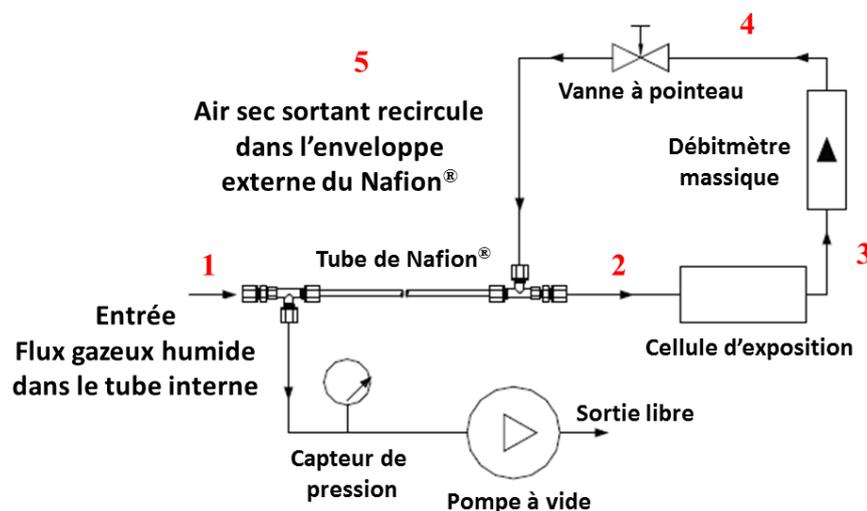


Figure 40 : Schéma d'assèchement d'air par le Nafion® en mode "reflux".

3.5.3. Validation de l'efficacité d'assèchement du tube de Nafion®

L'installation du sécheur avant la cellule d'exposition du capteur assure l'assèchement du flux gazeux prélevé. Par conséquent, l'évaluation de la stabilisation de l'humidité relative dans le flux gazeux balayant le capteur est nécessaire. Le suivi en temps réel du taux d'humidité dans le flux traversant la cellule d'exposition nécessite une sonde d'hygrométrie, difficile à insérer

Chapitre 3

Développement et mise en place d'un banc d'essai pour l'évaluation des performances du matériau élaboré

dans la petite cellule en laiton. Pour cette raison, la validation de l'efficacité du sécheur est réalisée en utilisant une cellule en verre, dans laquelle la sonde Testo[®] est facilement placée.

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude préalable du sécheur en ligne, est schématisé en Figure 41.

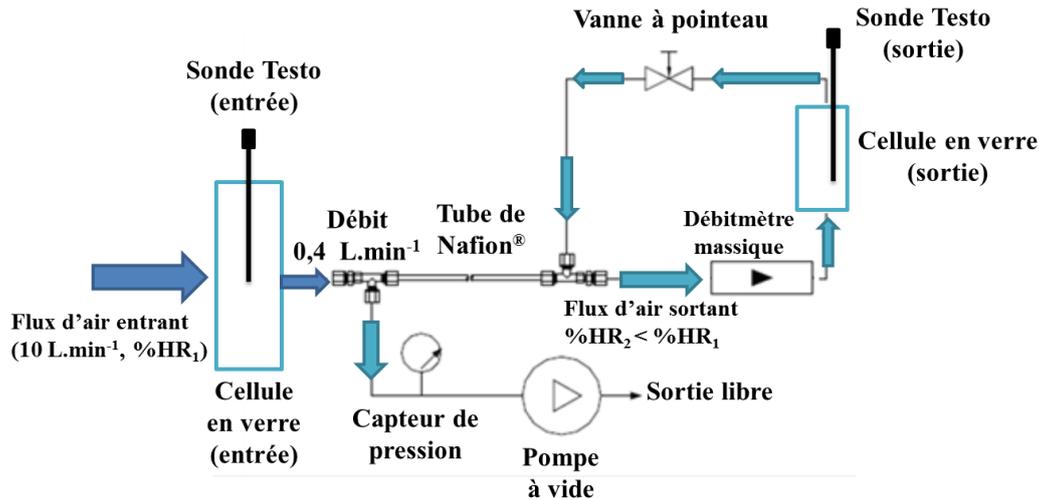


Figure 41 : Schéma du dispositif expérimental d'évaluation du sécheur.

Le tube interne du sécheur est balayé par un flux d'air humide, aspiré à un débit de $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le flux asséché sortant circule dans une 2^{ème} cellule en verre placée entre la sortie du sécheur et l'entrée de l'enveloppe externe du Nafion[®]. Deux sondes d'humidité Testo[®] sont placées dans les cellules en verre en amont et en aval du tube, assurant une mesure en ligne du taux d'HR dans l'air. Une vérification du pourcentage d'HR affichée par les deux sondes avant la mise en place du sécheur est également décrite dans l'Annexe 5.

Le taux d'HR enregistré en ligne par les deux sondes est présenté dans la Figure 42. Les résultats montrent que le flux sortant est stabilisé entre une valeur d'HR minimale de 3,58% et maximale de 6,56% d'HR, quelle que soit l'humidité du flux entrant, comprise entre 52 et 75%. Par conséquent, le sécheur Nafion[®] utilisé montre la capacité d'équilibrer les différents taux d'humidité entrant à une valeur moyenne de $5,53 \pm 1,6\%$ (intervalle de confiance de 95%) dans le flux d'air sortant.

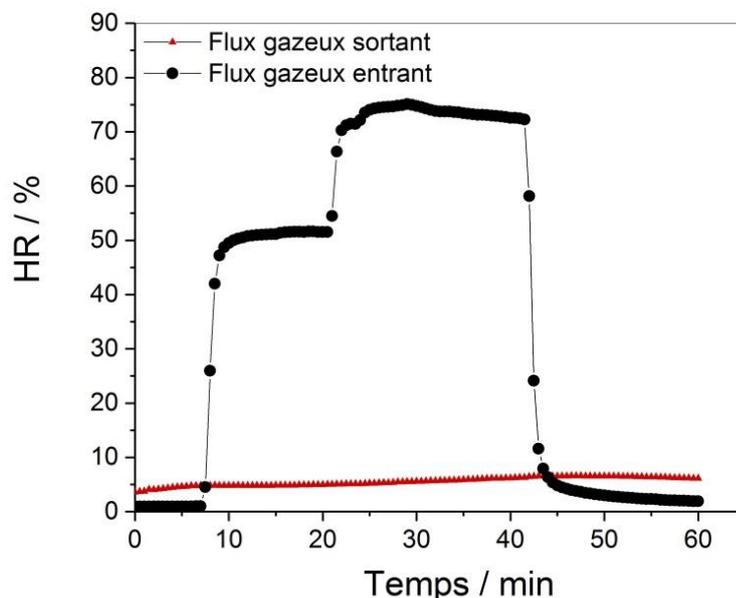


Figure 42 : Comparaison entre l'humidité relative mesurée avant (●) et après (▲) le tube Nafion®.

3.5.4. Influence du sécheur sur la concentration en ozone

Le tube de Nafion® n'est pas seulement très résistant aux attaques chimiques, il présente également une adsorption très sélective. La plupart des substances gazeuses sont indifférentes à la présence du sécheur. Seules certaines substances polaires telles que l'ammoniac, les alcools, les cétones et les amines sont adsorbées et éliminées.

Afin de tester l'influence du sécheur sur la concentration en ozone, le dispositif expérimental illustré dans la Figure 41 est utilisé dans cet essai. La cellule en sortie est remplacée par une autre cellule de 1,5 L thermostatée et possédant une ligne de prélèvement supplémentaire pour la vérification de la concentration d'ozone générée. Différentes concentrations d'ozone diluées dans de l'air humide, sont préparées et prélevées à 400 mL.min⁻¹ et envoyées vers le tube de Nafion®. La comparaison entre les concentrations d'ozone en amont et en aval du sécheur permet d'évaluer l'éventuelle adsorption des molécules d'ozone sur le Nafion®. La mesure en ligne de la concentration d'ozone générée est assurée par la voie d'échantillonnage du générateur, insérée tour à tour dans les 2 cellules en verre. La ligne d'échantillonnage est

Chapitre 3

Développement et mise en place d'un banc d'essai pour l'évaluation des performances du matériau élaboré

déplacée rapidement entre les deux cellules pour minimiser les erreurs de mesures et pour prévenir la dilution du mélange préparé.

Le Tableau 15 compare les concentrations d'ozone mesurées en entrée et en sortie du tube de Nafion[®] pour différentes concentrations générées. Les résultats obtenus montrent que l'écart entre la concentration d'ozone mesurée en sortie du sécheur et celle mesurée en entrée est acceptable.

Notons que le débit de prélèvement de l'analyseur d'ozone est de 1,3 L.min⁻¹, valeur supérieure au débit de balayage maximum fixée à 1 L.min⁻¹ recommandé dans le tube de Nafion[®]. Ceci peut induire un déséquilibre à l'intérieur du tube, et créer une dépression provoquant une erreur sur les concentrations mesurées, ce qui peut expliquer les écarts résultants.

Tableau 15 : Résultats des tests de piégeage de l'ozone par le tube de Nafion[®].

Tests	HR (%)	Concentrations d'ozone (ppb _v) (valeur moyenne sur 5 mesures)		
		Entrée Nafion [®]	Sortie Nafion [®]	Ecart (%)
1	1	1193	1031	-13,51
2	45	1189	1071	-9,90
3	60	117	106	-9,70

Ces résultats valident donc l'adsorption sélective des molécules d'eau par le tube de Nafion[®] avec une influence limitée sur la concentration en ozone. Concernant les tests de sélectivité du capteur vis-à-vis du dioxyde d'azote décrits dans le chapitre 4, nous n'avons pas évalué au laboratoire le piégeage du dioxyde d'azote sur le tube Nafion[®]. L'absence de piégeage de dioxyde d'azote est basée sur les données diffusées par le fournisseur [127].

3.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit le banc expérimental développé et utilisé dans ce travail. Le circuit fluidique et la ligne optique qui composent ce banc d'essai sont présentés. La cellule d'exposition reliant les deux circuits et comportant le matériau à tester, est décrite. Les caractéristiques et le fonctionnement de chaque composant du banc d'essai sont détaillés.

Le dispositif de génération d'atmosphères développé dans ce travail permet de contrôler les différents paramètres qui sont la température, l'humidité, la concentration en ozone, ou celle d'autres polluants générés.

Le dispositif d'assèchement d'air, basé sur les propriétés du Nafion[®] montre une efficacité de stabilisation du taux d'HR dans le flux gazeux échantillonné entre une valeur minimale de 3,58 et maximale de 6,56% et une influence limitée sur la concentration en ozone.

Dans la suite de ce travail, ce banc a été utilisé pour l'évaluation des revêtements siliciques imprégnés par le bleu de méthylène en présence d'ozone. Les essais réalisés et les résultats obtenus sont décrits dans le chapitre suivant.

Chapitre 4 :
Élaboration des films siliciques
imprégnés par du bleu de
méthylène et évaluation de leur
réactivité à l’ozone

Ce chapitre décrit en première partie (4.1) le protocole suivi pour élaborer le matériau sensible du capteur, basé sur un film de silice (SiO_2) mésoporeuse imprégné par le bleu de méthylène. Ensuite, l'épaisseur et la mésostructure des films de silice élaborés sont caractérisées par profilométrie et par microscopie électronique à transmission respectivement (4.2.). La troisième partie (4.3) s'intéresse à l'évaluation de la stabilité du capteur sous air sec et humide et à la sensibilité du SiO_2 -BM exposé à l'ozone. La quatrième partie (4.4) présente le modèle mathématique utilisé pour traiter et convertir la réponse du capteur en une concentration d'ozone dans les différents tests d'exposition présentés dans les parties ultérieures. Ces tests évaluent : la vitesse de dégradation du bleu de méthylène exposé à l'ozone en présence d'un sécheur d'air à base d'un tube de Nafion[®], l'effet de la variation en température et l'influence du vieillissement sous air ambiant sur la réponse du capteur, la sélectivité en présence d'un interférent, notamment le dioxyde d'azote, et la performance de la détection pendant des scénarios d'exposition à des temps courts et à des concentrations variables.

4.1. Préparation des films minces de SiO_2 -BM

4.1.1. Synthèse du sol de SiO_2 -CTAB

Les films minces de silice mésoporeuse ont été préparés en utilisant le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) comme agent tensioactif. Ils sont synthétisés selon le mode opératoire décrit par Grosso *et al.*[128]. Le sol initial est préparé en faisant dissoudre premièrement le CTAB dans de l'eau et l'éthanol, ensuite le TEOS est ajouté au mélange sous agitation continue et enfin l'HCl (1M). Ces réactifs mélangés, conduisent à une composition molaire finale de 1:20: 0,004: 5: 0,14 (TEOS: EtOH: HCl: H_2O : CTAB). Le sol préparé reste pendant quatre jours sous agitation à température ambiante avant la réalisation des dépôts.

4.1.2. Élaboration des dépôts siliciques minces par trempage-retrait

Dans ce travail, la technique du dépôt par trempage-retrait ou "dip-coating" a été choisie pour la réalisation de couches minces de silice sur un substrat de verre. Cette méthode permet d'élaborer, en une seule opération, des dépôts minces et homogènes sur les deux faces du support. De plus, les dépôts sont réalisés à température ambiante et pression ordinaire. Les

épaisseurs des films élaborés par cette technique peuvent être également contrôlées par variation de la vitesse du dépôt et du retrait ou du nombre de couches déposées. Notons qu’une couche déposée, correspond à un cycle de trempage-retrait.

Des films minces formés d’une monocouche de silice sont élaborés sur une plaque de verre de dimensions 8 mm x 9 mm x1 mm, préalablement nettoyée par rinçages successifs avec une solution de NaOH (1M) et de l’eau distillée. La lame de verre est fixée au montage à l’aide d’une pince puis, plongée dans le sol préparé. Le retrait sous air ambiant est réalisé à une vitesse contrôlée de 2,5 mm.s⁻¹. Les réactions d’hydrolyse-condensation se produisent spontanément à l’air lors du retrait de la plaque. Enfin, les films siliciques élaborés sont portés à 130 °C pendant deux jours.

4.1.3. Adsorption du bleu de méthylène sur de SiO₂ mésoporeuse

La libération des mésopores dans les films de silice stabilisés, nécessite l’élimination du surfactant par calcination à 450 °C pendant 5h. Les films mésoporeux élaborés sont ensuite immergés pendant une minute dans une solution de bleu de méthylène (3 mM), puis rincés avec de l’eau distillée et enfin séchés sous air ambiant. Pour minimiser les variabilités entre les dépôts, l’adsorption du bleu de méthylène et le rinçage sont réalisés avec le montage du trempage-retrait précédemment utilisé. Les films SiO₂-BM déposés sont de couleur bleue (Figure 43). Entre les différents tests d’exposition, les films sont stockés dans des boîtes en plastique enveloppées de feuilles d’aluminium.

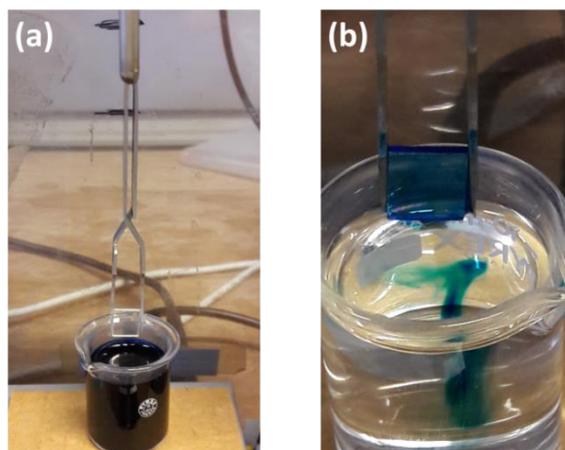


Figure 43 : Photographies d’un film mince de SiO₂ mésoporeuse (a) avant et (b) après l’immersion dans la solution de BM et le rinçage à l’eau.

4.1.4. Répétabilité des films SiO₂-BM

Le contrôle de la répétabilité de films élaborés est nécessaire avant de procéder aux tests d’exposition sous l’ozone. Dix films de SiO₂-BM sont préparés le même jour et à partir du même sol. Ensuite, le spectre d'absorption pour chacun de ces films est enregistré. Pendant ces mesures, le film est balayé sous air sec en continu dans le banc de mesure décrit dans le chapitre 3. Une plaque en verre non modifiée est considérée comme blanc de mesure. La Figure 44 présente le spectre d’absorption obtenu avec un film de SiO₂-BM. Il présente deux bandes caractéristiques du BM dans le visible à 620 et 665 nm [120].

L’absorbance des dix films est mesurée à 620 nm : les dix dépôts de SiO₂-BM montrent une absorbance moyenne de $0,444 \pm 0,05$ (D.O.) à 620 nm (Figure 45) avec un coefficient de variation de 11%. Cette variabilité peut être due aux différentes étapes de préparation des films de SiO₂ et de l’adsorption du bleu de méthylène.

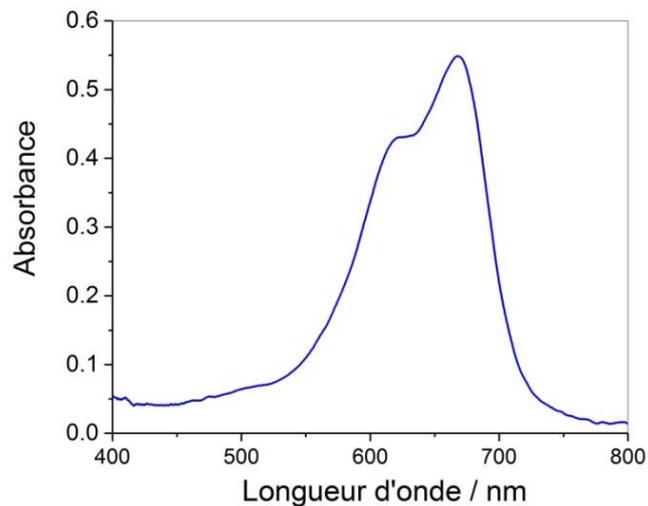


Figure 44 : Exemple du spectre d’absorption d’un film mince de SiO₂-BM.

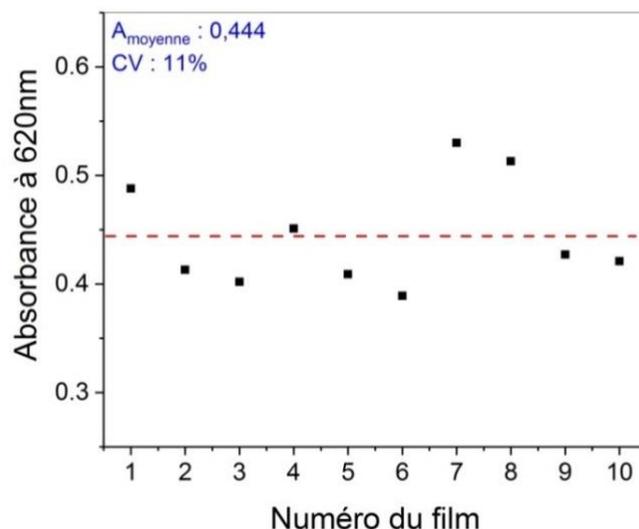


Figure 45 : Absorbance du bleu de méthylène adsorbé sur de SiO₂ mésoporeuse déposé sous air ambiant.

4.1.5. Contrôle des conditions du dépôt des films de SiO₂-CTAB

La mésoporosité finale du film de silice dépend non seulement de la composition du sol et du temps de vieillissement [129,130], mais elle est fortement influencée par les conditions de traitement. La variation de l’hygrométrie lors du dépôt modifie la mésostructure du film [131].

Dans les expériences suivantes les films de silice ont été déposés en contrôlant l’humidité relative dans la chambre de dépôt à 50% et en fixant la vitesse de retrait à 2,5 mm.s⁻¹. Le taux d’humidité est contrôlé en faisant passer de l’air sec à un débit défini dans un barboteur d’eau. L’air sortant du barboteur est ensuite mélangé avec de l’air sec, de manière à avoir un flux d’air à 50% d’HR circulant dans la chambre de dépôt, dans laquelle un thermo-hygromètre est inséré pour vérifier la température et l’humidité lors du dépôt. Les étapes à 130 °C et à 450 °C restent inchangées par rapport à celles décrites dans les paragraphes 4.1.2 et 4.1.3.

Après adsorption du bleu de méthylène, les cinq films élaborés montrent une absorbance moyenne de $0,817 \pm 0,05$ à 620 nm (Figure 46), avec un coefficient de variation de 6,5%. L’absorbance mesurée est deux fois supérieure à celle obtenue avec les films déposés sous air

ambiant, montrant également une variabilité plus faible que les films élaborés sans contrôle de l’humidité lors du dépôt.

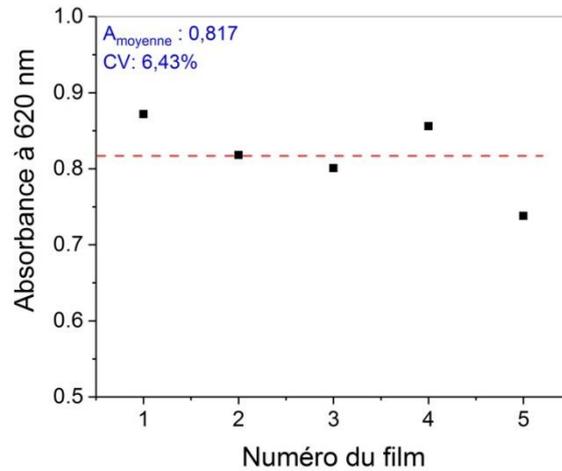


Figure 46 : Absorbance du bleu de méthylène adsorbé sur de SiO₂ mésoporeuse déposé sous air à 50% d’humidité relative.

Ceci valide l’intérêt de contrôler l’humidité relative dans la chambre de dépôt. L’humidité au moment du dépôt influe sur la répartition et l’orientation des mésopores et par la suite sur l’homogénéité et la répétabilité d’adsorption du bleu de méthylène sur la silice.

La caractérisation de l’épaisseur et de l’homogénéité des films élaborés sont présentées dans le paragraphe suivant.

4.2. Caractérisation des films de silice mésoporeuse

4.2.1. Détermination de l’épaisseur des films par profilométrie

La caractérisation des épaisseurs des films de silice mésoporeuse élaborés sous HR fixée est évaluée à l’aide d’un profilomètre à stylet DektakXT[®]. Avant de procéder à la mesure, des défauts mécaniques sont créés au niveau des films en les rayant à l’aide d’une lame fine en bois. Les valeurs d’épaisseurs estimées correspondent à la différence de hauteur entre la surface du film et la profondeur du défaut créé (Figure 47 a).

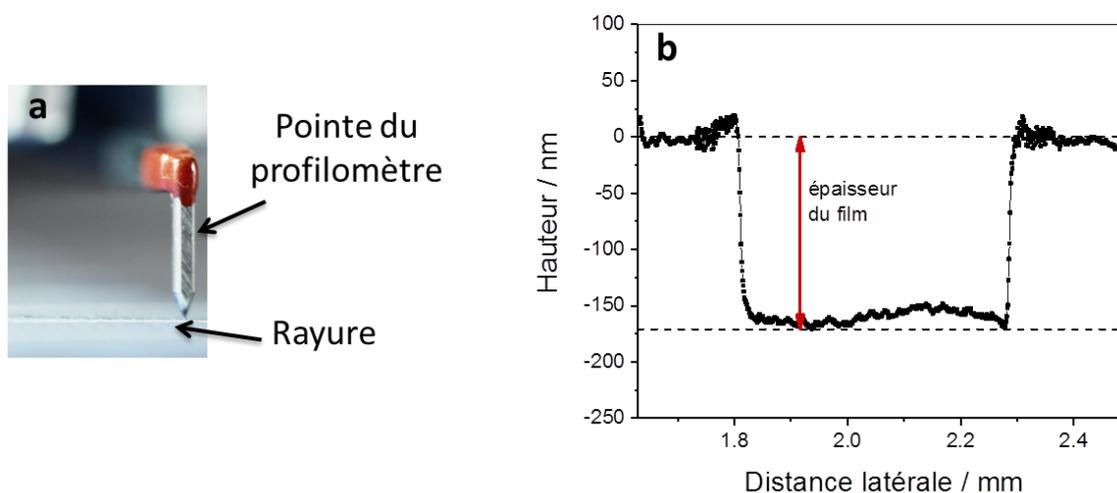


Figure 47 : (a) Photographie de la pointe du profilomètre en contact avec la surface du film
 (b) exemple du graphique obtenu pour un film de SiO₂.

La Figure 47 (b) illustre un exemple de courbe de profilométrie d’un film de SiO₂. La différence entre les deux paliers présentés par des traits discontinus, correspond à l’épaisseur du film estimée. L’épaisseur des films est mesurée pour huit dépôts de SiO₂ mésoporeuse (Tableau 16), montrant une épaisseur moyenne de $183,14 \pm 6,41$ nm (N = 8).

Tableau 16 : Valeurs d’épaisseur mesurées pour huit films de SiO₂ mésoporeuse.

	Épaisseur (nm)
Film 1	186,75
Film 2	180,86
Film 3	171,50
Film 4	185,20
Film 5	179,81
Film 6	193,88
Film 7	182,33
Film 8	184,76
Épaisseur moyenne (nm)	183,14
Écart-type	6,41

4.2.2. Évaluation de la structure des films de SiO₂ par microscopie

Les films sont également caractérisés en microscopie électronique à transmission (MET) avec un TEM / STEM froid JEM-ARM 200F. La mésostructure des films de SiO₂ élaborés est illustrée dans la Figure 48. Nous observons une répartition de pores homogène au niveau des films de SiO₂, avec un diamètre moyen de 2 nm. En outre, les clichés de diffraction électronique correspondants montrent que la distance entre les pores est de 1,14 nm. La mesure de l'épaisseur des films est également vérifiée par MET, donnant une valeur de 158,20 nm.

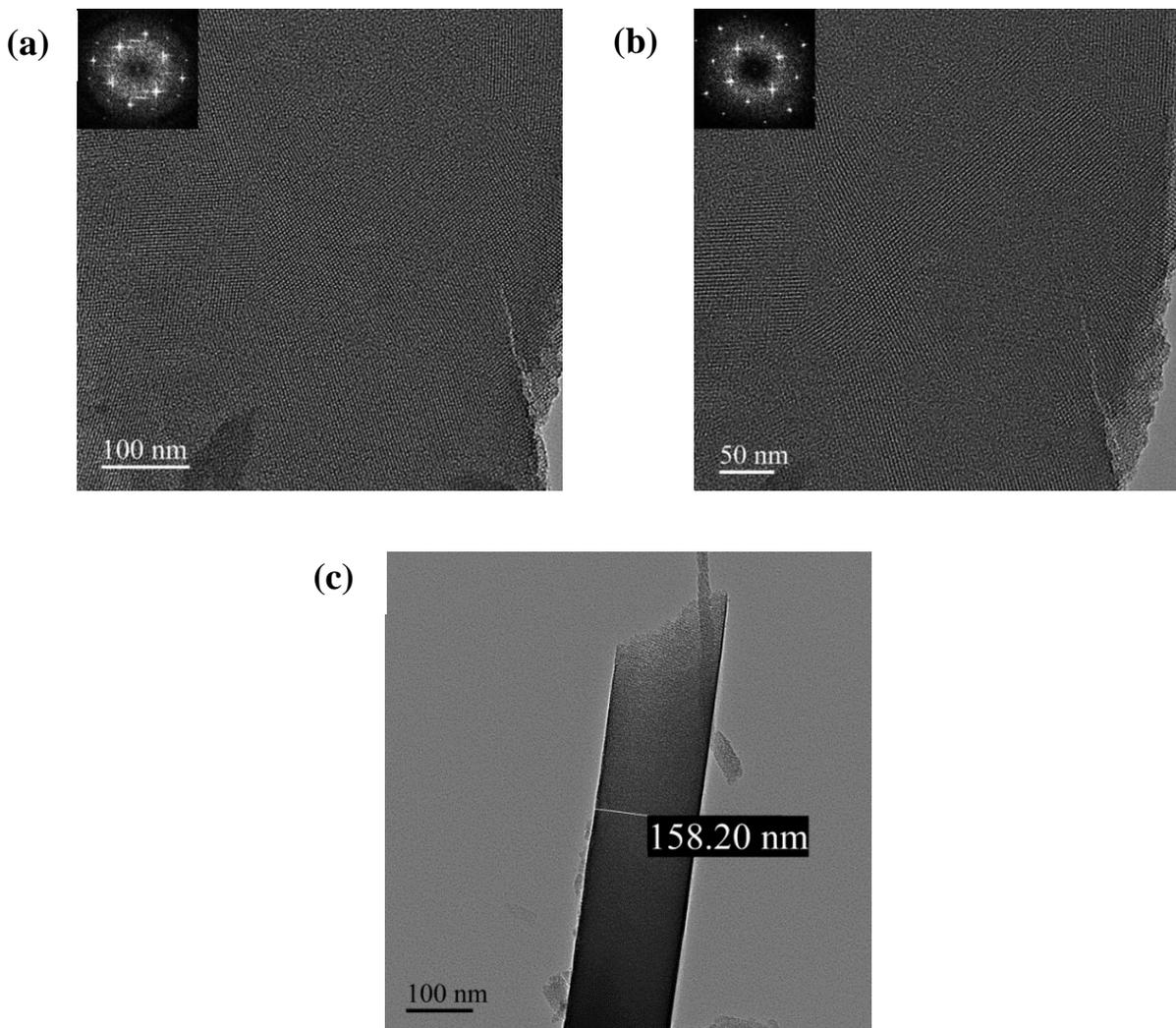


Figure 48 : Clichés MET et de diffraction électronique d'un film de SiO₂ mésoporeuse : **(a et b)** vue de dessus et **(c)** vue de côté.

4.3. Évaluation des films SiO₂-BM dans le banc d’essai

4.3.1. Effet de l’humidité relative sur l’absorbance des films SiO₂-BM

L’influence du taux d’humidité relative sur l’absorbance du film SiO₂-BM est un paramètre important à évaluer avant de procéder aux tests d’exposition du capteur sous atmosphère polluée. Un film de SiO₂-BM, déposé en contrôlant l’humidité relative lors du dépôt à 50%, est exposé à l’air avec un taux d’humidité relative comprise entre 2 et 77% HR, à un débit d’échantillonnage de 400 mL.min⁻¹ et en faisant varier le taux d’humidité toutes les 5 minutes. La Figure 49 (a) montre une diminution significative de l’absorbance des deux pics caractéristiques du bleu de méthylène à 620 et 665 nm, suite à une augmentation de l’humidité relative de 2 à 77%. Au contraire, une augmentation d’absorbance à 560 nm et à des longueurs d’onde supérieures à 700 nm est observée. Ces résultats permettant de mettre en évidence deux points isobestiques à 600 et 700 nm pour lesquels une variation d’absorbance négligeable est observée lorsque l’humidité est modifiée.

En outre, la Figure 49 (b) présente l’influence critique de la longueur d’onde sur la sensibilité à l’humidité. Alors que l’absorbance change de façon sensible lorsque la mesure est effectuée à 620 nm, des variations limitées de l’absorbance ont été observées dans les mêmes conditions à 600 nm. Ainsi, il est possible, en travaillant à 600 nm, de détecter l’ozone en présence d’une humidité variable. Cet essai a été également réalisé avec les films de SiO₂-BM, déposés sous air ambiant, en variant le taux d’humidité relative entre 1 et 68%, les résultats obtenus sont présentés dans l’Annexe 6.

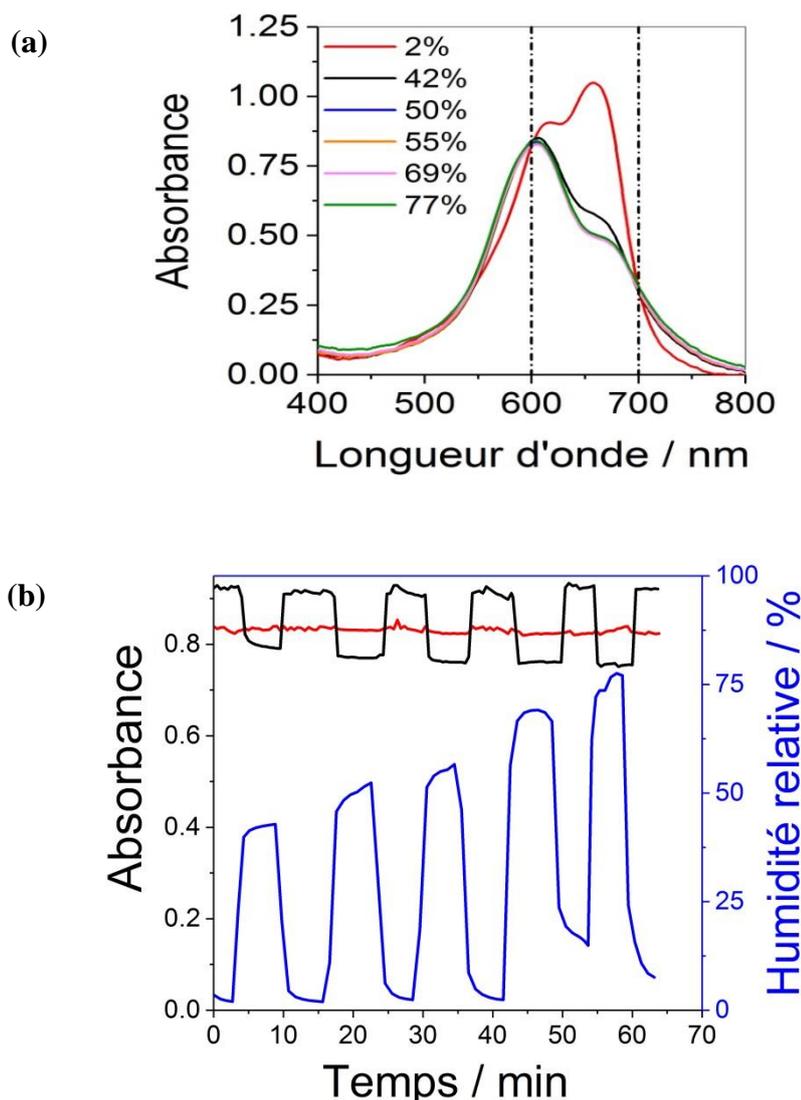


Figure 49 : (a) Spectres d’absorption d’un film de SiO₂-BM en fonction de l’humidité relative dans l’air de 2 à 77%. (b) Suivi en ligne de l’absorbance d’un film de SiO₂-BM à 620 nm (noir) et à 600 nm (rouge) avec une variation de l’HR de 2 à 77% (bleu).

4.3.2. Évaluation de la réponse du capteur sous l’ozone

Le film de SiO₂-BM élaboré est évalué dans un premier temps sous 1050 ppb_v d’ozone généré dans de l’air humide à 40% HR. Lors de cet essai, le film est exposé pendant 150 minutes sous ozone, en utilisant un débit d’échantillonnage de 50 mL.min⁻¹. Le capteur répond à une concentration d’ozone élevée de 1050 ppb_v. Cette réponse résulte de l’oxydation du bleu de méthylène en présence d’ozone. Les spectres d’absorption correspondants à cet essai sont présentés dans la Figure 50. La réponse du capteur à l’ozone montre des variations

Chapitre 4

Élaboration des films siliciques imprégnés par du bleu de méthylène et évaluation de leur réactivité à l’ozone

d’absorbance comparables aux longueurs d’onde 600 et 620 nm, représentées par des pourcentages de variation de 73,65% et 72,54% respectivement. En outre, la réponse du capteur est inférieure à des longueurs d’onde supérieures de 665 et 675 nm, exprimée par des variations de 66.3% à 67.7% respectivement (Tableau 17).

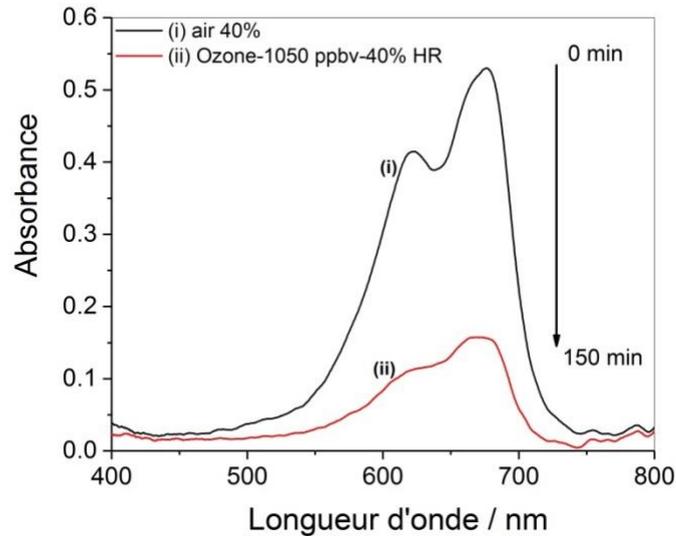


Figure 50 : Spectres d’absorption enregistrés avant et après l’exposition à 1050 ppbv d’ozone généré dans de l’air à 40% HR.

Tableau 17 : Pourcentages de variation d’absorbance calculés à $\lambda = 600, 620, 665$ et 675 nm pour un film de SiO₂-BM exposé pendant 150 minutes à 1050 ppbv d’ozone sous air à 40% d’HR. $A(t_0)$ et $A(t_f)$ représentent l’absorbance mesurée avant et après l’exposition à l’ozone respectivement.

Longueur d’onde (nm)	$A(t_0)$	$A(t_f)$	Variation d’absorbance (%) : $(A(t_0) - A(t_f) / A(t_0)) \times 100$
600	0,317	0,084	73,65
620	0,406	0,112	72,54
665	0,466	0,157	66,30
675	0,484	0,156	67,70

4.4. Traitement mathématique des données expérimentales

Cette section présente le traitement mathématique appliqué aux résultats expérimentaux, en utilisant une équation basée sur le modèle de cinétique de pseudo-second ordre [132]. Ce modèle est généralement pris en compte quand la réaction à la surface du film est une étape cinétiquement limitante ou dans le cas d’une limitation cinétique par la diffusion des molécules dans un milieu complexe. Dans ce travail, ce modèle est utilisé pour ces deux raisons : la réaction d’oxydation du bleu de méthylène est limitée à la surface du film et les molécules d’ozone diffusent dans les mésopores de silice pour oxyder le bleu de méthylène.

4.4.1. Présentation du modèle cinétique proposé

La prédiction de l’absorbance pour les différents tests d’exposition à l’ozone est effectuée en utilisant le modèle présenté par l’équation (7) ou (8). Ce modèle dérive de l’équation du modèle cinétique du pseudo second-ordre.

$$A_t = \left[\frac{(A_{t_0} - A_{inf})}{(1 + kt(A_{t_0} - A_{inf}))} \right] + A_{inf} \quad (7)$$

Ou

$$A_t = \left[\frac{(A_{t_0} - A_{inf})}{(1 + k_0[O_3]t(A_{t_0} - A_{inf}))} \right] + A_{inf} \quad (8)$$

A_t : l’absorbance prédite à chaque instant t ;

A_{t_0} : l’absorbance mesurée au temps initial ;

A_{inf} : l’absorbance après un temps d’exposition infini ;

$[O_3]$: la concentration d’ozone (ppb_v) mesurée par l’analyseur;

k : la constante cinétique de la réaction (min⁻¹) avec $k_0 = k / [O_3]$ exprimée en ppb_v⁻¹.min⁻¹ ;

t : le temps de réaction (min).

Notons que les valeurs d’absorbances mesurées sont normalisées par rapport à A_{t_0} dans tous les calculs. Les paramètres A_t et t sont variables d’un essai d’exposition à l’autre. A_{inf} est un paramètre fixe, dont la valeur est expérimentalement déterminée à partir des résultats obtenus

pour une exposition de six films de SiO₂-BM pendant 18 heures sous 120 ppb_v d’ozone généré dans de l’air sec. L’absorbance de ces films, mesurée à 620 nm, avant et après l’exposition, diminue de 0,457 à 0,043 (D.O.). Après 18 heures d’exposition à l’ozone, l’absorbance des films ne diminue plus. Cette dernière valeur est alors considérée comme A_{inf} , représentant l’absorbance mesurée après une oxydation totale du bleu de méthylène par l’ozone. La constante cinétique k est un paramètre à déterminer sous une concentration d’ozone constante pendant un temps d’exposition assez long, tout en fixant le débit d’échantillonnage utilisé. La valeur de k est obtenue en la laissant libre dans une procédure des moindres carrés non linéaires réalisée grâce à la fonction « fitting » d’OriginPro.

Lors d’une exposition continue à différentes concentrations d’ozone, la prédiction de l’absorbance est calculée en appliquant l’équation (9), qui est une adaptation de l’équation (8), permettant de prendre en compte une exposition séquentielle :

$$A_t = \left[\frac{(A_{t_0} - A_{inf})}{(1 + k_0(t - t_0)(A_{t_0} - A_{inf})[O_3])} \right] + A_{inf} \quad (9)$$

A_t : l’absorbance prédite à chaque instant t ;

A_{t_0} : l’absorbance au début de chaque plage d’exposition ;

t_0 : temps initiale de chaque plage d’exposition.

4.4.2. Conversion de la réponse du capteur en une concentration d’ozone

L’usage principal d’un capteur de gaz sur les sites d’émission vise à déterminer avec précision et sensibilité élevée la concentration du gaz cible. Il est donc important de pouvoir calculer le niveau d’exposition à l’ozone à partir de la réponse du capteur mesurée. Deux calculs différents de la concentration d’ozone ont été appliqués sur les différents essais d’expositions. Ces calculs s’appuient sur le modèle de pseudo-second ordre proposé et sont décrits en détail dans cette partie.

4.4.2.1. *Application directe du modèle cinétique*

La concentration d’ozone détectée par le capteur est exprimée par C_{capteur} . Elle est déterminée à partir de l’équation (9) du modèle, et est présentée dans l’équation (10).

$$C_{\text{capteur}} = \left[\frac{(A_{t_0} - A_t) / (A_t - A_{\text{inf}})}{k_0(A_{t_0} - A_{\text{inf}})(t - t_0)} \right] \quad (10)$$

4.4.2.2. *Utilisation de la fonction dérivée du modèle*

D’autre part, les concentrations d’ozone détectées par le capteur sont déterminées en appliquant la dérivée en fonction du temps de l’absorbance expérimentale en utilisant l’équation (11) suivante.

$$\frac{\partial(A(t))}{\partial t} = \frac{-k_0(A_{t_0} - A_{\text{inf}})^2 C_{\text{capteur}}}{(1 + k_0(A_{t_0} - A_{\text{inf}})(t - t_0) C_{\text{capteur}})^2} \quad (11)$$

Ou sous sa forme développée (équation (12)):

$$\frac{\partial(A(t))}{\partial t} = \frac{-k_0(A_{t_0} - A_{\text{inf}})^2 C_{\text{capteur}}}{(1 + 2k_0(A_{t_0} - A_{\text{inf}})(t - t_0) C_{\text{capteur}} + (k_0(A_{t_0} - A_{\text{inf}})(t - t_0) C_{\text{capteur}})^2)} \quad (12)$$

La résolution de cette équation permettra de prévoir la concentration d’ozone détectée dans l’air échantillonné en fonction du temps donnée par :

$$C_{\text{capteur}} = \frac{-b \sqrt{(b^2 - 4ac)}}{2a}$$

Avec $\mathbf{b} = k_0(A_{t_0} - A_{\text{inf}})(2(t - t_0) + (A_{t_0} - A_{\text{inf}}) / \frac{\partial(A(t))}{\partial t})$;

$\mathbf{a} = [k_0(A_{t_0} - A_{\text{inf}})(t - t_0)]^2$ et $\mathbf{c} = 1$.

4.5. Évaluation quantitative de la réponse du capteur à l’ozone

4.5.1. Effet de la variation du débit d’échantillonnage sur la réponse du capteur

L’impact du débit d’échantillonnage sur la réponse du capteur est évalué sur des films de SiO₂-BM exposé sous ozone généré dans de l’air sec. Dans ces tests, les capteurs sont exposés pendant 3 heures sous 120 ppb_v d’ozone en faisant varier le débit de balayage de 50 mL.min⁻¹ à 450 mL.min⁻¹. La réponse du capteur obtenue pour chacun de ces débits est illustrée dans la Figure 51. Une diminution d’absorbance plus rapide est observée avec l’accroissement du débit d’échantillonnage appliqué. Ceci résulte d’une augmentation du nombre de molécules d’ozone apportées par le flux gazeux balayant le film, ce qui accélère l’oxydation du bleu de méthylène en présence d’ozone. Par conséquent, la réactivité du capteur et sa durée de vie dépendront du débit d’échantillonnage choisi.

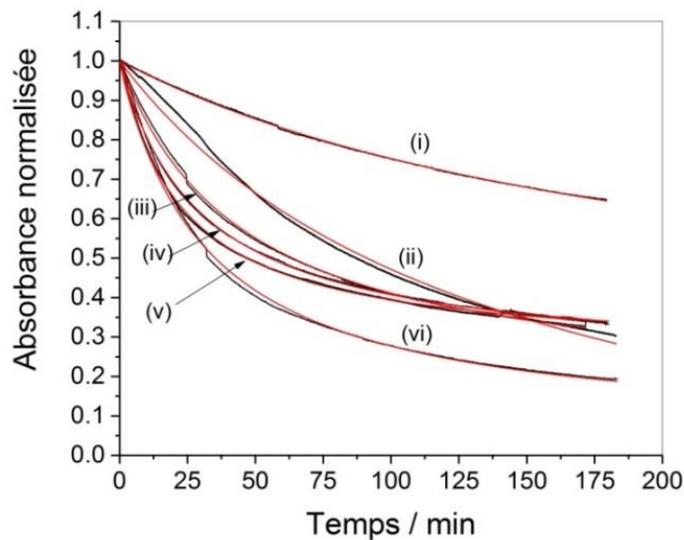


Figure 51 : Courbes expérimentales (en noir) et prédites (en rouge) de l’absorbance normalisée à 620 nm en fonction du temps lors d’une exposition sous 120 ppb_v d’ozone et sous différents débits de balayage : (i) 50; (ii) 100; (iii) 250; (iv) 350; (v) 400 et (vi) 450 mL.min⁻¹.

L’équation (7) est appliquée sur ces essais d’exposition, montrant une corrélation parfaite entre la variation d’absorbance expérimentalement obtenue et celle prédite par le modèle (Figure 51). Ceci confirme que le modèle proposé est adapté à la prédiction de la réponse du capteur sous ozone.

- Relation entre la constante cinétique et le débit d’échantillonnage

Les tests d’exposition sont doublés pour chacun des débits testés. Les valeurs de k sont calculées à l’aide de l’équation (7) après l’ajustement des résultats expérimentaux par ce modèle. La Figure 52 présente la relation entre les valeurs moyennes de k déduites en fonction du débit d’échantillonnage utilisé. Une augmentation linéaire de la constante cinétique est observée en fonction du débit, entre 50 et 350 mL.min⁻¹. Au-delà de 400 mL.min⁻¹, la constante cinétique varie d’une manière non linéaire. Ceci peut être dû soit à des limitations provenant soit de la pompe utilisée, soit à un problème de turbulence dans la cellule de mesure. Bien que la variation de k ne soit plus linéaire, l’incertitude expérimentale à 400 et 450 mL.min⁻¹ reste mesurée. En effet, le débit maximum qui peut être utilisé avec la pompe dont nous disposons dans les différents essais d’exposition est de 400 mL.min⁻¹. En résumé, la réponse du capteur à l’ozone, est cinétiquement optimisée avec notre montage actuel en utilisant un débit d’échantillonnage de 350 mL.min⁻¹.

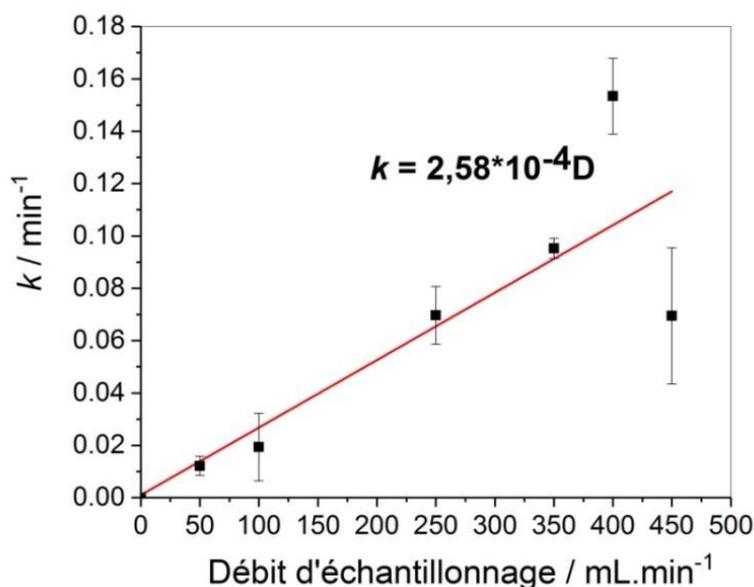


Figure 52 : Relation entre la constante cinétique de la réaction du capteur sous 120 ppb_v d’ozone en fonction du débit d’échantillonnage appliqué.

4.5.2. Influence de l’humidité sur la sensibilité du capteur

Deux films de SiO₂-BM ont été exposés à 120 ppb_v d’ozone généré sous air, l’un à 1,5% d’HR et l’autre à 45% d’HR. Ces tests d’exposition sont réalisés pendant 3h sous ozone avec un débit d’échantillonnage de 50 mL.min⁻¹. Une comparaison de la réponse des deux films exposés dans ces conditions, est illustrée dans la Figure 53. Notons que la réponse du capteur, exprimée par la variation de l’absorbance à 620 nm, est normalisée dans ce cas par rapport à l’absorbance initiale mesurée. Les résultats obtenus montrent que le capteur détecte rapidement 120 ppb_v d’ozone.

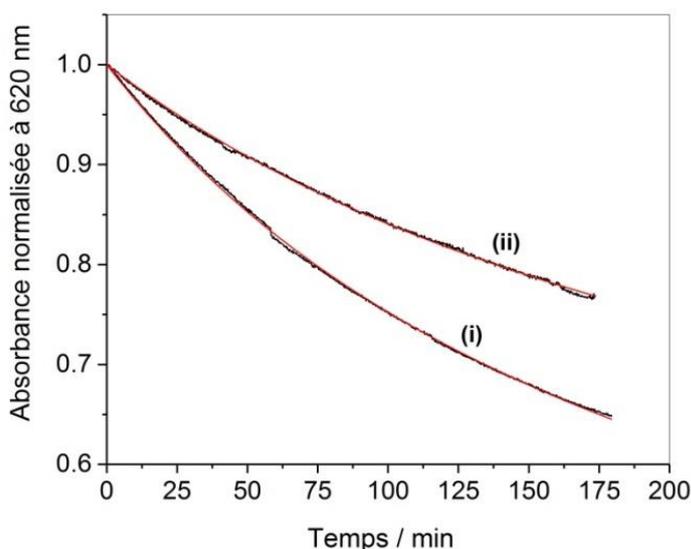


Figure 53 : Réponses expérimentales (en noir) et prédites (en rouge) du capteur exposé pendant 3h sous 120 ppb_v d’ozone à 50 mL.min⁻¹ (i) sous air sec et (ii) sous air à 45% HR.

La réponse du capteur est obtenue grâce à l’oxydation du bleu de méthylène par les molécules d’ozone diffusant à l’intérieur du film mince. Cette réaction implique la production des radicaux hydroxyles [133]. Les amines tertiaires sont converties en amines primaires et avec une ouverture du cycle centrale de la molécule [134]. Ces réactions sont probablement responsables de la décoloration irréversible. À 45% d’humidité relative, les mésopores sont partiellement remplis d’eau, le rapport entre le volume d’eau et le volume du film est compris entre 0,15 et 0,4 [135], ralentissant le transfert de l’ozone et modifiant les conditions de réaction entre l’ozone et le bleu de méthylène.

L’application de l’équation (7) du modèle cinétique sur ces essais montre une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux obtenus. Les valeurs de la constante cinétique k_0 sont de $1,084.10^{-4}$ ppb_v⁻¹.min⁻¹ et $5,61.10^{-5}$ ppb_v⁻¹.min⁻¹, sous air sec et à 45% d’HR respectivement. L’oxydation du bleu de méthylène sous ozone est donc limitée en présence d’humidité, il en résulte que la constante cinétique sous air sec est approximativement le double de celle obtenue sous air humide.

Par conséquent, des modifications des conditions d’exposition (débit, installation d’un sécheur d’air, etc.) ou des conditions expérimentales du dépôt (méthylation de la silice, dopage, etc.) sont envisagées afin de minimiser l’influence de l’humidité sur la réponse du capteur.

4.5.3. Domaine de détection du capteur

La capacité du capteur à détecter de faibles concentrations d’ozone est primordiale, compte-tenu de l’application visée en santé au travail. Des tests d’expositions ont été réalisés avec des films de SiO₂-BM soumis sous air sec à des faibles concentrations d’ozone, comprises entre 10 et 205 ppb_v. Ces essais sont réalisés en appliquant deux débits d’échantillonnages de 100 et 400 mL.min⁻¹ et avec un temps d’exposition de 30 minutes.

L’absorbance des films est stable sous air sec et diminue sous ozone même aux faibles concentrations de 10 et 50 ppb_v. Ces variations sont répétables pour deux dépôts (i et ii) testés sous 100 mL.min⁻¹ (Figure 54 **a**). Une réponse plus rapide est obtenue en appliquant un débit d’échantillonnage plus élevée de 400 mL.min⁻¹ (Figure 54 **b**). De plus, une très bonne corrélation est obtenue entre la réponse expérimentale du capteur et celle prédite en appliquant l’équation (9).

D’après ces résultats, nous pouvons constater que le capteur a une sensibilité suffisante pour mesurer des concentrations faibles de 10 ppb_v d’ozone, soit le dixième de la VLEP de l’ozone.

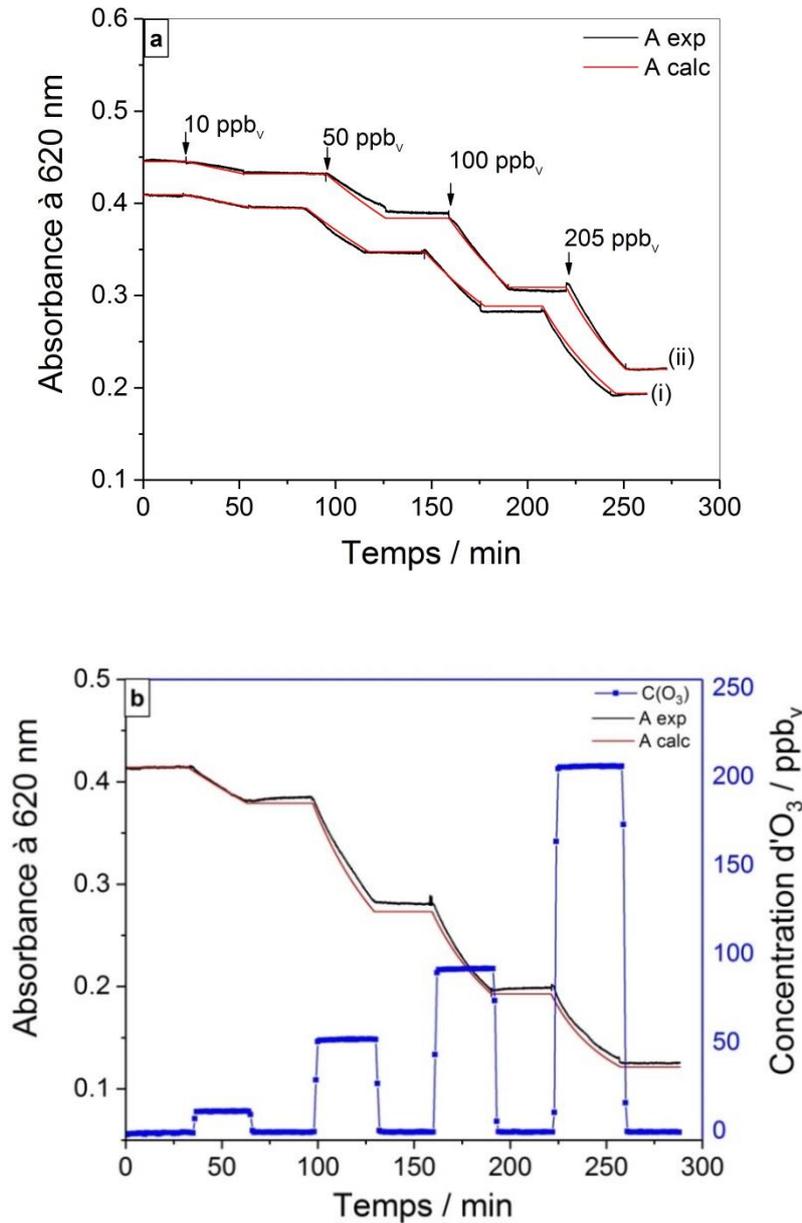


Figure 54 : Courbes expérimentales (en noir) et calculées (en rouge) de la réponse du capteur lors d’une exposition sous différentes concentrations d’ozone de 10 à 205 ppb_v et pour deux débits d’échantillonnage de **(a)** 100 mL.min⁻¹ et **(b)** 400 mL.min⁻¹.

Nous avons également évalué le temps d’utilisation possible d’un capteur exposé à l’ozone. Cet essai est réalisé en exposant un film de SiO₂-BM sous différentes concentrations d’ozone croissantes de 10 à 500 ppb_v, puis décroissantes, à un débit d’échantillonnage fixe de 400 mL.min⁻¹ (Figure 55). Il apparaît sur cet essai que l’on peut être confronté à un problème de durée de vie du capteur en cas d’utilisation de très fortes concentrations d’ozone. En effet,

un débit de $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ permet de maximiser la réponse du capteur aux faibles concentrations, mais accélère également la consommation du bleu de méthylène disponible pour la détection d’ozone lorsque le capteur est exposé à de très fortes concentrations d’ozone.

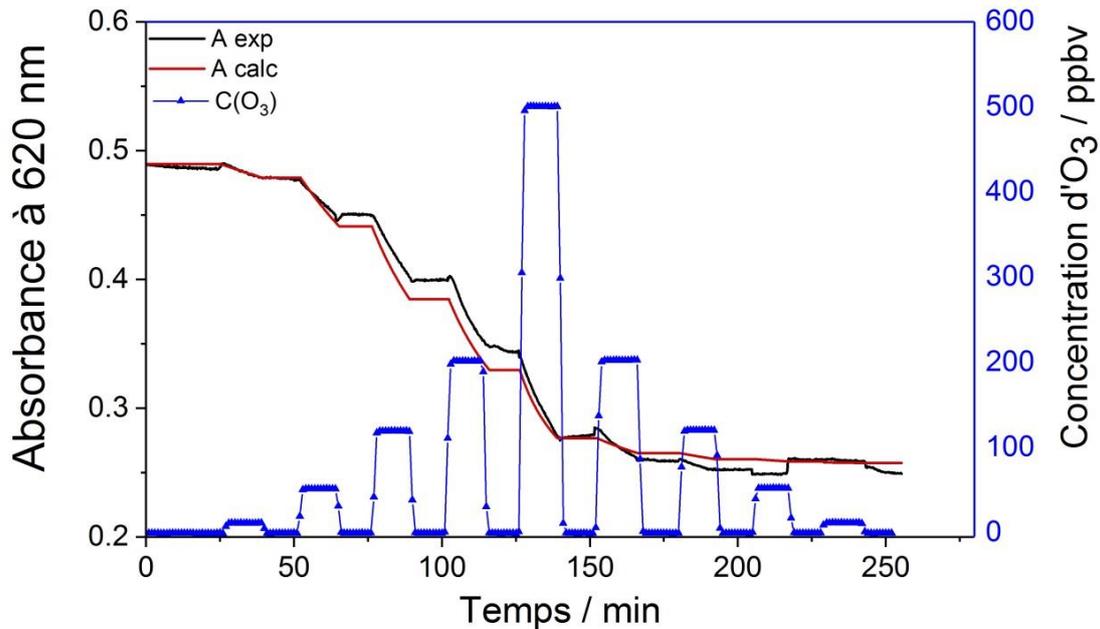


Figure 55 : Courbes expérimentales (en noir) et calculées (en rouge) de la réponse du capteur lors d’une exposition sous différentes concentrations d’ozone croissantes de 10 à 500 ppbv, puis décroissantes, à $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.6. Étude multiparamétrique du capteur

4.6.1. Utilisation d’un mini-sécheur

Cette section évalue le capteur sous air humidifié après l’installation d’un dispositif sécheur à base d’un tube de Nafion[®]. Les films minces de SiO_2 utilisés dans ces expériences ont été déposés dans des conditions d’humidité contrôlées.

Lors de l’étape de développement du capteur, nous avons premièrement choisi de suivre l’absorbance à 600 nm, longueur d’onde où le capteur n’est pas influencé par les variations d’humidité. Mais nous avons vu au paragraphe 4.5.2 que la réponse du capteur est plus faible sous air humide. Ainsi, il est préférable d’assécher le flux d’air échantillonné afin d’optimiser

les performances du capteur. Ceci peut être réalisé en utilisant un sécheur d’air efficace entre la source d’échantillonnage et la cellule de détection.

Nous appliquons le sécheur dans les essais d’exposition qui suivent. Un débit d’échantillonnage de $350 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ est utilisé avec ce dispositif d’assèchement d’air. De plus, toutes les mesures en ligne ont été effectuées à une longueur d’onde de 600 nm, ce qui minimise la sensibilité aux variations de l’humidité.

4.6.1.1. Stabilité du signal sous air humide

Après l’installation du sécheur, la stabilité du capteur sous de l’air ayant des taux d’humidité relative compris entre 2 et 72% a été considérée. La Figure 56 présente le suivi en temps réel de l’absorbance normalisée. Elle montre qu’avec le sécheur et à la longueur d’onde de 600 nm, l’humidité initiale n’a plus aucune influence. Une exposition de 30 minutes à 120 ppb_v d’ozone est détectée en temps réel dans ces conditions.

Nous remarquons que l’absorbance mesurée est toujours stable pour toute variation du taux d’humidité initiale, ne diminue que lorsque l’ozone est présent dans l’air analysé ($t = 74$ minutes) et reste constante après exposition à l’ozone à la fin de l’expérience ($t = 106$ minutes). La mise en place d’un sécheur a permis de stabiliser parfaitement la réponse du capteur à l’ozone dans un air d’humidité variable.

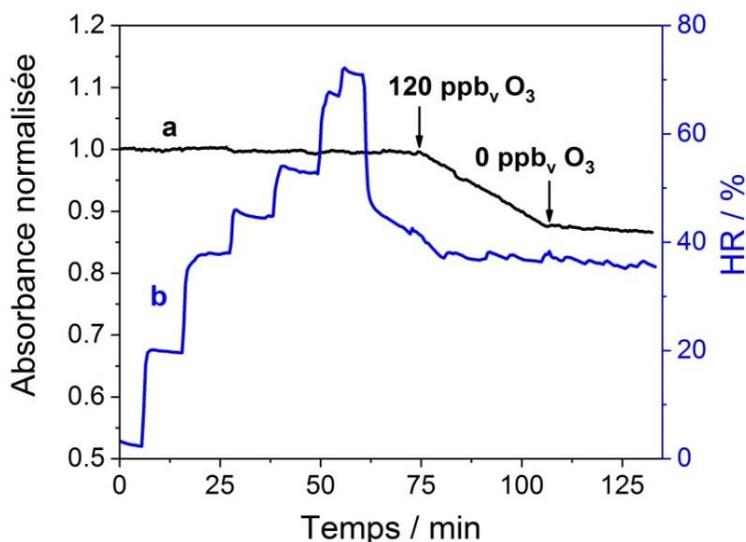


Figure 56 : (a) suivi en ligne de la réponse du capteur en fonction du taux d’humidité relative et sous 120 ppb_v d’ozone. (b) humidité relative.

4.6.1.2. Détermination des valeurs de paramètres cinétiques

La sensibilité à l’ozone (exprimée par k_0) est évaluée pour des films de SiO₂-BM préparés à partir d’une même solution et dans des conditions de dépôt identiques. Les films élaborés sont ensuite exposés pendant 3 heures sous 120 ppb_v d’ozone et à 36% HR initiale.

Les résultats illustrés dans la Figure 57 montrent que les capteurs répondent de manière reproductible sous ozone, qu’ils soient exposés le jour du dépôt (film a) ou après un jour de stockage sous air ambiant (films b et c).

Les résultats expérimentaux corrént bien avec le modèle mathématique, permettant de déduire les valeurs de k_0 (équation 7) et A_{inf} qui sont de $8,1 \times 10^{-5} \text{ ppb}_v^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et $0,137 \pm 3 \times 10^{-3}$ respectivement.

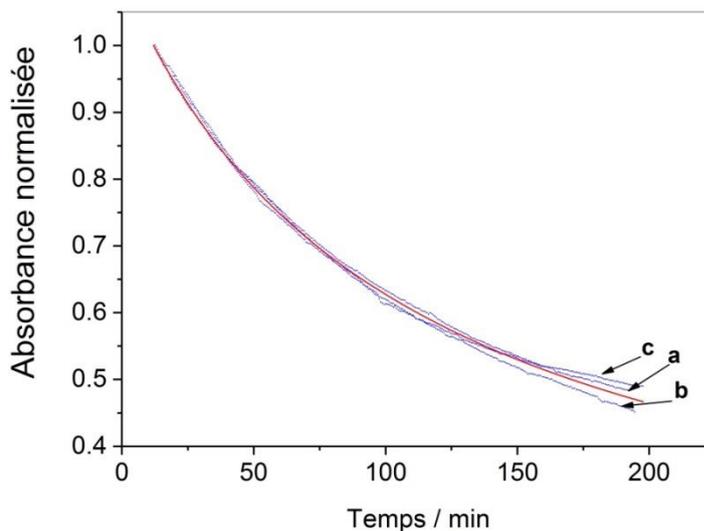


Figure 57 : Courbes expérimentales (bleu) et modèle (rouge) de suivi en ligne de l'absorbance normalisée à 600 nm lors d'une exposition sous 120 ppb_v d'ozone pendant 3 heures de trois capteurs analysés au jour 1 (a) et au jour 2 (b et c).

4.6.2. Influence du vieillissement sur la réponse du capteur

La stabilité du capteur à long terme est évaluée avec un film de SiO₂-BM stocké pendant 50 jours dans une boîte étanche sous air ambiant. L'exposition de ce film sous 120 ppb_v d'ozone pendant 3 heures et sous 36% d'HR montre une réponse similaire à celle obtenue

avec un film frais. La bonne corrélation obtenue avec le modèle est illustrée dans la Figure 58 et conserve toujours la même valeur de k_0 de $8,1 \times 10^{-5} \text{ ppb}_v^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Donc, notre capteur montre une réponse qui est à la fois reproductible et constante même après 50 jours de stockage.

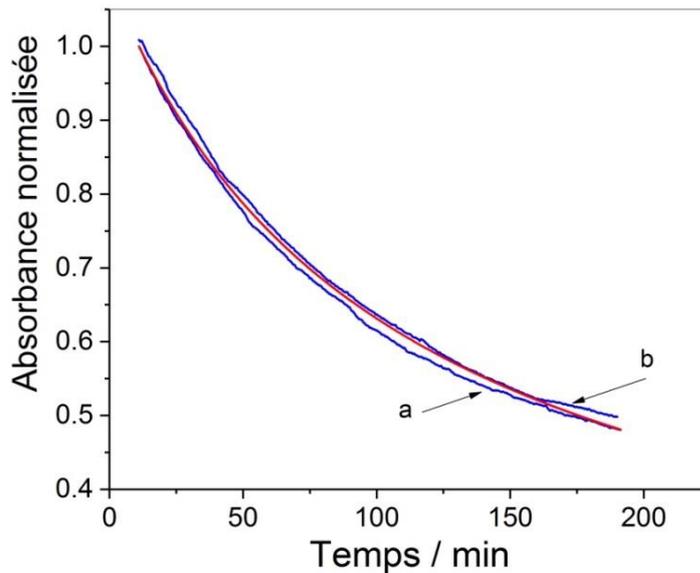


Figure 58 : Courbes expérimentales (bleu) et modèle (rouge) de la réponse de SiO₂-BM exposé sous 120 ppb_v d’ozone pendant 3 heures en fonction du nombre de jours de stockage : (a) jour 1 et (b) jour 50.

4.6.3. Influence de la variation de la température sur la réponse du capteur

Outre l’humidité relative, la température est l’un des paramètres métrologiques pouvant influencer la réponse du capteur. L’impact d’écarts de température sur la réponse du capteur a donc été étudié entre 16 et 40 °C. Le capteur d’ozone élaboré est destiné principalement à une utilisation dans les atmosphères intérieures professionnelles. Pour cette raison, la réponse du capteur à des températures inférieures à 16 °C ou supérieures à 40 °C n’est pas évaluée dans l’ensemble des tests réalisés.

Les films de SiO₂-BM sont exposés pendant 3 heures sous 120 ppb_v d’ozone à 1% d’HR, en utilisant un débit de prélèvement de 350 mL.min⁻¹ et en contrôlant la température à 16, 30 et 40 °C. La variation de la réponse du capteur sous ozone en fonction de la température est présentée dans la Figure 59. Les résultats montrent une diminution plus rapide du signal

Chapitre 4

Élaboration des films siliciques imprégnés par du bleu de méthylène et évaluation de leur réactivité à l’ozone

lorsque la température du flux augmente de 16 à 40 °C, ce qui indique que l’oxydation du bleu de méthylène à l’ozone dépend de la température du flux apporté au capteur.

L’application du modèle mathématique (équation (7)), montre une bonne corrélation avec les données expérimentales résultantes. Les valeurs des constantes cinétiques k et k_0 aux différentes températures en sont déduites et résumées dans le Tableau 18.

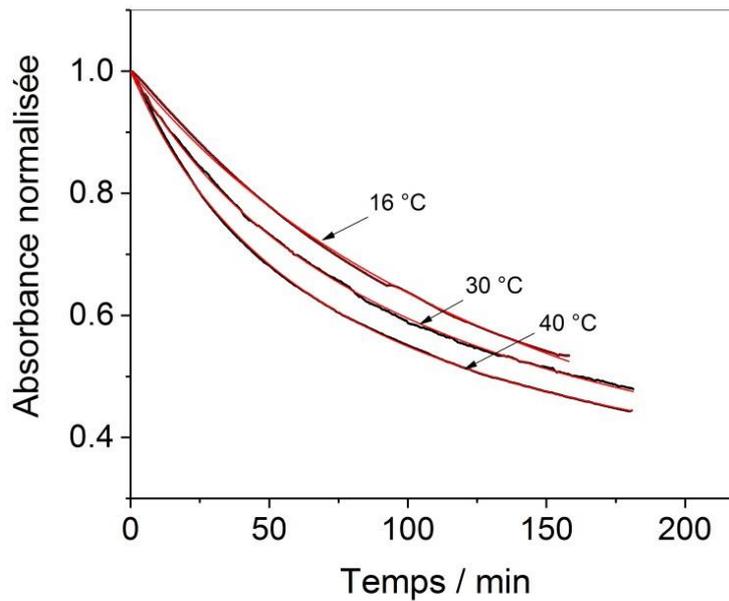


Figure 59 : Courbes expérimentales (noir) et modèles (rouge) de la réponse d’un film de SiO₂-BM à 600nm exposé sous 120 ppbv d’ozone pendant 3h aux différentes températures de 16, 30 et 40 °C.

En comparant les valeurs des constantes cinétiques obtenues aux différentes températures, le capteur montre une réponse 2 fois plus lente sous 120 ppbv d’ozone à 16 °C qu’à la température ambiante de référence de 25 °C. Par contre, une augmentation de la température de 5 °C ou de 15 °C, conduit à une cinétique d’oxydation plus rapide de 1,55 et 1,7 fois respectivement.

Chapitre 4

Élaboration des films siliciques imprégnés par du bleu de méthylène et évaluation de leur réactivité à l’ozone

Tableau 18 : Valeurs des constantes cinétiques k et k_0 obtenues en fonction de la température de fonctionnement.

T (°C)	k (min ⁻¹)	k_0 (ppb _v ⁻¹ .min ⁻¹)
16	5,49x10 ⁻³	4,50x10 ⁻⁵
25	9,70x10 ⁻³	8,08x10 ⁻⁵
30	1,52x10 ⁻²	1,25 x10 ⁻⁴
40	1,73x10 ⁻²	1,37x10 ⁻⁴

Le coefficient de diffusion des molécules de gaz est gouverné par différents paramètres : la température, la pression, la masse, et la taille des molécules. Dans notre cas, la température constitue le paramètre influant sur la diffusion des molécules d’ozone. La diffusion varie proportionnellement à la température selon la méthode de Chapman-Enskog [136] : elle est plus rapide quand la température augmente et plus lente dans le cas inverse. Ainsi, la réponse du capteur d’ozone développé est significativement influencée par la température, ce qui nécessite une compensation de la température dans le dispositif final.

4.6.4. Comparaison des concentrations d’ozone détectées par le capteur et l’analyseur

Des essais d’exposition sous différentes concentrations d’ozone ont été menés avec deux films de SiO₂-BM déposés en même temps mais exposés dans des jours différents. Le premier film est exposé directement à l’ozone (film 1) alors que le deuxième est stocké pendant un jour à l’air ambiant (film 2). Dans les Figure 60 (a1) et (a2), l’évolution de l’absorbance normalisée en fonction du temps observée en variant la concentration d’ozone par palier de 30 minutes de 10 à 500 ppb_v, est représentée. Ces tests sont réalisés avec un débit d’échantillonnage de 350 mL.min⁻¹ et en présence du sécheur. Pour les deux essais on obtient une réponse rapide avec une diminution d’absorbance significative et reproductible sous 12, 50, 117, 203 et 507 ppb_v d’ozone. L’absorbance est stable sous air initialement humide à 35% HR en l’absence d’ozone. Les absorbances expérimentales et calculées sont très correctement corrélées.

Chapitre 4

Élaboration des films siliciques imprégnés par du bleu de méthylène et évaluation de leur réactivité à l’ozone

La réponse des deux capteurs est convertie en concentration d’ozone. Les Figure 60 (b1) et (b2) présentent une comparaison entre les concentrations d’ozone déterminées à partir des équations (10) et (11) avec celles mesurées par l’analyseur d’ozone. Nous observons une bonne concordance entre les concentrations d’ozone déterminées, que ce soit par l’application directe du modèle ou de sa dérivée avec celle indiquées par l’analyseur d’ozone.

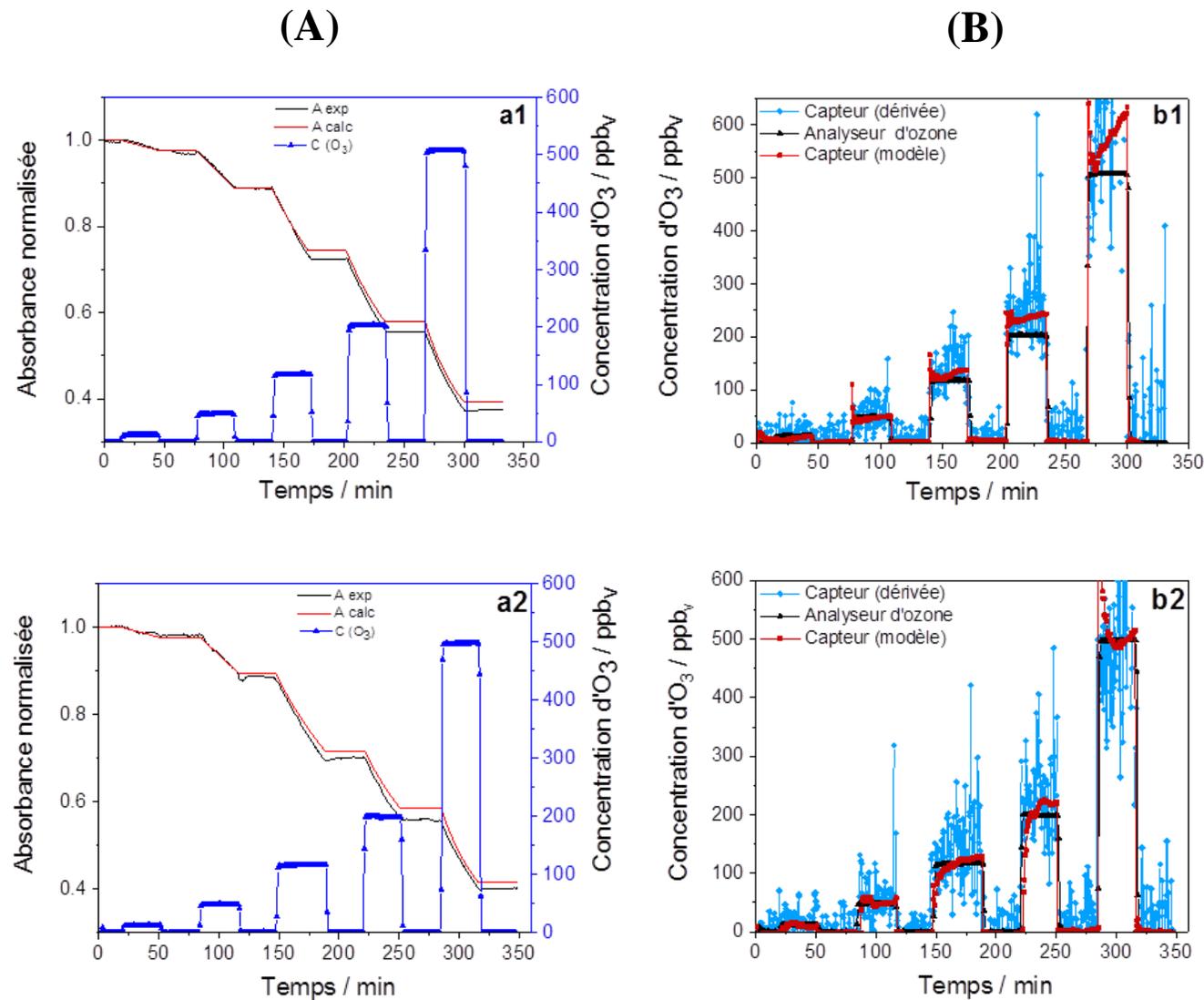


Figure 60 : (A) (a1 et a2) Courbes d'absorbance normalisée expérimentale (noir) et calculée (rouge) des deux capteurs (1 et 2) lors d'une exposition à l'ozone de 12 à 500 ppbv. (B) (b1 et b2) Comparaison des concentrations d'ozone mesurées en temps réel par les capteurs (1 et 2), en appliquant le modèle (■) et la dérivée de l'absorbance en fonction du temps (◆) avec les valeurs contrôlées par l'analyseur d'ozone (▲), (temps d'intégration : 106 ms ; collecte d'un point chaque 30 s).

Notons que le bruit observé, surtout avec le traitement par fonction dérivée, est dû principalement aux mesures effectuées sans optimisation des paramètres de collecte de données (temps d’intégration : 106 ms ; collecte d’un point chaque 30 s). Malgré ce bruit important, les deux méthodes de conversion proposées ont permis de déterminer facilement les concentrations d’ozone détectées à partir des données d’absorbance collectées.

La Figure 61 montre un exemple de cinq décolorations progressives du capteur en fonction de la concentration d’ozone. La diminution de l’absorbance des deux pics d’absorption maximale ne conduit pas à l’observation de nouveaux pics dans le domaine de longueur d’onde visible.

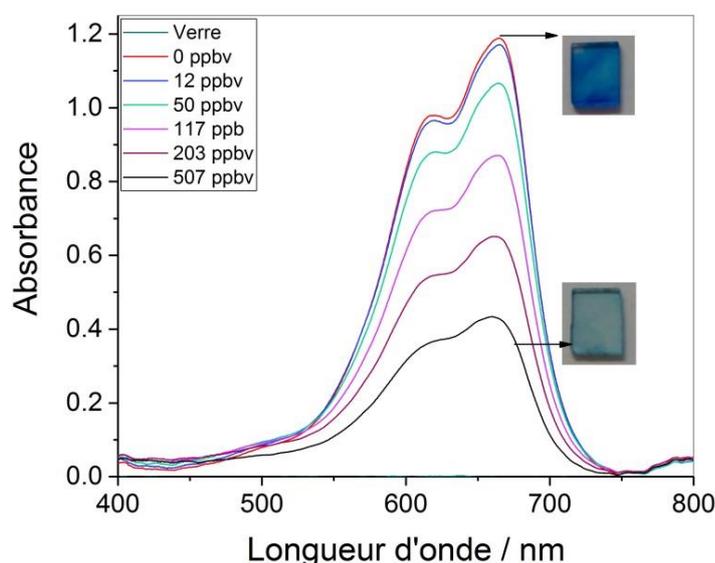


Figure 61 : Évolution des spectres d’absorption du film 1 SiO₂-BM lors d’expositions successives de 30 minutes à concentrations croissantes en ozone de 12 à 500 ppbv.

4.6.5. Sélectivité du capteur d’ozone développé

La réponse des capteurs de gaz est potentiellement influencée par d’autres polluants gazeux, qui peuvent interférer différemment sur la sensibilité du capteur vis-à-vis du gaz cible. Afin d’évaluer sa sélectivité, le capteur de SiO₂-BM est testé en présence d’autres interférents gazeux ayant un pouvoir oxydant analogue à celui de l’ozone. Le dioxyde d’azote, par exemple est fréquemment émis avec l’ozone dans les milieux professionnels, notamment pendant les activités de soudage à l’arc électrique [137]. Les tests de sélectivité du capteur sont donc réalisés en choisissant le dioxyde d’azote, comme interférent gazeux.

4.6.5.1. *Mélange gazeux de l’ozone et du dioxyde d’azote*

Le dioxyde d’azote est un gaz utilisé comme agent d’oxydation, qui est émis dans l’air des milieux professionnels à partir de nombreuses opérations notamment les soudages au gaz et à l’arc électrique, la fabrication et l’utilisation de l’acide nitrique et dans les opérations de nitration. Il se forme suite à la combinaison du monoxyde d’azote, composé instable, avec le dioxygène atmosphérique.

En se basant sur les données du comité scientifique en matière de limites d’exposition professionnelle (SCOEL : “Scientific Committee on Occupational Exposure Limits”), les VLEP pour le dioxyde d’azote sont de 0,5 ppm_v et de 1 ppm_v pour une durée d’exposition de 8 heures et 15 minutes respectivement [138]. L’effet critique du dioxyde d’azote sur la santé est principalement une irritation des voies respiratoires, pour des concentrations qui dépassent les VLEP.

Les différents tests de sélectivité sont réalisés en utilisant le même banc expérimental précédemment décrit dans la Figure 31 du chapitre 3. Des concentrations connues de dioxyde d’azote sont générées directement à partir d’une bouteille de 58 litres (GasDetect, 27 ppm_v). Un régulateur de débit massique étalonné a été utilisé pour diluer le dioxyde d’azote de 27 ppm_v envoyé à 510 ppb_v avec de l’air sec.

La mesure de la concentration de dioxyde d’azote présente dans le mélange préparé nécessite une méthode de mesure spécifique, basée sur l’électrochimie ou la chimiluminescence [138]. Ces analyseurs étaient indisponibles pendant la durée de ces essais. La mesure de la concentration de dioxyde d’azote dans le banc a été testée à l’aide d’un détecteur par photo-ionisation (PID) “le Tiger”. Mais ce détecteur n’est pas sensible au dioxyde d’azote à 510 ppb_v. Par conséquent, la concentration de dioxyde d’azote est calculée en se basant sur la concentration indiquée sur le certificat d’étalonnage de la bouteille de dioxyde d’azote et sur le facteur de dilution de ce gaz dans l’air.

4.6.5.2. *Réactivité du capteur en présence de dioxyde d’azote*

La réponse du capteur de SiO₂-BM est évaluée en présence de dioxyde d’azote avec ou sans ozone. Ces essais expérimentaux sont réalisés en présence de 510 ppb_v de NO₂. Le choix de cette concentration est basé sur la valeur de la VLEP-8h du dioxyde d’azote recommandée par SCOEL.

Chapitre 4

Élaboration des films siliciques imprégnés par du bleu de méthylène et évaluation de leur réactivité à l’ozone

Lors de cet essai, des expositions successives à 134 ppb_v d’ozone, 510 ppb_v de NO₂, 134 ppb_v d’ozone et 510 ppb_v de NO₂ en mélange ont été réalisées. Nous observons dans la Figure 62 (a) une diminution d’absorbance significative lors de chaque exposition à l’ozone (1^{ère} à 30 minutes, 2^{ème} à 190 minutes et 3^{ème} à 250 minutes). Au contraire, aucune réponse n’a été observée lorsque le capteur a été exposé à 510 ppb_v de NO₂ de 100 à 160 minutes et après à 294 minutes. Ainsi, la présence de 510 ppb_v de NO₂, concentration équivalente à la VLEP-8h du dioxyde d’azote, n’interfère pas dans la détection de l’ozone. Par conséquent, ce capteur, basé sur un film de SiO₂-BM, ne peut pas être appliqué à la détection de dioxyde d’azote dans les milieux professionnels. La réponse du capteur a également été calculée à l’aide de l’équation (9) et montre toujours une adéquation correcte avec la réponse expérimentale, même si un léger écart apparaît entre expérience et calcul en présence de dioxyde d’azote.

La Figure 62 (b) présente les concentrations en ozone déterminées pendant cet essai par le modèle et par la fonction dérivée, en appliquant l’équation (10) et (11) respectivement. Nous pouvons constater que les concentrations en ozone mesurées par l’analyseur correspondent bien à celles calculées par les deux méthodes lorsque l’ozone est introduit seul dans l’air. Cependant, lorsque 134 ppb_v d’ozone ont été générés en présence de 510 ppb_v de NO₂, la concentration déterminée par le capteur est proche de 90 ppb_v. En parallèle, la concentration affichée par l’analyseur est également inférieure à celle attendue, seulement 125 ppb_v ont été mesurés. Notons que dans le mélange gazeux préparé, la concentration en dioxyde d’azote est cinq fois supérieure à celle de l’ozone. Dans ces conditions, la réaction entre les deux molécules induit la formation de NO₃ et de N₂O₅ selon les réactions 3 et 4.



De plus, la présence d’HNO₃ résultant de la réaction 5 entre NO₂ et l’humidité est également possible. La concentration initiale en ozone générée est donc partiellement consommée par la formation d’autres espèces gazeuses.

L’analyseur d’ozone est placé dans le système fluide bien avant le capteur, comme présenté dans la Figure 31. Il est alors possible que la concentration réelle en ozone mesurée par le capteur soit

inférieure à celle mesurée par l’analyseur d’ozone en raison du temps supplémentaire nécessaire pour le transfert de gaz conduisant à une réaction plus avancée avant la détection.

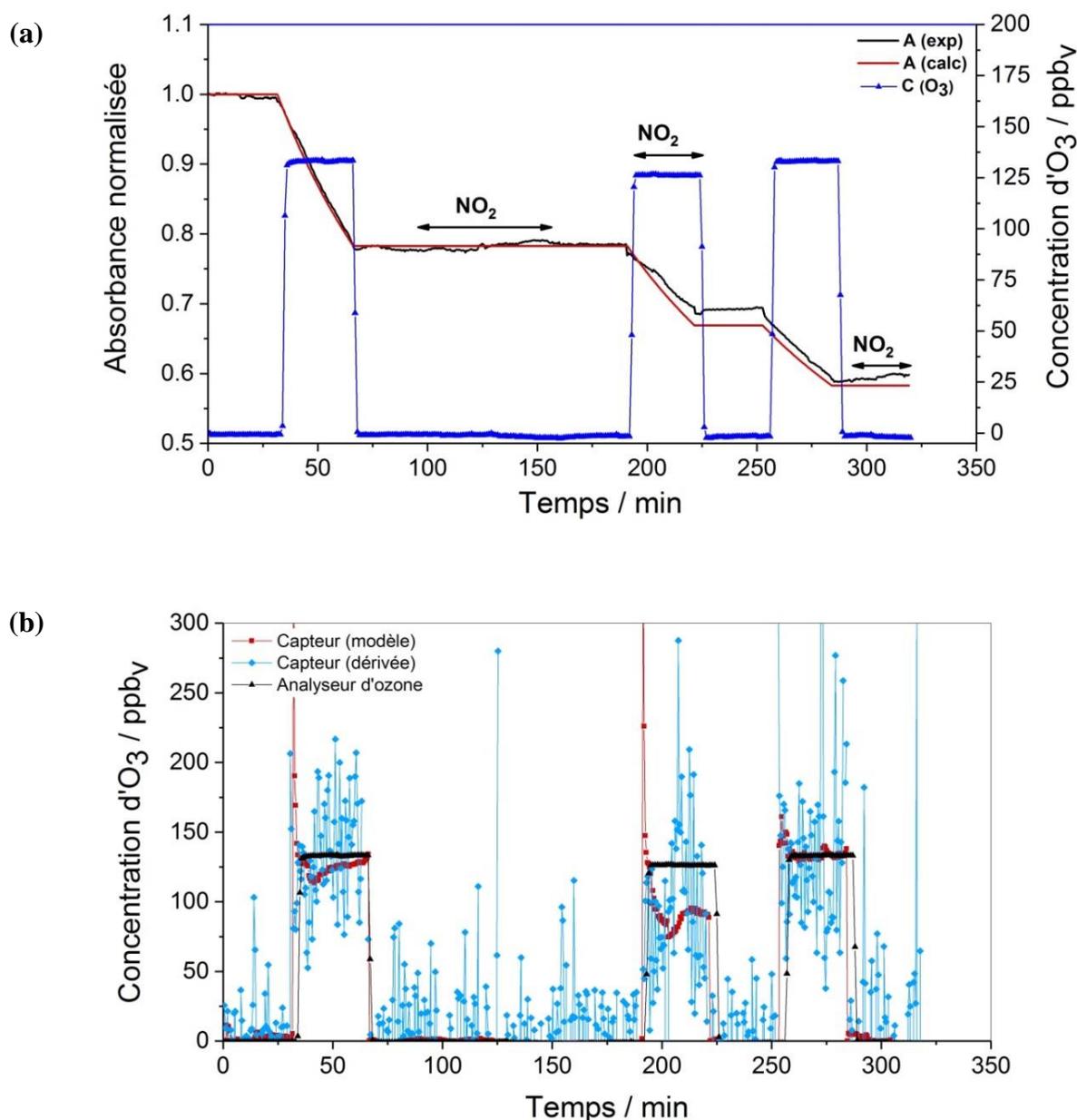


Figure 62 : (a) Courbes expérimentale (noir) et calculée (rouge) de l’absorbance normalisée à 600 nm en fonction du temps, en présence de 0 ou 134 ppbv d’ozone et de 0 et ou 510 ppbv de dioxyde d’azote. (b) Comparaison des concentrations d’ozone mesurées par le capteur en appliquant le modèle (■), la dérivée de l’absorbance en fonction du temps (◆) avec celles contrôlées par l’analyseur d’ozone (▲), (temps d’intégration : 106 ms ; collecte d’un point chaque 30 s).

En conclusion, le capteur à base de bleu de méthylène adsorbé sur une couche mince de silice mésoporeuse ne détecte pas le dioxyde d’azote. De plus, la précision de la mesure de la concentration d’ozone en présence de dioxyde d’azote dépend essentiellement de la distance entre la source d’échantillonnage et le détecteur, qui doit être aussi courte que possible. Nous attribuons la perte de précision en présence de dioxyde d’azote à un biais méthodologique, notre banc de mesure imposant un temps non nul entre la mesure de contrôle par l’analyseur et celle du capteur. Les futurs développements permettant d’aller vers un capteur individuel portable devrait supprimer ce type de biais.

4.7. Mesures dans des conditions d’expositions réelles

L’application du capteur pour l’évaluation des expositions professionnelles, exige une mesure en temps réel et un contrôle précis pour toute variation soudaine de la concentration d’ozone dans l’air, le but étant d’avertir le plus tôt possible les opérateurs en cas d’exposition à des concentrations d’ozone dépassant les VLEP fixées. La réponse du capteur doit être indépendante des autres facteurs interférents notamment l’humidité et les polluants gazeux.

Nous décrivons dans cette section l’évaluation du capteur d’ozone à base de SiO_2 -BM dans un contexte complexe et proche des conditions opérationnelles réelles dans les milieux professionnels. Nous décrivons des scénarios d’exposition de courte durée, dans lesquels le capteur est exposé à différentes concentrations d’ozone de 10, 50 et 200 ppb_v , correspondantes au dixième, au demi de la VLEP-8h et à la VLEP-15min respectivement. Des changements en concentration d’ozone sont effectués toutes les 5 minutes, accompagnés d’une variation du taux d’humidité relative dans l’air et de l’ajout de dioxyde d’azote.

4.7.1. Scénario d’exposition en présence de dioxyde d’azote

La performance du capteur est évaluée dans un premier scénario d’exposition en présence à la fois d’ozone et de dioxyde d’azote. Le film de SiO_2 -BM est soumis à des variations d’humidité relative (34 à 64%), de concentration en ozone (10 à 200 ppb_v) et en dioxyde d’azote (0 ou 510 ppb_v) toutes les cinq minutes pendant une durée d’exposition cumulée de 85 minutes.

Le profil d’absorbance normalisée de cette expérience et la courbe d’absorbance calculée selon l’équation (9) sont illustrés dans la Figure 63 (a). Les concentrations en ozone détectées par le

capteur sont calculées en se basant sur les données d’absorbances expérimentales et sont présentées dans la Figure 63 (b).

Les valeurs de concentrations calculées par l’équation (10) sont comparées à celles indiquées par l’analyseur d’ozone. La concentration calculée correspond bien à celle mesurée en présence d’ozone seul dans l’air à 200 ppb_v. A l’opposé, les concentrations faibles de 10 à 50 ppb_v sont surestimées par notre capteur. Le temps nécessaire pour atteindre une valeur constante de la concentration n’est pas négligeable et lorsque l’on considère des expositions courtes comme c’est le cas dans ces scénarios, cela induit une erreur significative sur la réponse donnée par le capteur. Ce phénomène est particulièrement visible aux faibles concentrations en ozone. Le décalage entre les concentrations détectées par le capteur et l’analyseur à des faibles concentrations n’est pas aussi problématique lors des tests réalisés avec une durée d’exposition de 30 minutes (Figure 60).

Lorsque l’ozone est généré à 200 ppb_v en présence de 510 ppb_v de NO₂, la concentration déterminée par le capteur est approximativement de 136 ppb_v en ozone. Dans ces conditions l’analyseur affiche une concentration de 189 ppb_v, inférieure à celle générée. Cette différence est due à la réaction entre l’ozone et le dioxyde d’azote conduisant à la formation d’autres espèces gazeuses (réactions 3 à 5). A nouveau nous attribuons l’écart entre les indications de l’analyseur et celles du capteur à la longueur de canalisation entre l’analyseur et le capteur. Pour vérifier cette hypothèse, il aurait fallu faire des essais à des débits variables pour montrer que des temps de séjour différents induisaient des réponses différentes. Malheureusement, les contraintes de temps et des difficultés d’approvisionnement en dioxyde d’azote nous ont empêchés d’effectuer ce contrôle.

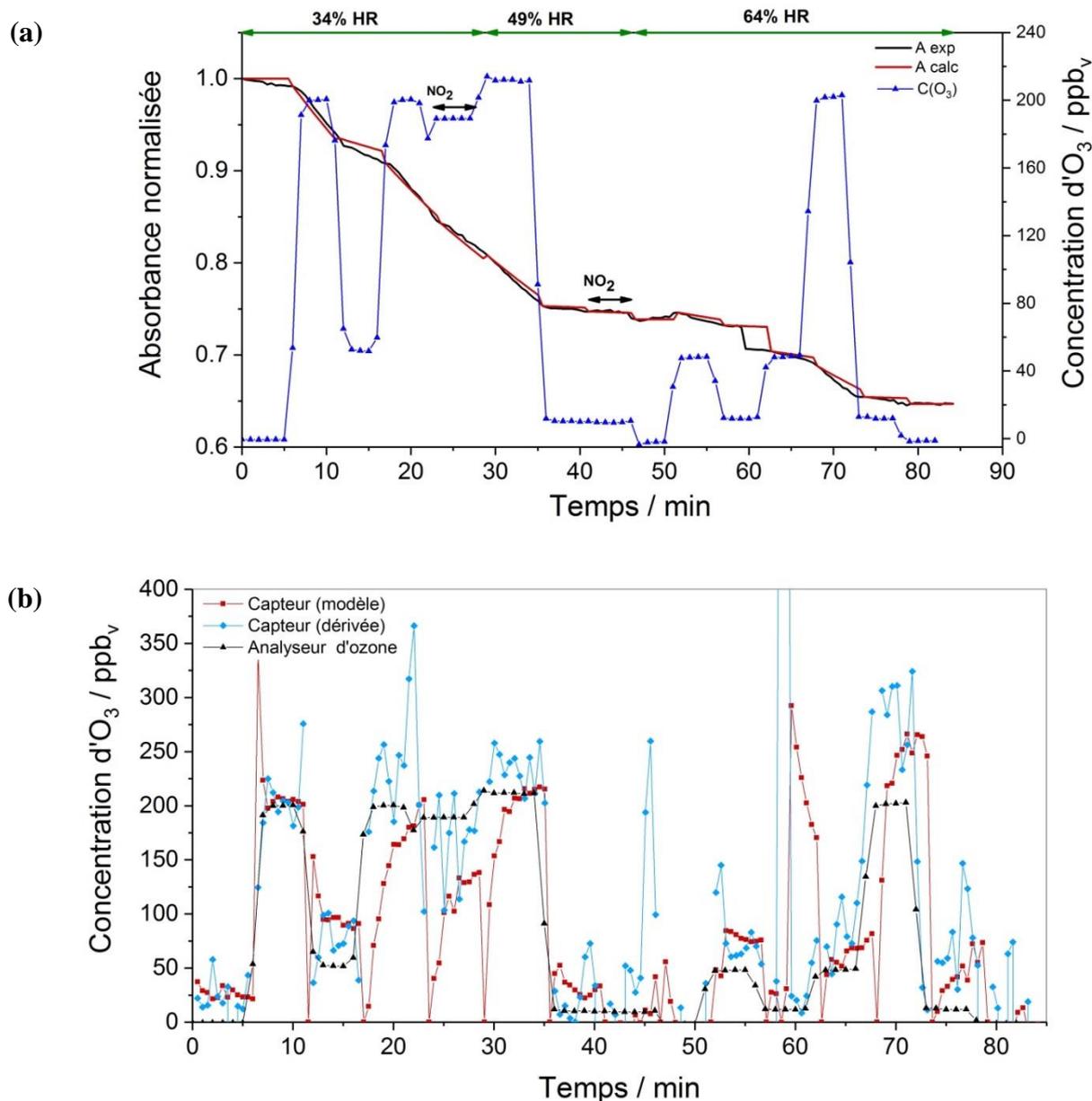


Figure 63 : (a) Courbes expérimentale (noir) et calculée (rouge) de l’absorbance normalisée à 600 nm en présence de 0, 10, 50 ou 200 ppb_v d’ozone, 0 ou 510 ppb_v de dioxyde d’azote et 34, 49 et 64% d’HR. (b) Comparaison des concentrations d’ozone mesurées par le capteur, en appliquant le modèle (■) et la dérivée de l’absorbance en fonction du temps (◆) avec celles contrôlées par l’analyseur d’ozone (▲), (temps d’intégration : 106 ms ; collecte d’un point chaque 30 s).

Malgré le bruit de la réponse qui persiste, l’utilisation de la dérivée de l’absorbance en fonction du temps montre une meilleure corrélation avec la mesure de l’analyseur.

Cette expérience valide à nouveau que la réponse du capteur n’est pas influencée par la variation du taux d’humidité relative dans l’air de 34 à 64%.

4.7.2. Scénario d’exposition sans interférents gazeux

Dans un deuxième scénario d’exposition le film de SiO₂-BM est soumis à des concentrations en ozone de 10 à 200 ppb_v, qui varient chaque 5 minutes et pour une durée d’exposition cumulée de 115 minutes. Cet essai est réalisé sans ajout de dioxyde d’azote, et en faisant varier la teneur en humidité relative dans l’air de 34 à 65%. Les paramètres de collecte des données optiques sont optimisés : le temps d’intégration est augmenté de 103 ms à 12,7 s et l’enregistrement a lieu toutes les 26 s.

La Figure 64 (a) montre la bonne corrélation obtenue entre la réponse du capteur et l’absorbance calculée en utilisant l’équation (9). De plus, la Figure 64 (b) compare les valeurs de concentrations d’ozone mesurées par l’analyseur à celles calculées en appliquant les équations (10) et (11) sur les données expérimentales.

La détermination de faibles concentrations d’ozone, inférieures à 60 ppb_v, montre une différence entre la concentration attendue et la réponse du capteur à cette échelle de temps relativement courte. Cela entraîne une erreur d’environ 30%, y compris aux concentrations élevées. Cela peut être dû aux temps d’exposition relativement courts ou à l’équation (10) appliquée pour convertir l’absorbance en concentration. Le calcul utilisant l’équation (10) est sensible à un décalage à un instant donné de la valeur d’absorbance. La nature cumulative du capteur génère la propagation de cette erreur sur toutes les mesures suivantes.

En traitant les données expérimentales, obtenues dans des conditions de mesures optiques optimisées, avec la dérivée en fonction du temps (équation (11)) les effets de décalages sont éliminés et les écarts entre les concentrations d’ozone déterminées par le capteur et l’analyseur sont nettement plus faibles.

Le capteur de SiO₂-BM répond d’une manière significative et rapide aux variations en concentrations d’ozone générées dans des conditions expérimentales s’approchant de la réalité. La concentration d’ozone déterminée en appliquant la dérivée en fonction du temps sur les données expérimentales est très proche de la concentration cible.

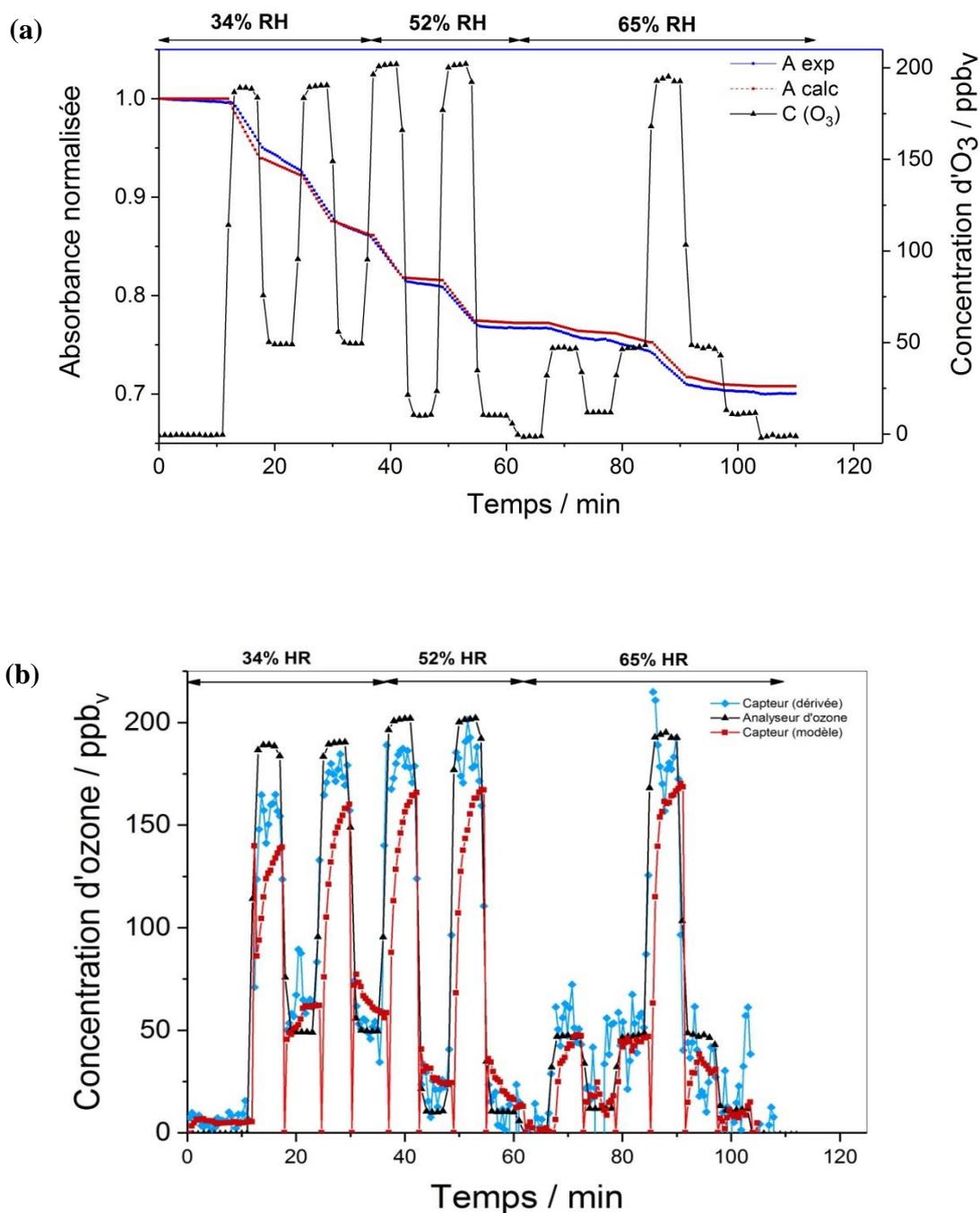


Figure 64 : (a) Courbes expérimentale (bleu) et calculée (rouge) de l'absorbance normalisée à 600 nm en présence de 0, 10, 50 ou 200 ppb_v d'ozone et 34, 52 et 65% HR. (b) Comparaison des concentrations détectées par le capteur, en appliquant le modèle (■) et la dérivée de l'absorbance en fonction du temps (◆) avec les concentrations contrôlées par l'analyseur d'ozone (▲), (temps d'intégration : 12,7 s ; collecte d'un point chaque 26 s).

4.7.2.1. Estimation de la limite de détection

La limite de détection notée L_D , pouvant être détectée par le système de mesure, est calculée par l'équation (13) :

$$L_D = \mu_{blanc} + 3\sigma_{blanc} \quad (13)$$

μ_{blanc} et σ_{blanc} représentent respectivement la moyenne et l'écart-type sur les x mesures de blancs.

La limite de détection de notre capteur est estimée en se basant sur les résultats obtenus dans les conditions de mesures optiques optimales (Figure 64), afin d'éliminer au maximum le bruit du signal. Alors, en se basant sur les valeurs d'absorbances mesurées sous air humide à 34% HR et en absence d'ozone (plage : 0-10 minutes), les valeurs de μ_{blanc} et σ_{blanc} sont déduites et égales à 6 ppb_v et 2,8 respectivement (Figure 65). Ainsi, nous pouvons en conclure que le film de SiO₂-BM montre une limite de détection de 14,4 ppb_v d'ozone.

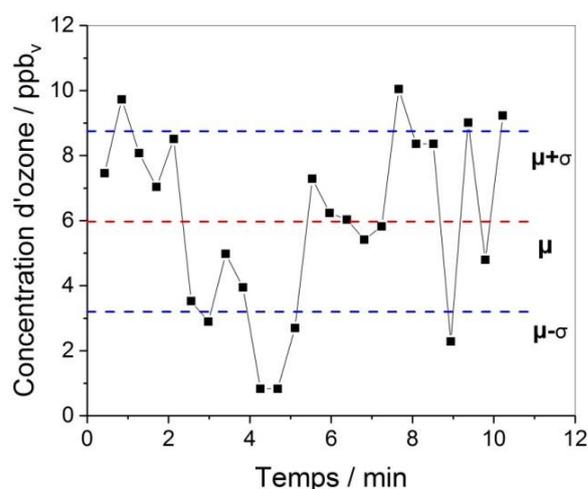


Figure 65 : Estimation de la limite de détection du capteur : μ et σ affichées sont respectivement la moyenne et l'écart-type des mesures présentées entre 0 et 10 minutes dans la Figure 64.

4.7.2.2. Calcul du temps de réponse et de recouvrement du capteur

Parmi les caractéristiques du capteur (sensibilité, stabilité ...), le temps de réponse est un critère important à prendre en compte pour suivre l'évolution temporelle du capteur en présence d'ozone. Il sert à quantifier la rapidité de la réponse du capteur. La détermination de cette grandeur nécessite d'exposer le capteur à des échelons de concentrations d'ozone, que ce soit des échelons montants ou descendants en un temps relativement court.

Chapitre 4

Élaboration des films siliciques imprégnés par du bleu de méthylène et évaluation de leur réactivité à l’ozone

En se basant sur la réponse illustrée dans la Figure 64, nous avons calculé le temps de réponse et de recouvrement du capteur de SiO₂-BM et de l’analyseur d’ozone sur différents échelons de concentrations. Un récapitulatif des valeurs calculés est présenté dans le Tableau 19. On note :

- **t₀** : temps initiale à l’exposition sous l’ozone ;
- **t’₀** : temps de retour à la concentration initiale ou à l’air zéro;
- **t_{dm}** : temps du retard à la montée, représentant le temps nécessaire pour que la concentration mesurée augmente, à partir de sa valeur initiale, de 10% de sa variation totale ;
- **t_R(80%)** : temps de réponse du capteur après une variation brusque de la concentration jusqu’à ce que la mesure à la sortie du capteur soit égale à 80% de la valeur finale ;
- **t_R(90%)** : temps de réponse du capteur après une variation brusque de la concentration jusqu’à ce que la mesure à la sortie du capteur soit égale à 90% de la valeur finale ;

Si le capteur est exposé à l’ozone puis soumis à l’air zéro :

- **t_{dr}** : temps de retard à la chute, représentant le temps nécessaire pour que la concentration mesurée diminue, à partir de sa valeur initiale, de 10% de sa variation totale ;
- **t_r(80%)** : temps de recouvrement du capteur, jusqu’à ce que la mesure à la sortie du capteur soit égale à 80% de la valeur finale ;
- **t_r(90%)** : temps de recouvrement du capteur, jusqu’à ce que la mesure à la sortie du capteur soit égale à 90% de la valeur finale.

Les temps de réponse sont déterminés sur plusieurs consignes de concentrations en ozone :

- Exposition à 47 ppb_v d’ozone, précédée d’une exposition à l’air (Figure 66).
- Exposition continue à l’ozone de 10 à 200 ppb_v (Figure 67).

D’après les temps de réponse calculés, la détection de l’ozone par le capteur est similaire à celle décelée par l’analyseur. Le capteur demande un temps de réponse t_R(90%) de 60 s pour détecter 47 ppb_v d’ozone après une exposition à l’air, par rapport à 99 s nécessaire à l’analyseur. Pour des expositions à des concentrations plus élevées de 200 ppb_v, précédées d’une exposition à 10 ppb_v, le capteur demande un temps de réponse t_R(90%) de 114 s (138 s par l’analyseur). Nous remarquons également dans les deux cas, que le délai de la réponse est plus long dans le cas de d’analyseur d’ozone par rapport à notre capteur.

Chapitre 4

Élaboration des films siliciques imprégnés par du bleu de méthylène et évaluation de leur réactivité à l’ozone

Ainsi, le capteur détecte les variations en concentrations d’ozone, avec un temps de réponse court et inférieur à celui obtenu avec l’analyseur d’ozone. Le temps de réponse augmente avec les concentrations d’ozone auxquelles il est exposé.

D’autre part, l’analyseur montre un temps de recouvrement $t_r(90\%)$ de 54 s après une exposition à 12 ppb_v d’ozone (Figure 68). Ce temps de recouvrement n’a pas pu être calculé pour le capteur vu le bruit élevé de la réponse obtenue entre 100 et 106 minutes.

Les valeurs de temps de réponse et de recouvrement déterminées ici sont certainement plus grandes que les valeurs intrinsèques au capteur lui-même. En effet, une part, peut être non négligeable, de ce temps de réponse est certainement attribuable au banc de mesure lui-même. L’évaluation de ces temps de réponse et de recouvrement devra donc être reprise avec le matériel miniaturisé et optimisé.

Chapitre 4

Élaboration des films siliciques imprégnés par du bleu de méthylène et évaluation de leur réactivité à l'ozone

Tableau 19 : Comparaison des temps de réponse du capteur de SiO₂-BM et de l'analyseur d'ozone Thermo Scientific.

Analyseur d'ozone								Capteur					
Situation d'exposition		Temps de réponse (secondes)											
C1 (ppb _v)	C2 (ppb _v)	t _{dm}	t _R (80%)	t _R (90%)	t _{dr}	t _r (80%)	t _r (90%)	t _{dm}	t _R (80%)	t _R (90%)	t _{dr}	t _r (80%)	t _r (90%)
0	47	12	84	99	—	—	—	—	54	60	—	—	—
10	200	60	120	138	—	—	—	30	105	114	—	—	—
12	0	—	—	—	22	48	54	—	—	—	—	—	—

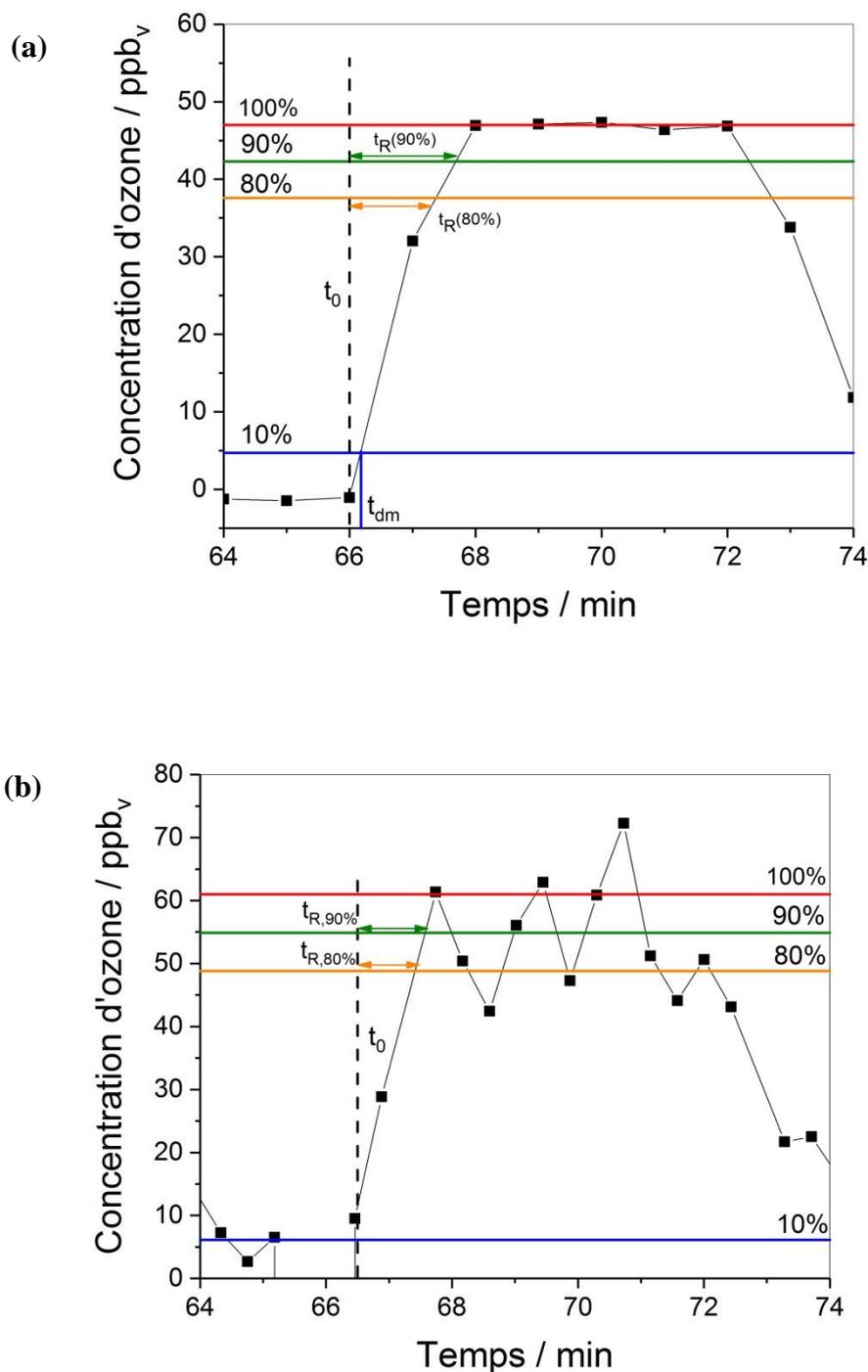


Figure 66 : Temps de réponse de (a) l’analyseur d’ozone Thermo Scientific et (b) du capteur SiO₂-BM à une concentration d’ozone de 47 ppb_v précédé d’une exposition à l’air zéro.

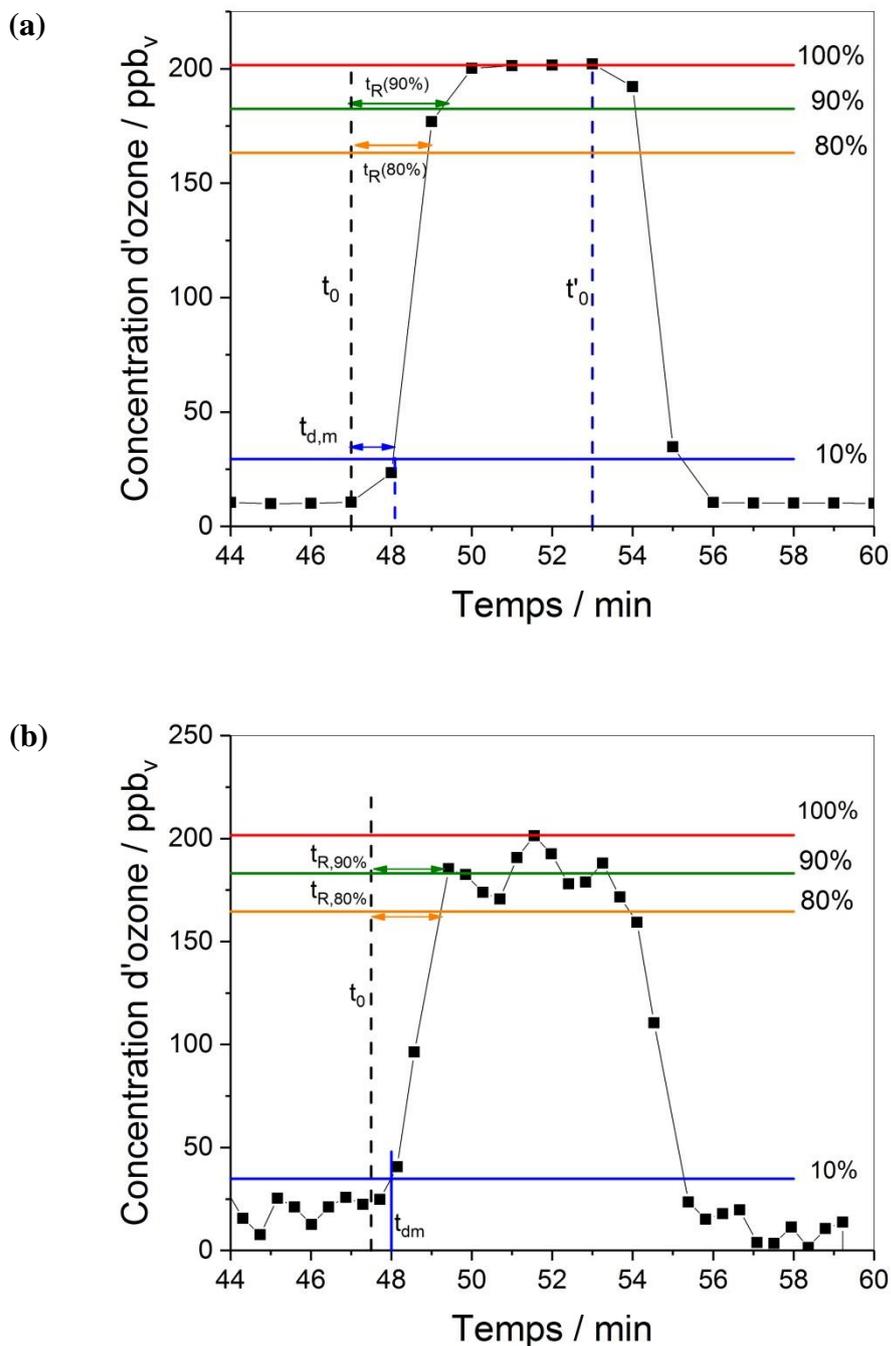


Figure 67 : Temps de réponse de (a) l’analyseur d’ozone Thermo Scientific et (b) du capteur SiO₂-BM à une exposition en continu de 10 à 200 ppbv d’ozone.

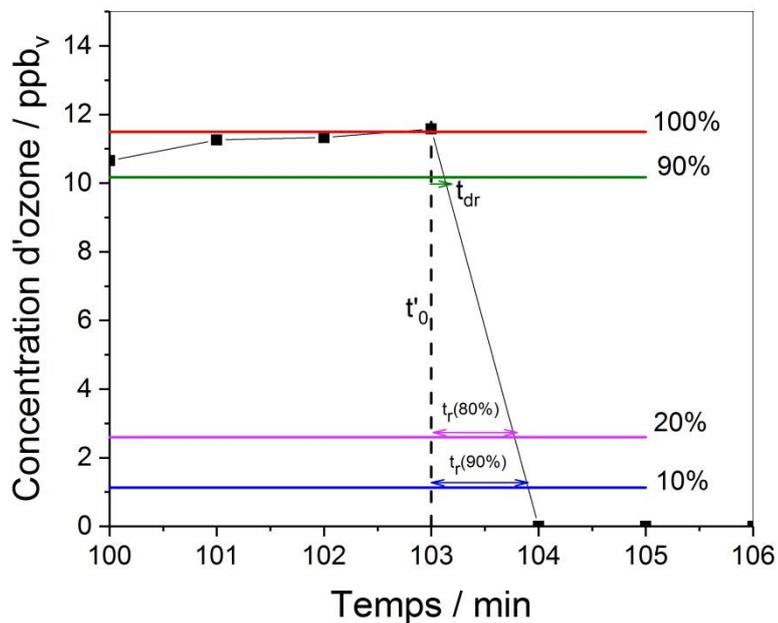


Figure 68 : Temps de recouvrement de l’analyseur d’ozone Thermo Scientific après une exposition à 12 ppb_v d’ozone.

4.8. Conclusion

Dans de ce chapitre, nous avons présenté le développement d’un capteur optique pour la détection en temps réel de l’ozone. La molécule sensible de ce capteur est le bleu de méthylène, un colorant peu coûteux pour la détection de l’ozone. Ce colorant est adsorbé sur une couche mince ($183,14 \pm 6,41$ nm) de silice mésoporeuse, déposée par trempage-retrait sur une plaque de verre.

Nous avons montré que la qualité des films de silice dépend de l’humidité relative lors du dépôt. Ainsi, l’adsorption du bleu de méthylène sur les mésopores est modifiée et une absorbance de l’ordre de 0,8 est obtenue en contrôlant l’humidité relative à 50%. L’homogénéité et la répétabilité des dépôts sont améliorées par rapport aux films de silice élaborés sous air ambiant (coefficient de variation de $6,5\% < 11\%$).

La diminution d’absorbance résultant de la réaction d’oxydation du bleu de méthylène par l’ozone est irréversible.

La réponse du capteur dépend du débit d’échantillonnage d’air et est influencée par l’humidité. Le bleu de méthylène est très sensible à la variation du taux d’humidité relative (entre 0 et 50%).

Les caractéristiques du capteur sous air initialement humide ont été évaluées en modifiant deux facteurs : en ajoutant un sécheur d’air basé sur un tube de Nafion[®] d’une part, qui diminue et stabilise l’humidité de l’air échantillonné, et d’autre part, en mesurant l’absorbance du matériau à 600 nm, longueur d’onde à laquelle les variations d’absorbance induites par l’humidité sont minimales. Dans ces conditions d’exposition, le capteur révèle une constante cinétique reproductible à 120 ppb_v d’ozone et une réponse constante jusqu’à 50 jours de stockage sous air ambiant. Nous avons également montré que la dégradation du bleu de méthylène sous ozone est influencée par la température.

Le capteur ne répond pas à 500 ppb_v de NO₂. En présence de dioxyde d’azote, la concentration d’ozone détectée est inférieure à celle générée. Cette différence résulte d’une consommation partielle de l’ozone en présence d’un excès de dioxyde d’azote, conduisant à la formation d’autres espèces gazeuses (NO₃ et N₂O₅), d’autant plus importante que le temps de séjour entre la cellule de mélange et la cellule de détection est long.

La réponse du capteur est évaluée dans des scénarios d’exposition de courtes durées avec ou sans dioxyde d’azote. Le capteur montre une détection rapide aux différents pics d’exposition à 10, 50 et

Chapitre 4

Élaboration des films siliciques imprégnés par du bleu de méthylène et évaluation de leur réactivité à l’ozone

200 ppb_v d’ozone. Aucune influence de la variation du taux d’humidité relative initiale ou de la présence de dioxyde d’azote n’est observée sur la réponse du capteur.

Une équation mathématique dérivant du modèle cinétique de pseudo-second ordre est appliquée sur le signal du capteur. Ce modèle montre une bonne corrélation avec la réponse expérimentale du capteur, permettant ainsi de calculer les valeurs de constante cinétique pour les différents tests d’exposition. Les concentrations d’ozone détectées dans l’air analysé ont par la suite été déterminées à partir de l’absorbance mesurée et en utilisant deux modes de calculs différents. Le premier prédit la concentration d’ozone suite à l’application directe du modèle proposé, alors que le second utilise la dérivée de l’absorbance en fonction du temps. Les concentrations d’ozone résultantes du premier calcul sont différentes de celles indiquées par l’analyseur d’ozone. Ces erreurs résultent d’un décalage cumulatif de la réponse mesurée, qui fausse les concentrations d’ozone mesurées. Le traitement des données avec la dérivée permet l’élimination des effets de décalages et une détermination précise des concentrations d’ozone ciblées.

Le capteur développé à base de SiO₂-BM permet une évaluation temporelle des concentrations d’ozone, avec une limite de détection de 14,4 ppb_v et une limite de quantification de 34 ppb_v. Le capteur montre des détections rapides, exprimées par un temps de réponse court, dépendant des niveaux de concentrations et inférieurs à ceux obtenus avec l’analyseur d’ozone.

Chapitre 5 :
***Effet de l'orientation des pores de la
silice et de l'ionicité du colorant sur
la réponse du capteur***

Ce chapitre est consacré à la description des quelques tests supplémentaires réalisés, montrant les premiers résultats obtenus et pouvant être de nouvelles perspectives à ce projet. La première partie (5.1) présente les essais réalisés avec le bleu de méthylène adsorbé sur des films de SiO₂ avec des mésopores perpendiculairement orientés au support et préparés selon deux méthodes différentes : croissance par le procédé Stöber et auto-assemblage assisté par voie électrochimique. Dans la partie 5.2, on évalue l'intérêt de la substitution du bleu de méthylène par un colorant hydrophobe, le β -carotène.

5.1. Synthèse des films de SiO₂ à mésopores perpendiculairement orientés

Deux méthodes de synthèse simples sont couramment utilisées au LCPME pour préparer des films de silice à mésopores perpendiculairement orientés, à savoir les approches de croissance par Stöber-solution et par auto-assemblage électrochimiquement assisté (EASA).

5.1.1. Croissance spontanée des films de SiO₂ par le procédé Stöber

Récemment, la synthèse de couches minces de silice à mésopores perpendiculairement orientés réalisée via une croissance spontanée par le procédé Stöber, a été rapportée par Teng *et al.* [139]. C'est un processus d'auto-assemblage utilisant des précurseurs de silice avec des agents structurants tensioactifs (tel que le CTAB) dans une solution aqueuse d'éthanol en milieu basique (généralement l'ammoniaque). CTA⁺ peut s'adsorber et former des assemblages de micelles sur une surface de verre ou d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) négativement chargées (Figure 69). Le silicate hydrolysé peut ensuite être déposé entre les micelles et le substrat. La structure silice-CTAB évolue en micelles cylindriques à l'interface solution/substrat, entraînant la croissance des méso-canaux de silice perpendiculaire à la surface. L'arrangement de pores dans les couches de silice ainsi synthétisées favorise le transfert de molécules d'ozone par les méso-canaux, ce qui est intéressant pour notre application.



Figure 69 : illustration du processus de formation de couches de silice à mésopores perpendiculairement orientés, déposés sur un substrat via la procédure de croissance spontanée de Stöber [139].

Dans ce contexte, les films de silice à mésopores perpendiculairement orientés sont susceptibles d'offrir des propriétés plus intéressantes que ceux à orientation parallèle. L'adsorption du bleu de méthylène sera probablement améliorée, de même que la cinétique de la réponse du capteur à l'ozone. Cette méthode présente l'avantage d'être facile, rapide et efficace pour préparer des films de silice uniformes, couvrant la totalité de la surface du substrat. Pour toutes ces raisons, nous avons testé cette approche de préparation des films de silice par le procédé Stöber.

5.1.1.1. Synthèse et caractérisation

Les films de silice mésoporeuse sont déposés sur des plaques de verre de dimensions 8x9x1 mm, à partir d'une solution de Stöber, en appliquant le protocole de synthèse décrit par Teng *et al.*[139]. La solution consiste en un mélange de 0,08 g de CTAB, 15 mL d'éthanol, 35 mL d'eau et 5 μL d'une solution aqueuse d'ammoniaque concentrée (28%), auquel 0,04 mL de TEOS est ajouté sous agitation. Les plaques de verre sont fixées sur un support en Téflon et immergées ensuite dans la solution ainsi préparée (Figure 70 a). La croissance du film est effectuée sans agitation à 60 °C pendant 72 h. Les films de silice obtenus sont rincés à l'eau, puis stabilisés pendant une nuit à 130 °C, le tensioactif est éliminé par calcination à 450 °C pendant 5 heures.



Figure 70 : Photographies (a) des plaques de verre immergées dans la solution pendant l'étape de croissance des films de silice. (b) Film SiO₂-BM d'aspect homogène et de couleur bleu clair.

Les films de SiO₂ ainsi obtenus sont caractérisés en microscopie électronique à transmission (MET) avec un TEM / STEM froid JEM-ARM 200F. Des petits morceaux de film sont enlevés et déposés sur une grille de cuivre recouverte de carbone pour l'observation en MET. D'après les clichés résultants, illustrés dans la Figure 71, nous observons que les films de silice élaborés montrent une surface homogène. L'épaisseur des films élaborés dans les conditions de dépôt appliquées (temps de dépôt : 72 h et $n_{\text{CTAB}}/n_{\text{TEOS}} : 1,2$) est de 150 à 160 nm [140].

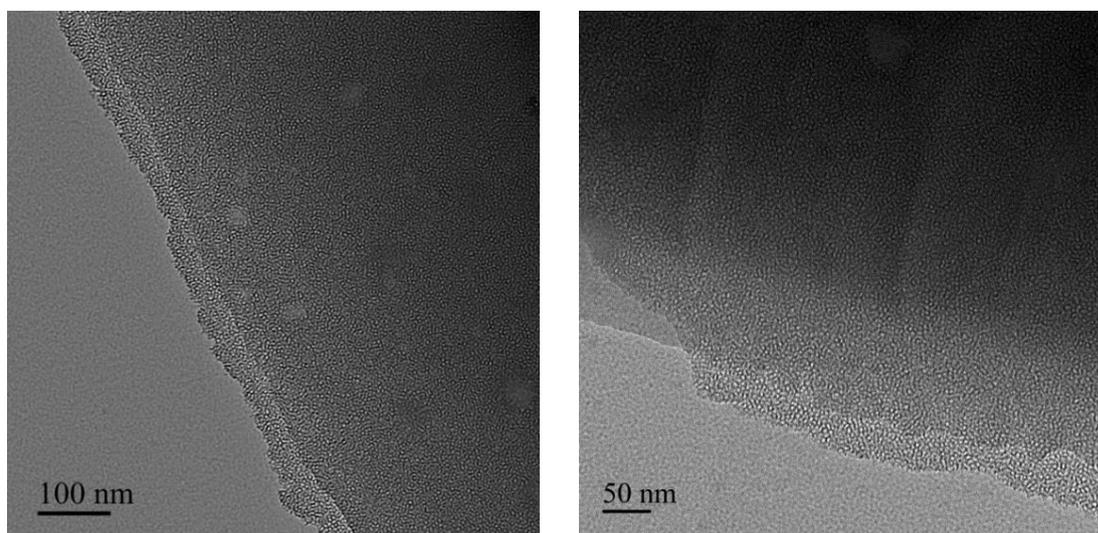


Figure 71 : Clichés MET d'un film de SiO₂ mésoporeuse préparé à partir d'une solution de Stöber.

L'adsorption du bleu de méthylène est réalisée par dip-coating comme précédemment décrit dans le paragraphe 4.1.3. Les films SiO₂-BM obtenus sont d'apparence homogène et de couleur bleue (Figure 70 b), avec un spectre d'absorption présentant toujours les mêmes pics caractéristiques à

Chapitre 5

Effet de l'orientation des pores de la silice et de l'ionicté du colorant sur la réponse du capteur

620 nm et 665 nm (Figure 72 a). L'adsorption du bleu de méthylène mesurée pour six films de SiO₂, préparés à partir de la même solution, montre une absorbance moyenne de $0,44 \pm 0,025$ à 620 nm (Figure 72 b), soit un coefficient de variation de 5,6%.

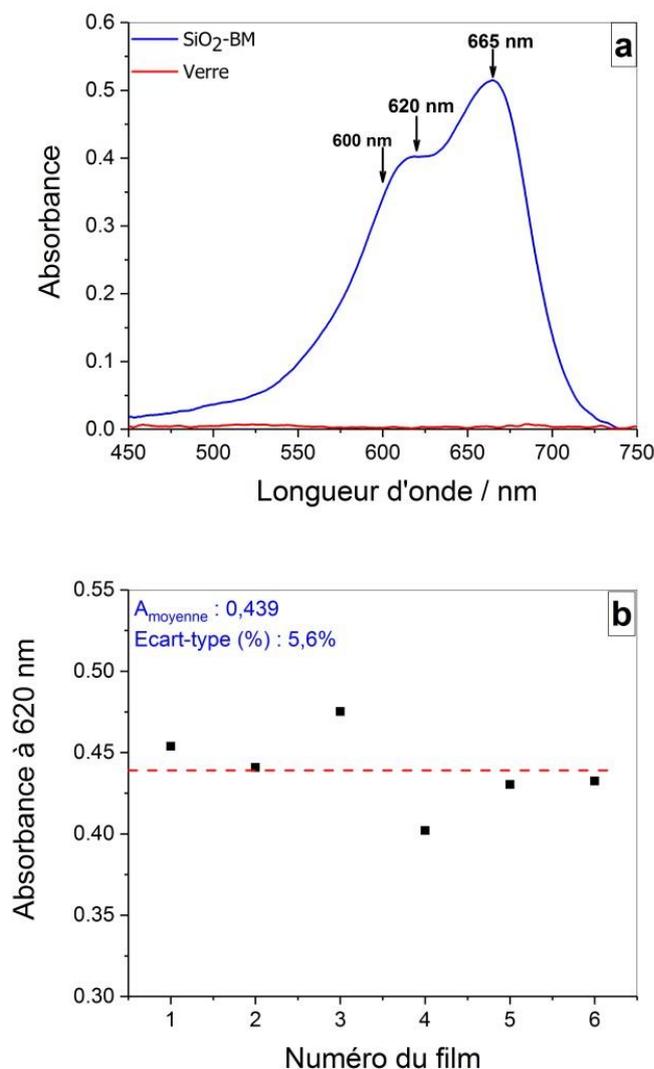


Figure 72 : (a) spectre d'absorbance d'un film mince de SiO₂-BM et (b) Absorbance à 620 nm du bleu de méthylène adsorbé sur six films de SiO₂ élaborés à partir d'une solution de Stöber.

L'absorbance mesurée est comparable à celle obtenue avec les films de SiO₂ à mésopores parallèlement orientés, déposés sans contrôle de l'humidité. En revanche, la répétabilité et l'homogénéité est plus importante pour les films préparés par le procédé Stöber. Ceci est principalement dû à la réduction des erreurs expérimentales et des problèmes de pollution de la

solution, car tous les films sont préparés en même temps avec la même solution de précurseur de silice.

5.1.1.2. Détermination de la constante cinétique k_0 sous air sec et humide

Deux films de $\text{SiO}_2\text{-BM}$ sont évalués à 120 ppb_v d'ozone généré sous air sec et humide, à 0,9% et 45% d'HR respectivement. Ces tests d'exposition sont réalisés pendant 3 heures sous ozone avec un débit d'échantillonnage de 400 mL.min⁻¹. Les Figure 73 (a) et (b) illustrent les mesures en ligne les absorbances normalisées à 600 et 620 nm de cette exposition.

En appliquant l'équation (7) du modèle cinétique, précédemment présentée dans la partie 4.4, les valeurs de la constante cinétique k_0 sont déterminées pour les deux essais réalisés sous air sec et humide à 600 et 620 nm. Les courbes représentées dans la Figure 73 (a) et (b) montrent une bonne corrélation du modèle avec les résultats expérimentaux obtenus. Les valeurs des constantes cinétique k_0 résultantes sous air sec ou humide sont de $4,03 \cdot 10^{-4}$ ppb_v⁻¹.min⁻¹ et $1,16 \cdot 10^{-4}$ ppb_v⁻¹.min⁻¹ à 600 nm et de $3,72 \cdot 10^{-4}$ ppb_v⁻¹.min⁻¹ et $1,53 \cdot 10^{-4}$ ppb_v⁻¹.min⁻¹ à 620 nm respectivement.

Nous remarquons que la cinétique d'ozonolyse du bleu de méthylène varie similairement à 600 nm et 620 nm. D'autre part, La constante cinétique k_0 sous air sec est approximativement 3,5 fois (à 600 nm) et 2,4 fois (à 620 nm) supérieure à celle déterminée sous air humide. Ainsi l'oxydation du bleu de méthylène par l'ozone est plus lente et limitée sous air humide, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre 4.

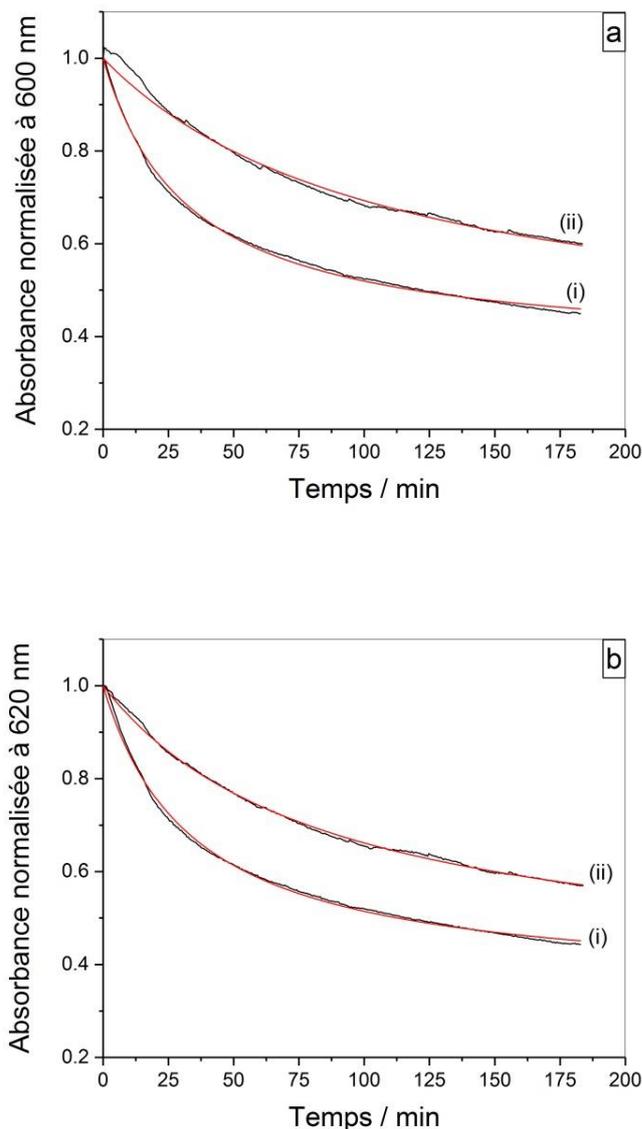


Figure 73 : Courbes expérimentales (en noir) et prédites (en rouge) de l'absorbance normalisée à (a) 600 nm et à (b) 620 nm lors d'une exposition d'un film de SiO₂-BM, préparé à partir d'une solution de Stöber, pendant 3 heures sous 120 ppb_v d'ozone à 400 mL.min⁻¹ sous air à (i) 0.9% HR et à (ii) 45% HR.

En comparant les valeurs des constantes cinétiques obtenues à 600 nm sous air sec pour les films de SiO₂⊥BM ($4,03 \cdot 10^{-4}$ ppb_v⁻¹.min⁻¹) avec celles obtenues pour les films à mésopores parallèlement orientés ($8,1 \cdot 10^{-5}$ ppb_v⁻¹.min⁻¹), nous remarquons que la réponse est cinq fois plus rapide avec les films élaborés par la voie Stöber.

Ces résultats préliminaires montrent l'intérêt du contrôle de l'orientation des pores, c'est une piste à explorer pour obtenir une détection plus rapide. Notons que la quantité de bleu de méthylène adsorbée n'a pas été augmentée. La durée de vie du capteur ne serait pas allongée et selon les conditions pourrait même être raccourcie.

5.1.2. Synthèse des films de silice par la méthode d'auto-assemblage électrochimiquement assisté (EASA)

L'électrochimie est susceptible d'induire l'auto-assemblage de couches minces de silice à base de surfactants sur divers supports conducteurs, avec des mésopores perpendiculairement alignés à une surface solide. Cette approche connue par la voie EASA est explicitée en 2007 par le groupe d'A. Walcarius [141] pour l'élaboration des films minces de silice à mésopores perpendiculairement alignés, mesurant de 2 à 3 nm de diamètre avec une mésostructure hexagonale, et déposés sur divers supports d'électrodes, tels que le verre revêtu d'oxyde d'or, d'oxyde de silicium, de carbone vitreux, de platine, de cuivre et d'ITO [142]. Cette méthode est simple, très rapide, économique et ne nécessite aucun prétraitement du support.

Le dépôt des films de silice par la voie EASA implique l'application d'un potentiel cathodique approprié à une électrode immergée dans une solution de sol hydrolysée contenant un tensioactif par exemple le CTAB. Un tel potentiel négatif induit un auto-assemblage par voie électrochimique du tensioactif à la surface de l'électrode avec génération d'ions hydroxydes à l'interface entre la surface de l'électrode et la solution. Ces ions sont nécessaires pour augmenter le pH et catalyser la polycondensation des précurseurs sous la forme de parois de silice se développant perpendiculairement au substrat sous-jacent et autour des assemblages des tensioactifs (Figure 74). L'épaisseur des films résultants peut être réglée dans la plage de 25 à 200 nm, en faisant varier la concentration de précurseur de silice (tel que le TEOS) dans la solution ou en contrôlant le temps d'électrodéposition.

Les couches minces élaborées constituent une voie prometteuse pour des applications pratiques (dispositifs de détection des gaz, domaine d'électronique, catalyseurs, etc.) suite aux propriétés d'accessibilité élevée et au transport de masse rapide. Notons que cette méthode de synthèse est limitée aux substrats conducteurs mais offre l'avantage d'être applicable aux surfaces non planes. De plus, elle est plus rapide que la croissance des films de silice par le procédé Stöber.

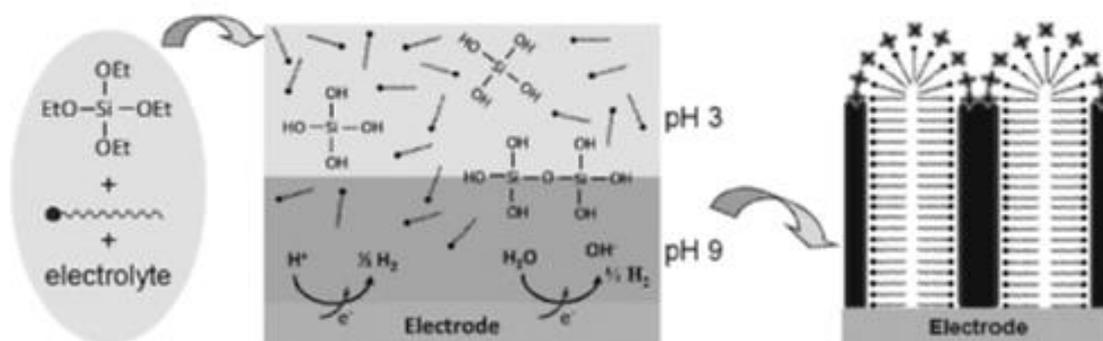


Figure 74 : Illustration schématique de la préparation de films de silice à mésopores perpendiculairement orientés selon la méthode EASA [143].

5.1.2.1. *Protocole d'électro-dépôt de silice mésoporeuse sur ITO*

Des couches minces de silice à mésopores perpendiculairement orientés sont électrodéposées sur des plaques d'ITO (résistivité de surface de 8 à 12 Ω , Delta technologies) selon le protocole décrit par Goux et al.[142]. Une cellule électrochimique à trois électrodes est utilisée pour la formation des films de silice sur une plaque d'ITO connectée en tant qu'électrode de travail par un fil de cuivre. De plus, un cône en acier inoxydable est utilisé comme électrode auxiliaire et un fil d'Argent comme pseudo-référence.

Un sol classique est préparé à partir de 20 mL d'un mélange eau/éthanol (1 : 1) et de 0,17 g de NaNO_3 (0,1M) en tant qu'électrolyte de support, auquel est ajouté 200 mM de TEOS comme précurseur de silice et 64 mM de CTAB en tant que matrice de surfactant. Le pH du sol est ajusté à 3 par l'ajout d' HCl (0,1 M). Le sol est vieilli pendant 2,5 heures sous agitation à température ambiante avant utilisation. Un rapport molaire $n_{\text{CTAB}} / n_{\text{TEOS}}$ optimal de 0,32 est utilisé, car des rapports plus élevés ou plus bas donnent lieu à des mésostructures moins ordonnées [142]. La surface de l'ITO à revêtir est délimitée par un joint rond (diamètre de 1 cm) au-dessus duquel un réservoir en Téflon[®], contenant le sol de silice hydrolysé, est placé.

Un potentiel cathodique de -1,3 V est appliqué sur l'ITO pendant 20 secondes. L'électrode est ensuite rapidement retirée de la solution et immédiatement rincée à l'eau distillée, pour éviter la formation d'agrégats à la surface du film de silice formé. Le film déposé est mis une nuit à 130 °C, l'extraction du CTAB est réalisée par calcination à 450 °C pendant 5 heures, suivie d'une adsorption du colorant en utilisant le montage de trempage-retrait, par immersion de la plaque pendant

1 minute dans une solution de bleu de méthylène (3 mM) et en appliquant une vitesse de retrait de $2,5 \text{ mm.s}^{-1}$. Un film homogène de couleur bleue est obtenu, couvrant la totalité de la surface ($d = 1 \text{ cm}$) de la silice électro déposée (Figure 75).

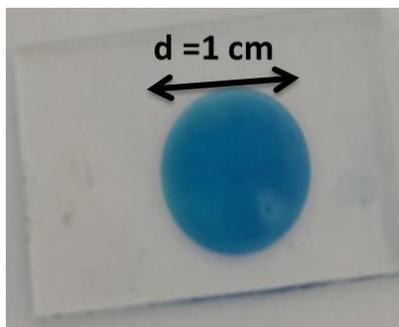


Figure 75 : Photographie d'un film de silice élaboré par la méthode d'auto-assemblage assistée par voie électrochimique suivie d'une adsorption de bleu de méthylène.

5.1.2.2. *Évaluation de la sensibilité à l'ozone*

Le film de SiO_2 -BM obtenu montre une absorbance initiale de 0,448 à 620 nm. La mise en place du film dans la cellule d'exposition nécessite de le couper aux dimensions de $8 \times 9 \times 1 \text{ mm}$. Le film est exposé pendant 30 minutes à 120 ppb_v d'ozone généré sous air sec à 0,9% d'HR, pour 3 cycles consécutifs et en utilisant un débit d'échantillonnage de 400 mL.min^{-1} . La Figure 76 (a) représente la mesure en temps réel de la variation d'absorbance normalisée à 620 nm pendant ce test d'exposition.

La Figure 76 (b) compare la réponse à l'ozone pendant le premier cycle d'exposition des films élaborés par EASA et ceux obtenus par le procédé Stöber (déjà présenté dans la Figure 73 (b)). Nous remarquons que la réponse du capteur à 120 ppb_v d'ozone pendant 30 minutes d'exposition est plus lente dans le cas des films élaborés par EASA. Ceci est probablement dû à l'épaisseur du film, différente d'une synthèse à l'autre, et dépendant principalement de la concentration de TEOS dans le sol préparé, les autres paramètres restant constants. L'épaisseur des films élaborés dans nos conditions ($C(\text{TEOS}) = 200 \text{ mM}$, $n_{\text{CTAB}}/n_{\text{TEOS}} = 0,32$, temps de dépôt de 20 s à $-1,3 \text{ V}$) est de l'ordre de 90 nm selon les données publiés par Goux *et al.* [142]. L'épaisseur du film influe sur la diffusion des molécules d'ozone et par conséquent sur la réponse du capteur à l'ozone. De plus, il faudra prendre en compte que dans la voie de synthèse EASA, le film de silice est formé sur une face du support utilisé (conducteur), alors que dans la synthèse du procédé Stöber, les deux faces du support (non conducteur) sont revêtues par de la silice. D'où l'intérêt d'optimiser la quantité du bleu de

méthylène déposée pour améliorer la sensibilité du film, élaboré par la méthode EASA, sans avoir un dépôt trop épais, qui diminuera la diffusion des molécules d'ozone dans le film.

La réalisation de tests complémentaires visant à optimiser les conditions du dépôt en fonction des caractéristiques du capteur souhaitées sera une démarche intéressante à explorer.

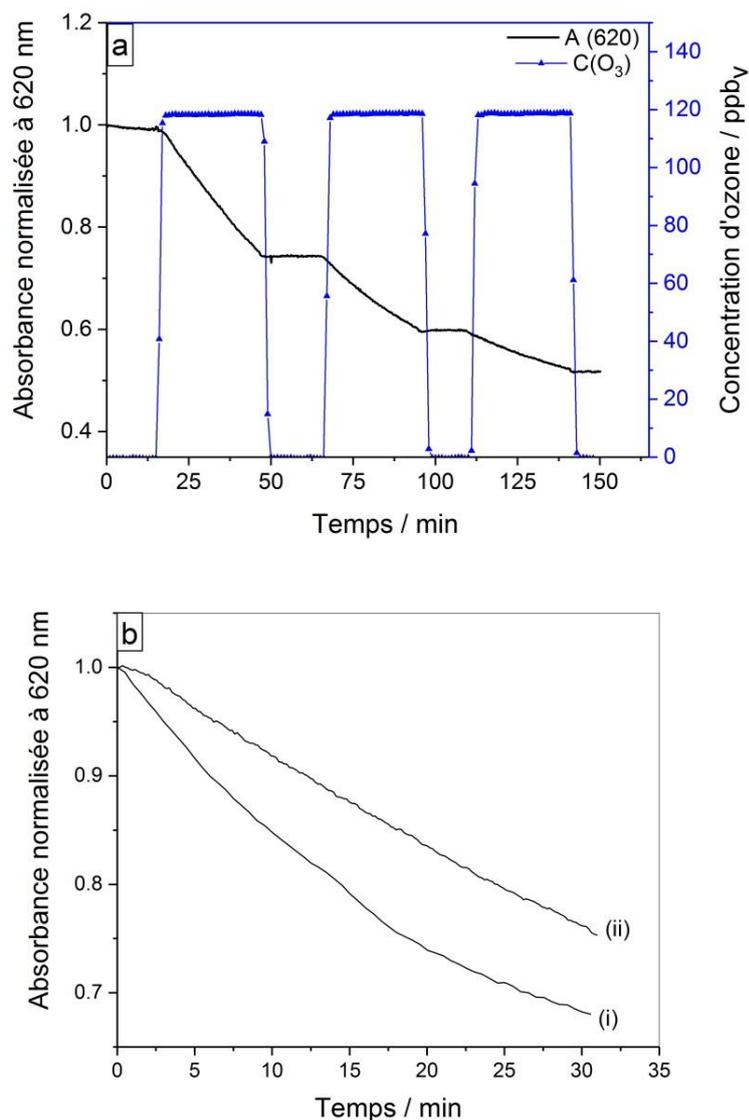


Figure 76 : (a) Suivi en ligne de l'absorbance normalisée à 620 nm d'un capteur élaboré par voie EASA, lors d'une exposition sous air sec à 120 ppbv d'ozone pendant 30 minutes pour 3 cycles consécutifs. (b) Comparaison de la réponse des capteurs élaborés à partir de la silice déposée par (i) le procédé Stöber (ii) la voie EASA, lors d'une exposition à 120 ppbv d'ozone pendant 30 minutes sous air sec et à 400 mL.min⁻¹.

5.2. Adsorption du β -carotène sur des films de SiO_2 mésoporeuse pour la détection d'ozone

5.2.1. Intérêt de l'utilisation du β -carotène

La substitution du bleu de méthylène par un colorant hydrophobe, n'interagissant pas avec l'humidité, pourrait permettre de ne plus utiliser le tube de Nafion[®] stabilisant l'humidité dans l'air analysé.

En partant de cette hypothèse, nous avons décidé d'évaluer la réponse du β -carotène à l'ozone. Ce colorant appartient aux caroténoïdes, qui sont des pigments liposolubles existants à l'état naturel (végétal ou animal) et synthétique, de couleur jaune-rouge-orange. Les caroténoïdes sont divisés en carotènes ne contenant que du carbone et de l'hydrogène et xanthophylles constitués de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Le β -carotène est un composé typique des carotènes, utilisé à des fins nutritionnelles en tant qu'agent de provitamine A ou en tant que supplément diététique [144]. La structure la plus caractéristique du β -carotène est celle où ses doubles liaisons sont fortement conjuguées avec un centre de symétrie, (trans- β -carotène).

En outre, en raison de sa chaîne insaturée, le β -carotène peut subir des réactions de dégradation telles que l'hydrolyse et l'oxydation. Les doubles liaisons présentes dans la chaîne du β -carotène sont des sites potentiels pour l'occurrence des réactions d'oxydation avec l'ozone (Figure 77).

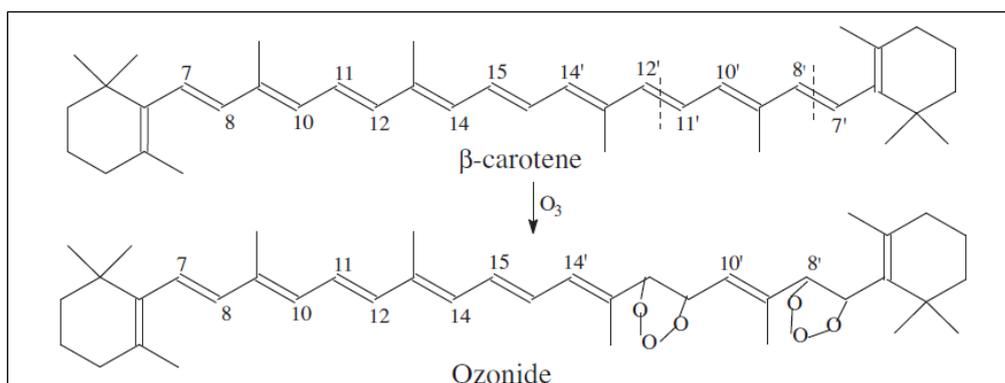


Figure 77 : Exemple d'un des mécanismes d'oxydation proposés du β -carotène par l'ozone [145].

L'ozonolyse du β -carotène en solution a été étudiée en détail par spectroscopie UV-Vis-NIR par Cataldo *et al.* [146]. Benevides *et al.* [145] ont testés le prélèvement sur des cartouches C18 revêtues par la 2,4-dinitrophénylhydrazine, suivi d'une analyse de l'hydrazone formée par LC-MS.

Dans cette étude, l'oxydation du β -carotène suit un modèle cinétique d'ordre zéro, formant des époxydes de carbonyle sur plusieurs sites et conduisant à une grande variété de produits d'oxydation, dont 14 sont identifiés.

La réponse à l'ozone du β -carotène adsorbé sur des films minces de silice mésoporeuse n'a jamais été mentionnée dans des études précédentes. Alors, nous évaluons dans cette partie la détection de l'ozone sous air humide par ce colorant adsorbé sur un film de silice mésoporeuse. En nous basant sur la présence de doubles liaisons, généralement sensibles à l'oxydation, nous attendons une dégradation oxydative du β -carotène à l'ozone. La stabilité de ce colorant à l'air est un point critique à vérifier.

5.2.2. Élaboration des dépôts de SiO_2 - β -carotène

Des revêtements siliciques minces sont élaborés sur une plaque en verre de dimensions 8 mm x 9 mm x 1 mm, par trempage-retrait sous air ambiant en appliquant le même protocole mentionné dans la partie 4.1.2. L'adsorption de β -carotène est réalisée par immersion du film pendant une minute dans une solution de β -carotène (9,3 mM) dissout dans du chloroforme. Les films SiO_2 - β -carotène fraîchement préparés sont de couleur orange. Le spectre d'absorption résultant (Figure 78) montre deux intensités maximales de 0,48 et 0,43 à 488 et 530 nm respectivement. Les films sont stockés sous air ambiant à l'abri de la lumière dans des boîtes en plastique enveloppées de feuilles d'aluminium.

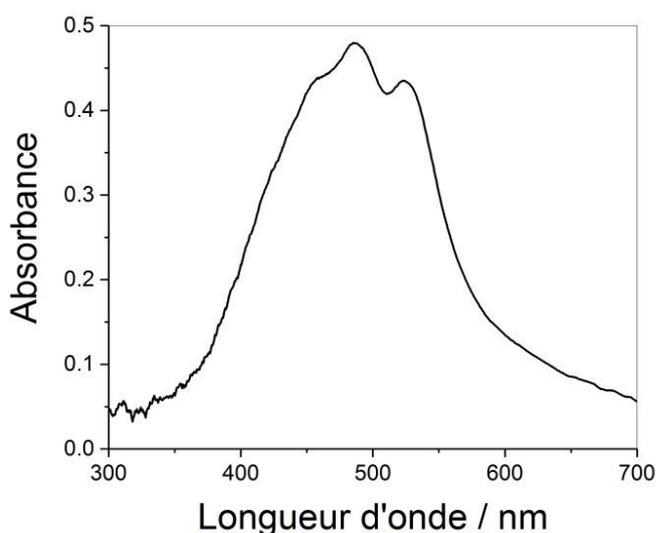


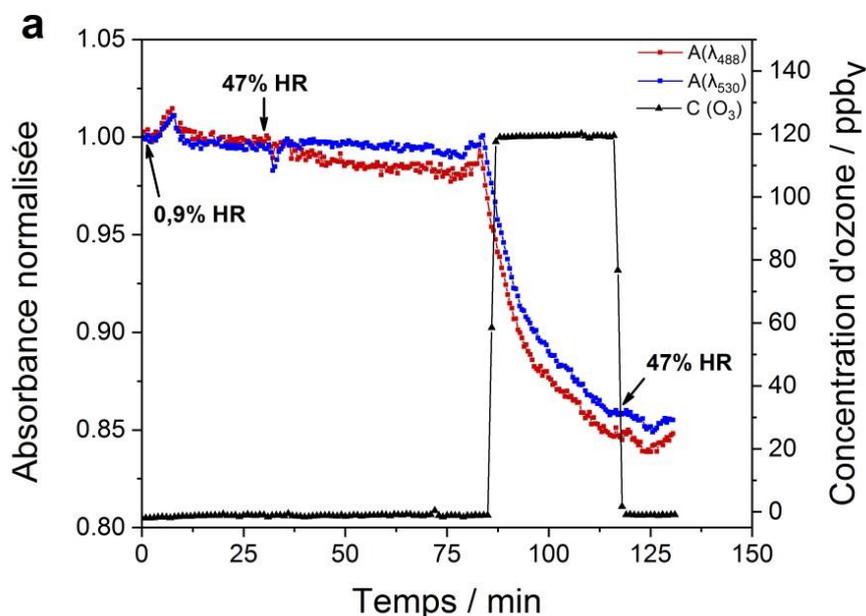
Figure 78 : Spectre d'absorption d'un film mince de SiO_2 - β -carotène.

5.2.3. Effet de l'ozonation sur l'absorbance du β -carotène

La stabilité de l'absorbance du β -carotène adsorbé sur un film mince de silice mésoporeuse est évaluée pendant 30 minutes sous air sec (0,9% d'HR) suivie d'un balayage pendant 50 minutes sous air humide (47% d'HR). Ensuite, le film est exposé à 120 ppb_v d'ozone pendant 30 minutes sous air à 47% d'HR et de nouveau pendant 13 minutes sous air humide. Ces expositions sont réalisées à un débit de balayage de 400 mL.min⁻¹ et à une température de 20 °C.

Les mesures en ligne des absorbances normalisées à 488 nm et 530 nm sont rapportées dans la Figure 79 (a). Une variation d'absorbance similaire est observée au niveau de ces deux longueurs d'onde, montrant une stabilité sous air sec et une légère variation sous air humide à 47% d'HR. De plus, l'absorbance diminue rapidement sous ozone. Les spectres d'absorption correspondants à cet essai sont présentés dans la Figure 79 (b).

Ainsi, ces résultats montrent que le β -carotène est stable sous air sec et humide et est oxydé en présence de 120 ppb_v d'ozone. Ce qui présente un avantage par rapport à l'utilisation du bleu de méthylène, sensible aux moindres variations en taux d'humidité relative dans l'air.



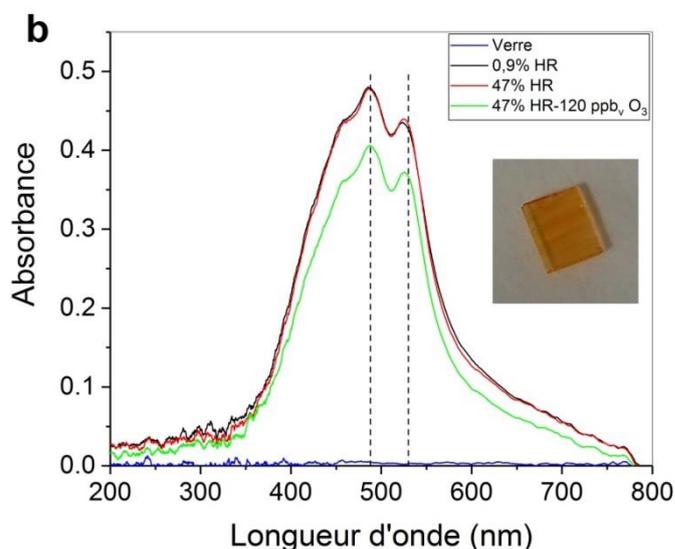
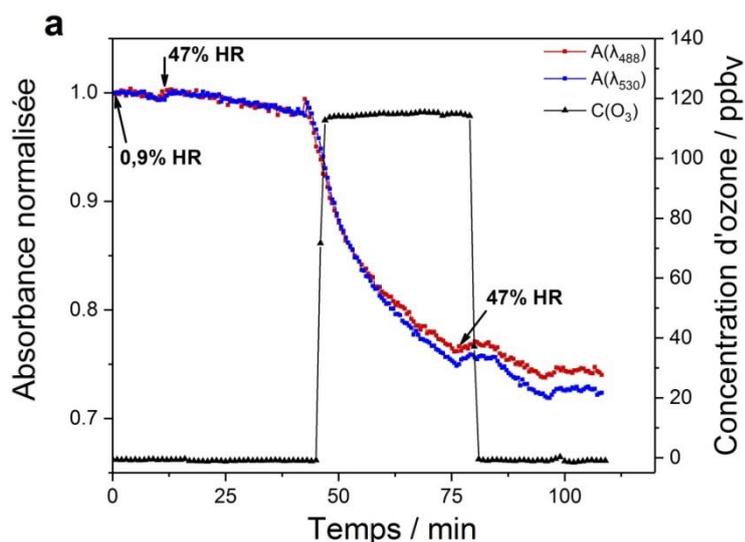


Figure 79 : (a) Suivi en ligne de l'absorbance à 488 nm (rouge) et à 530 nm (bleu) d'un film de SiO_2 - β -carotène lors d'un balayage sous air sec et humide, suivi d'une exposition sous 120 ppbv d'ozone sous air à 47% d'HR et à $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. (b) Évolution des spectres d'absorption d'un film de SiO_2 - β -carotène lors de cet essai d'exposition.

D'autre part, nous avons étudié la variation d'absorbance en déposant directement le β -carotène sur une plaque de verre et en comparant la réponse résultante avec celle du film SiO_2 - β -carotène. Nous avons appliqué les mêmes étapes d'exposition précédemment décrites. Les variations d'absorbance normalisées et les spectres d'absorption résultants sont illustrés dans la Figure 80 (a) et (b) respectivement.



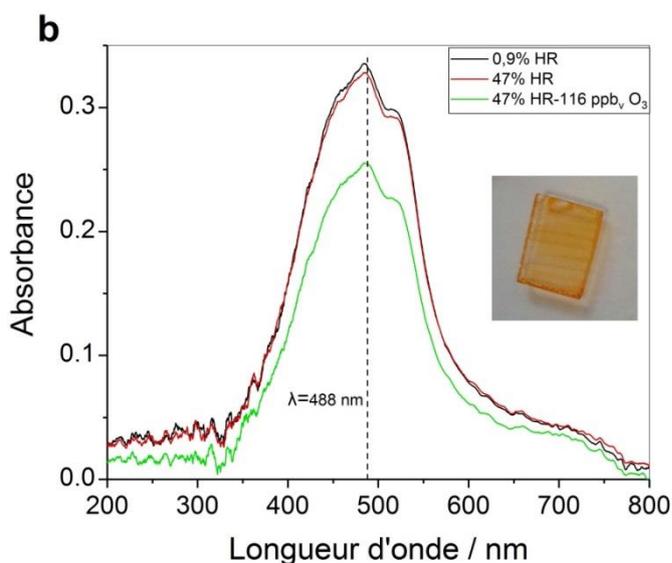


Figure 80 : (a) Suivi en ligne de l'absorbance à 488 nm (rouge) et à 530 nm (bleu) du β -carotène déposé sur une plaque de verre lors d'un balayage sous air sec et humide, suivi d'une exposition sous 120 ppb_v d'ozone sous air à 47% d'HR et à 400 mL.min⁻¹. (b) Évolution des spectres d'absorption du β -carotène lors de cet essai d'exposition.

Les absorbances mesurées sont de l'ordre de 0,33 et 0,27 à 488 nm et 530 nm respectivement, inférieures à celles obtenues avec le β -carotène adsorbé sur la silice mésoporeuse. Des variations d'absorbance similaires sont toujours observées au niveau de ces deux longueurs d'onde, avec une réponse stable sous air sec à 0,9% d'HR, une diminution légère sous air humide à 47% d'HR et une réponse rapide à l'ozone, exprimée par une diminution d'absorbance sous 120 ppb_v d'ozone.

Nous remarquons que l'oxydation à l'ozone est plus rapide dans le cas du β -carotène sans silice mésoporeuse (Figure 81). Bien que la structure mésoporeuse des revêtements siliciques élaborés procure une grande surface permettant une adsorption plus importante du β -carotène, ce colorant hautement lipophile ne s'adsorbe généralement pas dans les mésopores internes plutôt de nature hydrophile [147]. Par conséquent, le film de silice n'apporte pas d'avantage par rapport à un dépôt direct sur une plaque de verre (hydrophobe) de β -carotène.

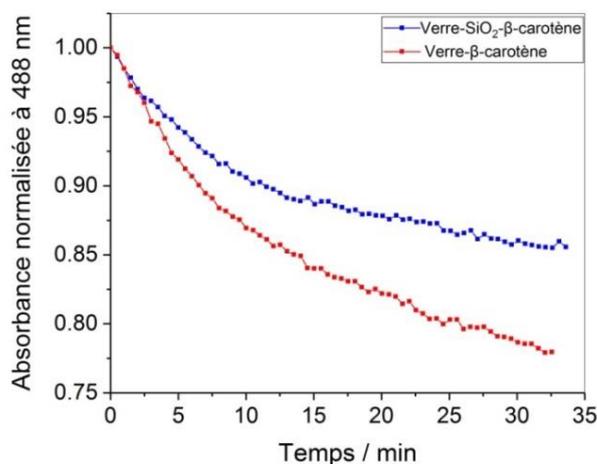


Figure 81 : Comparaison de la réponse d'un film de SiO₂-β-carotène et d'une plaque de verre imprégnée par du β-carotène lors d'une exposition à 120 ppb_v d'ozone pendant 30 minutes et à 400 mL.min⁻¹.

5.2.4. Stabilité du β-carotène à l'air

La stabilité de l'absorbance du β-carotène est évaluée en stockant une plaque de verre supportant ce colorant dans une boîte en plastique, sous air ambiant et à l'abri de la lumière pendant trois jours. Les spectres d'absorption sont mesurés avant et après stockage. Une diminution d'absorbance est observée pour tout le spectre comme illustré dans la Figure 82. Le β-carotène n'est pas stable, ce qui peut être expliqué par la liaison "π" conjuguée généralement sensible à l'oxydation. La stabilité à l'oxygène dans l'air est une étape prérequis nécessaire pour valider l'utilisation d'un colorant en tant que matériau sensible à l'ozone.

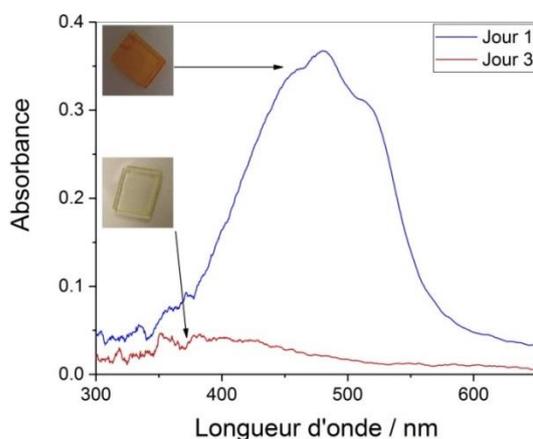


Figure 82 : Spectres d'absorption d'une plaque de verre imprégnée par β-carotène avant et après stockage pendant 3 jours sous air ambiant à l'abri de la lumière et photographies correspondantes.

Deux films de SiO_2 - β -carotène sont stockés pendant trois jours l'un sous air ambiant et l'autre sous flux d'azote. Les spectres d'absorption résultants (Figure 83) montrent une stabilité de l'absorbance du β -carotène sous azote, alors qu'une diminution d'absorbance est observée sous air ambiant. Cette dégradation oxydative est moins importante ici par rapport à celle observée précédemment pour le β -carotène sur verre. Ainsi, la présence d'un revêtement mince silicique pourrait ralentir la dégradation oxydative du β -carotène sous air.

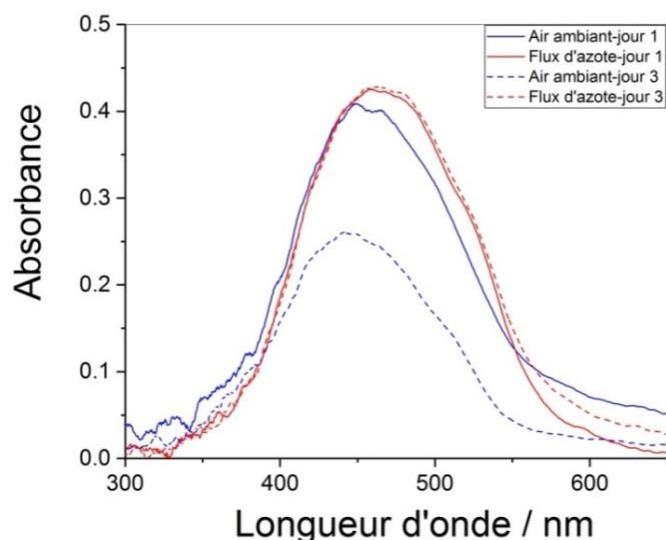


Figure 83 : Spectres d'absorption de deux films de SiO_2 - β -carotène avant et après stockage pendant 3 jours sous air ambiant ou sous flux d'azote à l'abri de la lumière.

Par conséquent, la stabilité d'absorbance d'un capteur d'ozone à base de β -carotène nécessite un stockage sous flux continu d'azote ou d'un autre gaz inerte de manière à empêcher sa dégradation oxydative sous air ambiant. Cette solution n'est pas pratique et n'est pas compatible avec notre objectif final de développement d'un capteur portatif.

Une amélioration de la stabilité du β -carotène pourra être obtenue par modification des mésopores par des chaînes d'alkyles, permettant l'incorporation du β -carotène dans des pores organo-modifiés, assurant une meilleure stabilisation sous air ambiant. Cette solution ne résoudra pas le problème de la durée de vie limitée d'un capteur d'ozone à base de β -carotène par rapport à celle d'un capteur à base de bleu de méthylène, ayant montré une réponse inchangée après 50 jours de stockage sous air ambiant. De plus, il serait également intéressant d'évaluer la sélectivité du β -carotène en présence d'autres polluants gazeux.

5.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des tests d'exposition à l'ozone d'un film basé sur le bleu de méthylène adsorbé sur des revêtements siliciques possédant des mésopores perpendiculairement orientés, et élaborés selon deux voies de synthèse : croissance par le procédé Stöber et par l'auto-assemblage assisté par voie électrochimique. Les films élaborés selon la première voie montrent une réponse plus lente sous air humide que sous air sec lors d'une exposition à 120 ppb_v d'ozone. De plus, la réponse sous air sec est cinq fois plus rapide que celle obtenue avec les films SiO₂-BM à mésopores parallèlement orientés. Les films de silice élaborés selon la deuxième voie de synthèse sont déposés sur une seule face d'un support conducteur (ITO). Le dépôt obtenu est homogène et sensible à l'ozone mais il sera nécessaire d'optimiser l'épaisseur du film et les conditions de dépôt pour améliorer la cinétique de la réponse sous ozone.

En deuxième partie de ce chapitre, la substitution du bleu de méthylène par le β -carotène est décrite. L'imprégnation d'une plaque de verre par du β -carotène ou son adsorption sur des films de silice à mésopores parallèlement orientés montre une détection rapide de 120 ppb_v d'ozone, une stabilité sous air sec et humide pour un temps d'exposition court. L'absorbance du film n'est pas stable après stockage sous air ambiant, due à la dégradation oxydative du β -carotène sous air. Deux solutions sont proposées pour résoudre cette problématique et permettre l'utilisation du β -carotène comme matériau sensible à l'ozone : la première consiste à balayer en continu le film par un flux de gaz inerte tel que l'azote, ce qui n'est pas applicable dans le cas d'un dispositif portable. La deuxième solution est basée sur l'incorporation du β -carotène dans des mésopores de silice organomodifiés par des chaînes d'alkyles.

Les résultats présentés dans ce chapitre sont intéressants et nécessitent d'être complétés par des tests supplémentaires. Ils constituent des voies prometteuses comme perspectives à ce projet de thèse.

Conclusion Générale et Perspectives

Ce travail avait pour objectif le développement d'une méthode de mesure en temps réel de l'ozone dans les milieux professionnels, sensible aux faibles concentrations d'ozone (10-200 ppb_v), sélective notamment en présence d'interférents gazeux tel que le dioxyde d'azote, insensible à l'humidité de l'air avec un temps de réponse court. Nous nous sommes également intéressés aux caractéristiques du capteur, notamment à la facilité d'élaboration du matériau sensible et à son coût. Nous visons à terme la miniaturisation des différents composants du système développé au laboratoire en un capteur portable.

Dans un premier temps, nous avons évalué la réponse à l'ozone de deux matériaux déposés sur un cristal piézoélectrique de microbalance à quartz : la phtalocyanine déposée par spray-coating et la polyaniline déposée par spin-coating ou par voie électrochimique. Les essais d'exposition à l'ozone ont été effectués dans un dispositif de génération d'atmosphères artificielles où les concentrations en polluants, l'humidité relative, la température, la vitesse d'air et le débit sont connus et contrôlés. Les résultats obtenus ont montré que ces matériaux ne sont ni stables sous air sec, ni sensibles à l'ozone.

Nous nous sommes ensuite orientés vers le bleu de méthylène, colorant cationique synthétique et peu coûteux. Du fait de ses propriétés colorimétriques, nous avons utilisé la spectroscopie visible permettant une détection rapide et précise. L'étude de ce matériau sensible par spectroscopie a nécessité le développement d'un nouveau banc d'essai, permettant de maîtriser la concentration d'ozone, l'humidité relative, la température et le débit tout en mesurant en temps réel l'absorbance du bleu de méthylène.

Ce banc est composé d'une part d'un circuit fluidique, où le flux gazeux est préparé, puis acheminé vers le matériau sensible, et d'autre part d'une ligne optique assurant la mesure en temps réel de la variation d'absorbance du matériau exposé à l'ozone. La lumière visible, passant à travers des fibres optiques, traverse le matériau, à l'aide d'un mini-spectromètre, la variation de l'absorbance du matériau est déterminée.

Afin de limiter l'influence du taux d'humidité relative sur la réponse du capteur, nous avons installé un tube de Nafion[®] assurant une stabilisation du taux d'humidité dans le flux d'air échantillonné entre une valeur d'HR minimale de 3,58 et maximale de 6,56% d'HR.

Nous avons ensuite élaboré le matériau sensible du capteur optique constitué de bleu de méthylène adsorbé sur des films minces de silice mésoporeuse (SiO₂-BM). Nous avons montré que l'absorbance du colorant dépend de la qualité des revêtements siliciques, qui varie significativement en fonction de l'humidité relative fixée lors du dépôt. L'absorbance du bleu de méthylène augmente de 0,4 à 0,8 lorsque l'humidité relative est contrôlée et fixée à 50% dans la chambre de dépôt. Le dépôt de film sous atmosphère contrôlée en humidité améliore de manière notable la répétabilité et l'homogénéité de la réponse.

Lors des tests d'exposition à l'ozone sous air sec, l'absorbance du bleu de méthylène diminue. Cette réponse est irréversible. Les essais d'exposition sous air humide ont montré que l'absorbance du bleu de méthylène est significativement influencée par la variation du taux d'humidité relative. Ainsi, les tests d'évaluation du capteur sous air humide sont réalisés en présence d'un sécheur d'air, basé sur les propriétés du Nafion[®] placé en amont de la cellule.

La réponse du capteur dans les différents tests est la variation en ligne de l'absorbance à 600 nm, longueur d'onde pour laquelle les variations d'absorbance sont les plus petites lorsque le taux d'humidité varie.

La variation d'absorbance est traitée à l'aide d'une équation mathématique, dérivant du modèle cinétique du pseudo-second ordre. Ce modèle a été appliqué sur les résultats des différents tests d'exposition afin de calculer la constante cinétique de la réponse du capteur. Les concentrations d'ozone mesurées ont été calculées d'après les valeurs d'absorbance résultantes, ceci en utilisant deux modes de calcul différents : le premier consiste à l'application directe du modèle cinétique utilisé et le deuxième est basé sur la dérivée de l'absorbance en fonction du temps. Nous obtenons un bon accord entre les valeurs déterminées et les valeurs réelles.

Le capteur SiO₂-BM révèle une constante cinétique reproductible de $8,08 \times 10^{-5}$ ppb_v.min⁻¹ à une température de 25 °C. Cette réponse est constante pour les films testés dans les mêmes conditions d'exposition, y compris après 50 jours de stockage sous air ambiant. La vitesse de dégradation du bleu de méthylène est influencée par la température, montrant une réponse plus rapide en augmentant la température.

Les tests réalisés ont montré que la réponse d'un film de SiO₂-BM est répétable pour une concentration donnée.

L'étude de la sélectivité de la détection a été réalisée en présence de dioxyde d'azote. Les films de SiO₂-BM ne montrent aucune réponse à 500 ppb_v de dioxyde d'azote. Par contre, lors de la co-

exposition du matériau à 200 ppb_v d'ozone et à 500 ppb_v de dioxyde d'azote, les concentrations d'ozone arrivant à la cellule d'exposition sont inférieures à celles générées. Ceci est dû à une consommation partielle de l'ozone en présence de dioxyde d'azote pour former ensuite d'autres espèces gazeuses tels que NO₃ et N₂O₅. Logiquement, la réponse du capteur est inférieure à celle attendue.

Des scénarios d'exposition incluant différents taux humidité relatives, différentes concentrations d'ozone, du dioxyde d'azote, ont été conçus pour se rapprocher des conditions de détection sur le lieu de travail. Le capteur SiO₂-BM montre une détection rapide lorsqu'il est soumis à des pics d'expositions à 10, 50 et 200 ppb_v d'ozone. De plus, la réponse du capteur n'est pas influencée par la présence de dioxyde d'azote ou par les variations d'humidité relative, ce qui confirme les résultats obtenus auparavant.

La comparaison des concentrations d'ozone déterminées selon les deux modes de calcul proposés avec celles affichées par l'analyseur d'ozone a montré que le traitement des données avec la dérivée de l'absorbance en fonction du temps permet une détermination précise des concentrations d'ozone mesurées. Ce mode de calcul a également permis d'éliminer les erreurs de mesures résultantes d'un décalage cumulatif de la réponse du capteur.

Enfin, nous avons montré que les films de SiO₂-BM permettent une évaluation temporelle des concentrations d'ozone, avec une limite de détection estimée à 14,4 ppb_v, soit une valeur proche du dixième de la VLEP, et une limite de quantification de 34 ppb_v.

D'autres matériaux ont été évalués au titre de la perspective :

- Le bleu de méthylène adsorbé sur des revêtements siliciques à mésopores perpendiculairement orientés, élaborés par le procédé de synthèse Stöber sur une plaque de verre et par auto-assemblage assisté par voie électrochimique sur une plaque d'ITO.
- Le β-carotène adsorbé sur des films minces de silice mésoporeuses organo-modifiés par des chaînes d'alkyles.

Le capteur d'ozone optique développé dans ce travail permet la mesure en temps réel des concentrations d'ozone en utilisant d'une part la spectroscopie dans le domaine du visible, et d'autre part un matériau facilement élaboré, peu coûteux, à base de bleu de méthylène adsorbé sur des revêtements siliciques minces. Ce capteur a montré une réponse stable sous air, sensible à la mesure des concentrations d'ozone dans la plage de 10 à 200 ppb_v et sélective en présence de dioxyde d'azote.

L'application de ce capteur dans les lieux de travail nécessite d'intégrer le matériau sensible élaboré dans un système portable. Ceci exige une miniaturisation des différents composants du banc d'essai développé de manière à disposer d'un système portatif peu coûteux. L'ajout d'un tube de Nafion[®], en guise de sécheur, et la compensation de la variation en température sont également nécessaires afin d'éliminer les erreurs de mesure résultantes de la variation respective du taux d'humidité relative et de la température.

Références bibliographiques

- [1] M.B. Rubin, C. Friedrich, THE HISTORY OF OZONE. THE SCHÖNBEIN PERIOD, 1839-1868, *Bull. Hist. Chem.* 26 (2001) 40–56.
- [2] S. Solomon, Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history, *Rev. Geophys.* 37 (1999) 275–316. doi:10.1029/1999RG900008.
- [3] Inrs, Fiche toxicologique n°43 : Ozone, *Inst. Natl. Rech. Sécurité.* (2013) 1–7. http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_43 (accessed September 30, 2019).
- [4] F.L. Greenwood, Ozonolysis. VIII. Alkene and Ozonide Geometry in the Alkene-Ozone Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3146–3147. doi:10.1021/ja00965a054.
- [5] Y. Tang, Y. Dong, J.M. Karle, C.A. DiTusa, J.L. Vennerstrom, Synthesis of tetrasubstituted ozonides by the Griesbaum coozonolysis reaction: Diastereoselectivity and functional group transformations by post-ozonolysis reactions, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 6470–6473. doi:10.1021/jo040171c.
- [6] A. Megahed, B. Aldridge, J. Lowe, The microbial killing capacity of aqueous and gaseous ozone on different surfaces contaminated with dairy cattle manure, *PLoS One.* 13 (2018) 1–22. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0196555>.
- [7] D. Bermúdez-Aguirre, G. V. Barbosa-Cánovas, Disinfection of selected vegetables under nonthermal treatments: Chlorine, acid citric, ultraviolet light and ozone, *Food Control.* 29 (2013) 82–90. doi:10.1016/j.foodcont.2012.05.073.
- [8] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziółek, J. Nawrocki, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 639–669. doi:10.1016/S0926-3373(03)00326-6.
- [9] G. MOORE, C. GRIFFITH, A. PETERS, Bactericidal Properties of Ozone and Its Potential Application as a Terminal Disinfectant, *J. Food Prot.* 63 (2000) 1100–1106. doi:10.4315/0362-028x-63.8.1100.
- [10] B.C. Singer, B.K. Coleman, H. Destailats, A.T. Hodgson, M.M. Lunden, C.J. Weschler, W.W. Nazaroff, Indoor secondary pollutants from cleaning product and air freshener use in the presence of ozone, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 6696–6710. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.06.005.
- [11] H.S. Ashby, Welding fume in the workplace, *Prof. Saf.* 47 (2002) 55–63.
- [12] E. Barrese, A. Giofrè, M. Scarpelli, D. Turbante, R. Trovato, S. Iavicoli, Indoor Pollution in Work Office : VOCs , Formaldehyde and Ozone by Printer, *Occup. Dis. Environ. Med.* 2 (2014) 49–55. doi:10.4236/odem.2014.23006.
- [13] Charles J. Weschler, Ozone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry, *Indoor Air.* 10 (2000) 269–288. doi:10.1034/j.1600-0668.2000.010004269.x.
- [14] I.S. Mudway, F.J. Kelly, Ozone and the lung: A sensitive issue, *Mol. Aspects Med.* 21 (2000) 1–48. doi:10.1016/S0098-2997(00)00003-0.
- [15] P. Wolkoff, Indoor air pollutants in office environments: Assessment of comfort, health, and performance, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 216 (2013) 371–394.

doi:10.1016/j.ijheh.2012.08.001.

- [16] M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, *Environ. Pollut.* 151 (2008) 362–367. doi:10.1016/j.envpol.2007.06.012.
- [17] J.C. Ku, Ozone In Workplace Atmospheres (Impregnated Glass Fiber Filter), OSHA Salt Lake Tech. Cent. (2008) 1–35. <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id214/id214.html> (accessed September 30, 2019).
- [18] Ozone Safe Work Practices, WorkSafeBC, 2006. <https://www.worksafebc.com/en/resources/health-safety/books-guides/ozone-safe-work-practices?lang=en&origin=s&returnurl=https%3A%2F%2Fwww.worksafebc.com%2Fen%2Fsearch%23q%3DOZONE%2520SAFE%2520WORK%26sort%3Drelevancy%26f%3Alanguage-facet%3D%5BEnglish%5D>.
- [19] L. Suva, Valeurs limites d' exposition aux postes de travail 2016, Janvier, Suva, 2016. https://www.bag.admin.ch/dam/bag/fr/dokumente/chem/nanotechnologie/suva-grenzwerte-am-arbeitsplatz-2016.pdf.download.pdf/suva-valeurs-limites-d_exposition-aux-postes-de-travail-2016.pdf.
- [20] The Japan Society for Occupational Health, Recommendation of Occupational Exposure Limits, *J. Occup. Health.* 60 (2018) 419–452.
- [21] Health and Safety Executive, EH40 / 2005 Workplace exposure limits, Third edit, TSO, 2018. <https://books.hse.gov.uk/>.
- [22] R. Liard, M. Zureik, Y. Le Moullec, D. Soussan, M. Glorian, A. Grimfeld, F. Neukirch, Use of personal passive samplers for measurement of NO₂, NO, and O₃ levels in panel studies, *Environ. Res.* 81 (1999) 339–348. doi:10.1006/enrs.1999.3993.
- [23] R. Reiss, P.B. Ryan, P. Koutrakis, Modeling Ozone Deposition onto Indoor Residential Surfaces, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 504–513. doi:10.1021/es00052a025.
- [24] S. Uchiyama, S. Naito, M. Matsumoto, Y. Inaba, N. Kunugita, Improved Measurement of Ozone and Carbonyls Using a Dual-Bed Sampling Cartridge Containing trans -1, 2-Bis (2-pyridyl) ethylene and 2, 4-Dinitrophenylhydrazine-Impregnated Silica, *Anal. Chem.* 81 (2009) 6552–6557. doi:10.1021/ac9011528.
- [25] Dräger, Dräger CMS Tubes, (2017) 1–8. <https://www.draeger.com/products/content/chip-measurement-system-pi-9045470-fr-fr.pdf>.
- [26] 2BTechnologies, Ozone Monitor, (2018). https://twobtech.com/docs/manuals/model_202_revH.pdf (accessed September 30, 2019).
- [27] T. Fisher, UV Photometric O₃ Analyzer Model 49i, (2017). <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/49i>.
- [28] D. Grosjean, J. Harrison, Response of Chemiluminescence NO, Analyzers and Ultraviolet Ozone Analyzers to Organic Air Pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 19 (1985) 862–865. doi:10.1021/es00139a016.
- [29] G.J. Warren, G. Babcock, Portable ethylene chemiluminescence ozone monitor, *Rev. Sci. Instrum.* 41 (1970) 280–282. doi:10.1063/1.1684493.
- [30] J.D. Ray, D.H. Stedman, G.J. Wendel, Fast Chemiluminescent Method for Measurement of Ambient Ozone, *Anal. Chem.* 58 (1986) 598–600. doi:10.1021/ac00294a025.
- [31] A. Lloyd Spetz, P. Tobias, L. Unéus, H. Svenningstorp, L.G. Ekedahl, I. Lundström, High

- temperature catalytic metal field effect transistor for industrial applications, *Sensors Actuators, B Chem.* 70 (2000) 67–76. doi:10.1016/S0925-4005(00)00559-1.
- [32] A. Lloyd Spetz, L. Unéus, H. Svenningstorp, P. Tobias, L.G. Ekedahl, O. Larsson, A. Göras, S. Savage, C. Harris, P. Mårtensson, R. Wigren, P. Salomonsson, B. Häggendahl, P. Ljung, M. Mattsson, I. Lundström, SiC Based Field Effect Gas Sensors for Industrial Applications, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 185 (2001) 15–25. doi:10.1002/1521-396X(200105)185:1<15::AID-PSSA15>3.0.CO;2-7.
- [33] P.M.P. De Vargas-Sansalvador, C. Fay, T. Phelan, M.D. Fernández-Ramos, L.F. Capitán-Vallvey, D. Diamond, F. Benito-Lopez, A new light emitting diode-light emitting diode portable carbon dioxide gas sensor based on an interchangeable membrane system for industrial applications, *Anal. Chim. Acta.* 699 (2011) 216–222. doi:10.1016/j.aca.2011.05.019.
- [34] C. Christofides, A. Mandelis, Solid-state sensors for trace hydrogen gas detection, *J. Appl. Phys.* 68 (1990). doi:10.1063/1.346398.
- [35] M. Schreiter, R. Gabl, J. Lerchner, C. Hohlfeld, A. Delan, G. Wolf, A. Bl, M. Mertig, W. Pompe, Functionalized pyroelectric sensors for gas detection, *Sensors Actuators B.* 119 (2006) 255–261. doi:10.1016/j.snb.2005.12.042.
- [36] J.F. Da Silveira Petrucci, P. Regina Fortes, V. Kokoric, A. Wilk, R.J. Milton Ivo, A.A. Cardoso, B. Mizaikoff, Real-time monitoring of ozone in air using substrate-integrated hollow waveguide mid-infrared sensors, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–5. doi:10.1038/srep03174.
- [37] Y. Lee, B. Joo, N. Choi, J. Lim, J. Huh, D. Lee, Visible optical sensing of ammonia based on polyaniline film, *Sensors Actuators B.* 93 (2003) 148–152. doi:10.1016/S0925-4005(03)00207-7.
- [38] K. Izumi, M. Utiyama, Y.Y. Maruo, A porous glass-based ozone sensing chip impregnated with potassium iodide and α -cyclodextrin, *Sensors Actuators B. Chem.* 241 (2017) 116–122. doi:10.1016/j.snb.2016.10.026.
- [39] Q. Liu, C. Lin, X. Zhang, G. Wen, A. Liang, A simple and sensitive fluorescence method for the determination of trace ozone in air using acridine red as a probe, *Luminescence.* (2014) 1102–1106. doi:10.1002/bio.2665.
- [40] D. Lee, J. Jung, D. Bilby, M.S. Kwon, J. Yun, J. Kim, A Novel Optical Ozone Sensor Based on Purely Organic Phosphor, (2015) 2993–2997. doi:10.1021/am5087165.
- [41] X. Pang, M.D. Shaw, A.C. Lewis, L.J. Carpenter, T. Batchellier, Electrochemical ozone sensors: A miniaturised alternative for ozone measurements in laboratory experiments and air-quality monitoring, *Sensors Actuators, B Chem.* 240 (2017) 829–837. doi:10.1016/j.snb.2016.09.020.
- [42] K. Ashley, Developments in electrochemical sensors for occupational and environmental health applications, *J. Hazard. Mater.* 102 (2003) 1–12. doi:10.1016/S0304-3894(03)00198-5.
- [43] M.M. Ayad, G. El-Hefnawey, N.L. Torad, A sensor of alcohol vapours based on thin polyaniline base film and quartz crystal microbalance, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 85–88. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.003.
- [44] Z. Ihdene, A. Mekki, B. Mettai, R. Mahmoud, B. Hamada, M.M. Chehimi, Quartz crystal microbalance VOCs sensor based on dip coated polyaniline emeraldine salt thin films,

- Sensors Actuators, B Chem. 203 (2014) 647–654. doi:10.1016/j.snb.2014.07.030.
- [45] G. Korotcenkov, V. Brinzari, B.K. Cho, In₂O₃- and SnO₂-Based Thin Film Ozone Sensors: Fundamentals, *J. Sensors*. 2016 (2016) 31. doi:10.1155/2016/3816094.
- [46] G. Korotcenkov, A. Cerneavski, V. Brinzari, A. Vasiliev, M. Ivanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol, In₂O₃ films deposited by spray pyrolysis as a material for ozone gas sensors, *Sensors Actuators, B Chem*. 99 (2004) 297–303. doi:10.1016/j.snb.2003.01.001.
- [47] H.M. Fog, B. Rietz, Piezoelectric crystal detector for the monitoring of Ozone in working environments.pdf, *Anal. Chem*. 57 (1985) 2638–2643.
- [48] D.R. Black, R.A. Harley, S. V. Hering, M.R. Stolzenburg, A new, portable, real-time ozone monitor, *Environ. Sci. Technol*. 34 (2000) 3031–3040. doi:10.1021/es991453a.
- [49] G. Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol*. 139 (2007) 1–23. doi:10.1016/j.mseb.2007.01.044.
- [50] F. Ménil, Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques, *Chemistry (Easton)*. 4 (2001) 899–904.
- [51] M. DEBLIQUY, Capteurs de gaz à semi-conducteurs, *Techniques Ingénieur*, 2006.
- [52] C.-C. Jeng, P.J.H. Chong, C.-C. Chiu, G.-J. Jiang, H.-J. Lin, R.-J. Wu, C.-H. Wu, A dynamic equilibrium method for the SnO₂-based ozone sensors using UV-LED continuous irradiation, *Sensors Actuators B*. 195 (2014) 702–706. doi:10.1016/j.snb.2014.01.034.
- [53] M. Acuautila, S. Bernardini, L. Gallais, T. Fiorido, L. Patout, M. Bendahan, Ozone flexible sensors fabricated by photolithography and laser ablation processes based on ZnO nanoparticles, *Sensors Actuators, B Chem*. 203 (2014) 602–611. doi:10.1016/j.snb.2014.07.010.
- [54] S. Vallejos, V. Khatko, K. Aguir, K.A. Ngo, J. Calderer, I. Gràcia, C. Cané, E. Llobet, X. Correig, Ozone monitoring by micro-machined sensors with WO₃ sensing films, *Sensors Actuators, B Chem*. 126 (2007) 573–578. doi:10.1016/j.snb.2007.04.012.
- [55] A. Hattori, H. Tachibana, N. Yoshiike, A. Yoshida, Ozone sensor made by dip coating method, *Sensors Actuators, A Phys*. 77 (1999) 120–125. doi:10.1016/S0924-4247(99)00077-1.
- [56] A. Bejaoui, J. Guerin, J.A. Zapien, K. Aguir, Theoretical and experimental study of the response of CuO gas sensor under ozone, *Sensors Actuators, B Chem*. 190 (2014) 8–15. doi:10.1016/j.snb.2013.06.084.
- [57] S. Thirumalairajan, V.R. Mastelaro, C.A. Escanhoela, In-Depth Understanding of the Relation between CuAlO₂ Particle Size and Morphology for Ozone Gas Sensor Detection at a Nanoscale Level, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 21739–21749.
- [58] A.C. Catto, L.F. da Silva, M.I.B. Bernardi, S. Bernardini, K. Aguir, E. Longo, V.R. Mastelaro, Local Structure and Surface Properties of Co_xZn_{1-x}O Thin Films for Ozone Gas Sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 26066–26072. doi:10.1021/acsami.6b08589.
- [59] G. Faglia, B. Allieri, E. Comini, L.E. Depero, L. Sangaletti, G. Sberveglieri, Electrical and structural properties of RGTO-In₂O₃ sensors for ozone detection, *Sensors Actuators, B Chem*. 57 (1999) 188–191. doi:10.1016/S0925-4005(99)00079-9.
- [60] J. Brunet, A. Pauly, L. Mazet, J.P. Germain, M. Bouvet, B. Malezieux, Improvement in real

time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation, *TH*. 490 (2005) 28–35. doi:10.1016/j.tsf.2005.04.015.

- [61] T. Sizun, M. Bouvet, Y. Chen, J. Suisse, G. Barochi, J. Rossignol, Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications, *Sensors Actuators B. Chem.* 159 (2011) 163–170. doi:10.1016/j.snb.2011.06.067.
- [62] M. Bouvet, G. Guillaud, A. Leroy, A. Maillard, S. Spirkovitch, F.G. Tournilhac, Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor, *Sensors Actuators, B Chem.* 73 (2001) 63–70. doi:10.1016/S0925-4005(00)00682-1.
- [63] G. Korotcenkov, I. Blinov, V. Brinzari, J.R. Stetter, Effect of air humidity on gas response of SnO₂ thin film ozone sensors, *Sensors Actuators, B Chem.* 122 (2007) 519–526. doi:10.1016/j.snb.2006.06.025.
- [64] G. Kang, Z. Zhu, B. Tang, C. Wu, R. Wu, Chemical Rapid detection of ozone in the parts per billion range using a novel Ni – Al layered double hydroxide, *Sensors Actuators B. Chem.* 241 (2017) 1203–1209. doi:10.1016/j.snb.2016.10.012.
- [65] R. Knake, P.C. Hauser, Sensitive electrochemical detection of ozone, *Anal. Chim. Acta.* 459 (2002) 199–207. doi:10.1016/S0003-2670(02)00121-6.
- [66] G. Schiavon, G. Zotti, G. Bontempelli, G. Farnia, G. Sardoná, Amperometric Monitoring of Ozone in Gaseous Media by Gold Electrodes Supported on Ion Exchange Membranes (Solid Polymer Electrolytes), *Anal. Chem.* 62 (1990) 293–298. doi:10.1021/ac00202a013.
- [67] S. Fanget, S. Hentz, P. Puget, J. Arcamone, M. Matheron, E. Colinet, P. Andreucci, L. Duraffourg, E. Meyers, M.L. Roukes, Gas sensors based on gravimetric detection - A review, *Sensors Actuators, B Chem.* 160 (2011) 804–821. doi:10.1016/j.snb.2011.08.066.
- [68] R. Lucklum, B. Henning, P. Hauptmann, K.D. Schierbaum, S. Vaihinger, W. Göpel, Quartz microbalance sensors for gas detection, *Sensors Actuators A. Phys.* 27 (1991) 705–710. doi:10.1016/0924-4247(91)87074-D.
- [69] R. Wang, F. Tsow, X. Zhang, J.H. Peng, E.S. Forzani, Y. Chen, O.C. Crittenden, H. Destailats, N. Tao, Real-time ozone detection based on a microfabricated quartz crystal tuning fork sensor, *Sensors.* 9 (2009) 5655–5663. doi:10.3390/s90705655.
- [70] R.S. Westafer, G. Levitin, D.W. Hess, M.H. Bergin, W.D. Hunt, Detection of ppb ozone using a dispersive surface acoustic wave reflective delay line with integrated reference signal, *Sensors Actuators B. Chem.* 192 (2014) 406–413. doi:10.1016/j.snb.2013.10.104.
- [71] Y.Y. Maruo, Measurement of ambient ozone using newly developed porous glass sensor, *Sensors Actuators B.* 126 (2007) 485–491. doi:10.1016/j.snb.2007.03.041.
- [72] P.C. Andersen, C.J. Williford, J.W. Birks, Miniature personal ozone monitor based on UV absorbance, *Anal. Chem.* 82 (2010) 7924–7928. doi:10.1021/ac1013578.
- [73] J.A. Sagona, C.P. Weisel, Q. Meng, Accuracy and practicality of a portable ozone monitor for personal exposure estimates, *Atmos. Environ.* 175 (2018) 120–126. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.11.036.
- [74] Dräger, Dräger Pac 8000, (2018) 1–10. <https://www.draeger.com/Products/Content/pac-8000-pi-9103434-en-master.pdf> (accessed September 30, 2019).
- [75] EcoSENSORS, Ozone Sensor Model A-21ZX, (n.d.) 1–2. https://www.ecosensors.com/product/a21zx_data_sheet/ (accessed September 30, 2019).
- [76] BWTechnologies, GasAlert EXTREME, (2011) 1–23.

<https://www.honeywellanalytics.com/fr-fr/products/GasAlert-Extreme>.

- [77] Aeroqual, SERIES 200/300/500, (n.d.) 1–2. <https://d2pwrbx99jwry6.cloudfront.net/wp-content/uploads/Portable-Air-Quality-Monitors-Series-200-300-500.pdf>.
- [78] 2BTechnologies, Personal Ozone Monitor, (2016). <https://www.twobtech.com/pom-personal-ozone-monitor.html>.
- [79] R. Kishor, A.K. Ghoshal, APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO₂ adsorption, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 882–890. doi:10.1016/j.cej.2014.10.039.
- [80] M. Geszke Moritz, M. Moritz, APTES-modified mesoporous silicas as the carriers for poorly water-soluble drug. Modeling of diflunisal adsorption and release, *Appl. Surf. Sci.* 368 (2016) 348–359. doi:10.1016/j.apsusc.2016.02.004.
- [81] T. Yamada, H.S. Zhou, H. Uchida, M. Tomita, Y. Ueno, I. Honma, K. Asai, T. Katsube, Application of a cubic-like mesoporous silica film to a surface photovoltage gas sensing system, *Microporous Mesoporous Mater.* 54 (2002) 269–276. doi:10.1016/S1387-1811(02)00387-6.
- [82] B. Yulianto, H.S. Zhou, T. Yamada, I. Honma, Y. Katsumura, M. Ichihara, Effect of tin addition on mesoporous silica thin film and its application for surface photovoltage NO₂ gas sensor, *Anal. Chem.* 76 (2004) 6719–6726. doi:10.1021/ac0495642.
- [83] H.J. Lee, K.K. Park, M. Kupnik, N.A. Melosh, B.T. Khuri-Yakub, Mesoporous thin-film on highly-sensitive resonant chemical sensor for relative humidity and CO₂ detection, *Anal. Chem.* 84 (2012) 3063–3066. doi:10.1021/ac300225c.
- [84] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33–72. doi:10.1021/cr00099a003.
- [85] H. Schmidt, Chemistry of material preparation by the sol-gel process, *J. Non. Cryst. Solids.* 100 (1988) 51–64. doi:10.1016/0022-3093(88)90006-3.
- [86] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. Van Duffel, R.A. Schoonheydt, Chromophores in porous silicas and minerals: Preparation and optical properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 51 (2002) 91–138. doi:10.1016/S1387-1811(01)00455-3.
- [87] P. Montméat, S. Madonia, E. Pasquinet, L. Hairault, C.P. Gros, J.M. Barbe, R. Guillard, Metalloporphyrins as sensing material for quartz-crystal microbalance nitroaromatics sensors, *IEEE Sens. J.* 5 (2005) 610–614. doi:10.1109/JSEN.2005.848149.
- [88] N.B. Mckeown, Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function, Press, Cambridge University, 1998.
- [89] R. Decreau, M. Richard, P. Verrando, M. Chanon, M. Julliard, Photodynamic activities of silicon phthalocyanines against achromic M6 melanoma cells and healthy human melanocytes and keratinocytes, *J. Photochem. Photobiol. B.* 48 (1999) 48–56.
- [90] D.M. Krichevsky, A. V. Zasedatelev, A.Y. Tolbin, S.Y. Luchkin, A.B. Karpo, V.I. Krasovskii, L.G. Tomilova, Highly transparent low-symmetry zinc phthalocyanine-based monolayers for NO₂ gas detection, *Thin Solid Films.* 642 (2017) 295–302. doi:10.1016/j.tsf.2017.10.001.
- [91] A. Kumar, J. Brunet, C. Varenne, A. Ndiaye, A. Pauly, Phthalocyanines based QCM sensors for aromatic hydrocarbons monitoring: Role of metal atoms and substituents on response to toluene, *Sensors Actuators, B Chem.* 230 (2016) 320–329. doi:10.1016/j.snb.2016.02.032.
- [92] A. Kumar, J. Brunet, C. Varenne, A. Ndiaye, A. Pauly, M. Penza, M. Alvisi, Tetra-tert-butyl

- copper phthalocyanine-based QCM sensor for toluene detection in air at room temperature, *Sensors Actuators, B Chem.* 210 (2015) 398–407. doi:10.1016/j.snb.2015.01.010.
- [93] A. Schitze, N. Pieper, Quantitative ozone measurement using a phthalocyanine thin-film sensor and dynamic signal evaluation, *Sensors Actuators B.* 23 (2000) 215–217.
- [94] C.I. Awuzie, Conducting Polymers, *Mater. Today Proc.* 4 (2017) 5721–5726. doi:10.1016/j.matpr.2017.06.036.
- [95] E. Akbarinezhad, Synthesis of conductive polyaniline-graphite nanocomposite in supercritical CO₂ and its application in zinc-rich epoxy primer, *J. Supercrit. Fluids.* 94 (2014) 8–16. doi:10.1016/j.supflu.2014.06.018.
- [96] G. Xie, P. Sun, X. Yan, X. Du, Y. Jiang, Fabrication of methane gas sensor by layer-by-layer self-assembly of polyaniline/PdO ultra thin films on quartz crystal microbalance, *Sensors Actuators, B Chem.* 145 (2010) 373–377. doi:10.1016/j.snb.2009.12.035.
- [97] Y. Wang, P. Dind, R. Hu, J. Zhang, X. Ma, Z. Luo, G. Li, A Dibutyl Phthalate Sensor Based on a Nanofiber Polyaniline Coated Quartz Crystal Monitor, *Sensors.* 13 (2013) 3765–3775. doi:10.3390/s130303765.
- [98] L. Tiggemann, S. Ballen, C. Bocalon, A.M. Graboski, A. Manzoli, P.S. De Paula Herrmann, J. Steffens, E. Valduga, C. Steffens, Low-cost gas sensors with polyaniline film for aroma detection, *J. Food Eng.* 180 (2016) 16–21. doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.02.006.
- [99] M.M. Ayad, N.A. Salahuddin, A.K. Abou-Seif, M.O. Alghaysh, pH sensor based on polyaniline and aniline-anthranilic acid copolymer films using quartz crystal microbalance and electronic absorption spectroscopy., *Polym. Adv. Technol.* 19 (2006) 1142–1148. doi:10.1002/pat.
- [100] C. Barthet, M. Guglielmi, Mixed electronic and ionic conductors : a new route to Nafion @ -doped polyaniline, *J. Electroanal. Chem.* 388 (1995) 35–44.
- [101] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 783–810. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003.
- [102] C.. Gordana, Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms , structural aspects , properties and applications, *Synth. Met.* 177 (2013) 1–47. doi:10.1016/j.synthmet.2013.06.004.
- [103] L. Zhihua, Z. Xucheng, S. Jiyong, Z. Xiaobo, H. Xiaowei, H. Elrasheid, M. Holmes, Fast response ammonia sensor based on porous thin film of polyaniline / sulfonated nickel phthalocyanine composites, *Sensors Actuators B. Chem.* 226 (2016) 553–562. doi:10.1016/j.snb.2015.10.062.
- [104] M.M. Ayad, N.L. Torad, Alcohol vapours sensor based on thin polyaniline salt film and quartz crystal microbalance, *Talanta.* 78 (2009) 1280–1285. doi:10.1016/j.talanta.2009.01.053.
- [105] S. Banerjee, D. Konwar, A. Kumar, Polyaniline nanofiber reinforced nanocomposite coated quartz crystal microbalance based highly sensitive free radical sensors, *Sensors Actuators, B Chem.* 171–172 (2012) 924–931. doi:10.1016/j.snb.2012.06.005.
- [106] F. Cataldo, On the action of ozone on methaemoglobin, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 473–481. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.020.
- [107] G.G. WALLACE, P.R. TEASDALE, G.M. SPINKS, Conductive electroactive polymers:

intelligent materials systems., CRC Press, 2002.

- [108] M.M. Ayad, E.A. Zaki, J. Stejskal, Determination of the dopant weight fraction in polyaniline films using a quartz-crystal microbalance, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 8381–8385. doi:10.1016/j.tsf.2007.05.057.
- [109] M.M. Ayad, N.A. Salahuddin, M.O. Alghaysh, R.M. Issa, Phosphoric acid and pH sensors based on polyaniline films *ES, Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 235–240. doi:10.1016/j.cap.2009.05.030.
- [110] M.M. Ayad, G. El-Hefnawey, N.L. Torad, Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons, *Sensors Actuators, B Chem.* 134 (2008) 887–894. doi:10.1016/j.snb.2008.06.058.
- [111] J. Stejskal, R.G. Gilbert, POLYANILINE . PREPARATION OF A CONDUCTING POLYMER (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 857–867.
- [112] S.P. Armes, J.F. Miller, OPTIMUM REACTION CONDITIONS FOR THE POLYMERIZATION OF ANILINE IN AQUEOUS SOLUTION BY AMMONIUM PERSULPHATE, *Synth. Met.* 22 (1988) 385–393.
- [113] J.B. Yadav, R.B. Patil, R.K. Puri, V. Puri, Studies on spin coated PANI / PMMA composite thin film : Effect of post-deposition heating, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2825–2829. doi:10.1016/j.apsusc.2008.08.015.
- [114] A.F. DIAZ, J.A. LOGAN, ELECTROACTIVE POLYANILINE FILMS, *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 111–114.
- [115] T.M. Wilson, on the Chemistry and Staining Properties of Certain Derivatives of the Methylene Blue Group When Combined With Eosin, *J. Exp. Med.* 9 (1907) 645–670. doi:10.1084/jem.9.6.645.
- [116] D. Heger, J. Jirkovský, P. Klán, Aggregation of methylene blue in frozen aqueous solutions studied by absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. A.* 109 (2005) 6702–6709. doi:10.1021/jp050439j.
- [117] J. Zhang, K.H. Lee, L. Cui, T. seop Jeong, Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes, *J. Ind. Eng. Chem.* 15 (2009) 185–189. doi:10.1016/j.jiec.2008.09.014.
- [118] X. Xu, P. Lu, Y. Zhou, Z. Zhao, M. Guo, Laccase immobilized on methylene blue modified mesoporous silica MCM-41/PVA, *Mater. Sci. Eng. C.* 29 (2009) 2160–2164. doi:10.1016/j.msec.2009.04.019.
- [119] R. Ishizaki, R. Katoh, Fast-response humidity-sensing films based on methylene blue aggregates formed on nanoporous semiconductor films, *Chem. Phys. Lett.* 652 (2016) 36–39. doi:10.1016/j.cplett.2016.04.032.
- [120] M.D. Fernández-Ramos, Y.F. Ordóñez, L.F. Capitán-Vallvey, I.M.P. De Vargas-Sansalvador, J. Ballesta-Claver, Optical humidity sensor using methylene blue immobilized on a hydrophilic polymer, *Sensors Actuators, B Chem.* 220 (2015) 528–533. doi:10.1016/j.snb.2015.06.006.
- [121] A. Mills, D. Hawthorne, L. Burns, D. Hazafy, Novel temperature-activated humidity-sensitive optical sensor, *Sensors Actuators, B Chem.* 240 (2017) 1009–1015. doi:10.1016/j.snb.2016.08.182.
- [122] C. Lei, J. Deng, Hydrogen Peroxide Sensor Based on Coimmobilized Methylene Green and

- Horseradish Peroxidase in the Same Montmorillonite-Modified Bovine Serum Albumin - Glutaraldehyde Matrix on a Glassy Carbon Electrode Surface, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3344–3349. doi:10.1021/ac960291n.
- [123] A.K.H. Al jibouri, J. Wu, S.R. Upreti, Continuous ozonation of methylene blue in water, *J. Water Process Eng.* 8 (2015) 142–150. doi:10.1016/j.jwpe.2015.10.002.
- [124] K. HAMDI, Détection spectrophotométrique en temps réel d'hydrocarbures monoaromatiques (benzène, toluène, xylènes) dans l'air aux valeurs limites d'exposition professionnelle, Université de Lorraine, 2016.
- [125] K.J. Leckrone, J.M. Hayes, Efficiency and Temperature Dependence of Water Removal by Membrane Dryers, *Anal. Chem.* 69 (1997) 911–918. doi:10.1021/ac9610220.
- [126] Perma Pure LLC, All about Nafion, 2019. (n.d.). <https://www.permapure.com/resources/all-about-nafion-and-faq/> (accessed September 30, 2019).
- [127] Perma Pure LLC, Nafion™ Dryer Retention and Selectivity, 2019. (n.d.). <https://www.permapure.com/products/nafion-tubing/nafion-dryer-performance-and-selectivity/> (accessed September 30, 2019).
- [128] B.D. Grosso, F. Cagnol, G.J.D.A.A. Soler-illia, E.L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 309–322. doi:10.1002/adfm.200305036.
- [129] F. Cagnol, D. Grosso, C. Sanchez, A general one-pot process leading to highly functionalised ordered mesoporous silica films, *Chem. Commun.* 4 (2004) 1742–1743. doi:10.1039/b403753g.
- [130] S. Kumar, M.M. Malik, R. Purohit, Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials, *Mater. Today Proc.* 4 (2017) 350–357. doi:10.1016/j.matpr.2017.01.032.
- [131] F. Cagnol, D. Grosso, G.J.D.A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch, C. Sanchez, Humidity-controlled mesostructuring in CTAB-templated silica thin film processing. The existence of a modulable steady state, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 61–66. doi:10.1039/b209640b.
- [132] W. Plazinski, J. Dziuba, W. Rudzinski, Modeling of sorption kinetics: The pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity, *Adsorption.* 19 (2013) 1055–1064. doi:10.1007/s10450-013-9529-0.
- [133] J. Staehelin, J. Hoigne, Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, *Environ. Sci. Technol.* 19 (1985) 1206–1213. doi:10.1021/es00142a012.
- [134] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan, Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 250–256. doi:10.1016/j.cej.2010.05.041.
- [135] 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.
- [136] R.. Reid, *The Properties of Gases and liquids*, Prausnitz. JM & Sherwood, TK, 1977.
- [137] T. SCHOONOVER, L. CONROY, S. LACEY, J. PLAVKA, Personal exposure to metal fume, NO₂, and O₃ among production welders and non-welders., *Ind. Health.* (2010).

- [138] S.A.& I.E.C. Employment, Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Nitrogen Dioxide, 2014.
- [139] Z. Teng, G. Zheng, Y. Dou, W. Li, C.Y. Mou, X. Zhang, A.M. Asiri, D. Zhao, Highly ordered mesoporous silica films with perpendicular mesochannels by a simple stöber-solution growth approach, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 2173–2177. doi:10.1002/anie.201108748.
- [140] X. Zhang, Y. Dou, C.-Y. Mou, A.M. Asiri, Z. Teng, W. Li, G. Zheng, D. Zhao, Highly Ordered Mesoporous Silica Films with Perpendicular Mesochannels by a Simple Stöber-Solution Growth Approach, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 2173–2177. doi:10.1002/anie.201108748.
- [141] A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne, J. Ghanbaja, Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films, *Nat. Mater.* 6 (2007). doi:10.1038/nmat1951.
- [142] A. Walcarius, J. Ghanbaja, M. Etienne, E. Aubert, C. Lecomte, A. Goux, Oriented Mesoporous Silica Films Obtained by Electro-Assisted Self-Assembly (EASA), *Chem. Mater.* 21 (2009) 731–741. doi:10.1021/cm8029664.
- [143] M. Etienne, Y. Guillemin, D. Grosso, Electrochemical approaches for the fabrication and / or characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films : a review, *Anal Bioanal Chem.* 405 (2013) 1497–1512. doi:10.1007/s00216-012-6334-7.
- [144] A. Mortensen, Carotenoids and other pigments as natural colorants, *Pure Appl. Chem.* 78 (2006) 1477–1491. doi:10.1351/pac200678081477.
- [145] C.M.D.J. Benevides, M.C.D.C. Veloso, P.A. De Paula Pereira, J.B. De Andrade, A chemical study of β -carotene oxidation by ozone in an organic model system and the identification of the resulting products, *Food Chem.* 126 (2011) 927–934. doi:10.1016/j.foodchem.2010.11.082.
- [146] F. Cataldo, On the reaction of ozone with β -carotene, a naturally occurring polyene, *Polym. Degrad. Stab.* 53 (1996) 51–56. doi:10.1016/0141-3910(95)00028-3.
- [147] Y. Kohno, Y. Kato, M. Shibata, C. Fukuhara, Y. Maeda, Y. Tomita, K. Kobayashi, Fixation and stability enhancement of beta-carotene by organo-modified mesoporous silica, *Microporous Mesoporous Mater.* 220 (2016) 1–6. doi:10.1016/j.micromeso.2015.08.019

Annexes

Annexe 1 : Liste des réactifs chimiques et solvants utilisés

Nom et Abréviation	Formule	Fabricant	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)
Solvants				
Chloroforme	CHCl ₃	Sigma Aldrich	119,38	≥99,5
Acétone	C ₃ H ₆ O	Riedel de Haen	58,08	≥99
N-Méthyl-2 pyrrolidone (NMP)	C ₅ H ₉ NO	Sigma Aldrich	99,13	99,5
N,N-Diméthylformamide (DMF)	HCON(CH ₃) ₂	Sigma Aldrich	73,09	99,8
Éthanol	C ₂ H ₅ OH	Merck	46,07	95-96
Eau	H ₂ O	Millipore Milli-Q	18,02	-
Réactifs et autres				
Persulfate d'ammonium (APS)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Sigma Aldrich	228,20	≥98
Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)	Si(C ₂ H ₅ O) ₄	Alfa Aesar	208,33	98
Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(Br)(CH ₃) ₃	Acros Organics	364,45	99
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma Aldrich	40	≥98
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma Aldrich	36,46	37
Bleu de méthylène (BM)	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	Fluka	319,85	>95
Phtalocyanine de Zinc (ZnPc)	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Zn	Sigma Aldrich	577,91	97
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	98,08	95-97
Ammoniaque	NH ₃	Prolabo	35,05	28-32
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Sigma Aldrich	34,01	28-32
β-carotène	C ₄₀ H ₅₆	Sigma Aldrich	536,87	>97
Nitrate de sodium	NaNO ₃	Prolabo	84,99	99
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	Sigma Aldrich	93,13	≥99,5
Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)		Allizé-Plasturgie Réf : 01040003		

Annexe 2 : Les unités de mesure des concentrations d'un polluant gazeux

La concentration d'un polluant gazeux s'exprime selon différentes unités :

- **ppm_v** = Partie par million en volume (10^{-6}) soit $1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$, c'est-à-dire : sur un million de molécules d'air, on trouve une molécule du polluant en question.
- **ppb_v** = Partie par milliard (billion en anglais) en volume (10^{-9}) soit $1 \text{ mm}^3/\text{m}^3$
- **ppt_v** = Partie par trillion en volume (10^{-12}), unité rarement employée dans le rapport.

- **Équation générale pour convertir $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en ppb_v**

$$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} = (\text{ppb}) \cdot (12,187) \cdot (M) / (273,15 + ^\circ\text{C})$$

M : masse molaire du polluant gazeux ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Avec $P = 1 \text{ atm}$ et une $T = 25^\circ\text{C}$

Pour l'ozone : $1 \text{ ppb}_v = 2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

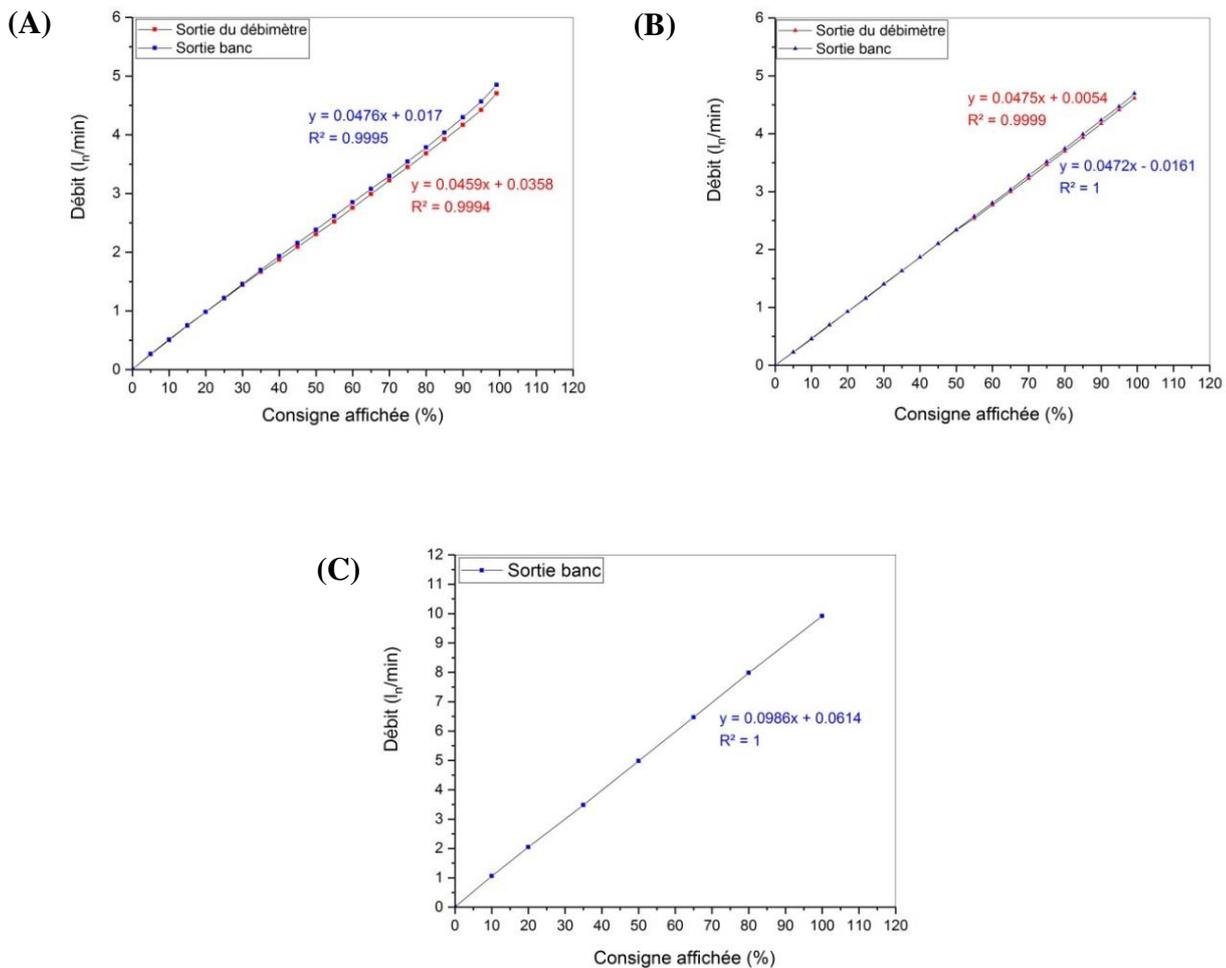
Annexe 3 : Étalonage des débitmètres massiques et vérification de l'étanchéité du circuit fluide

Deux débitmètres massiques/régulateurs pour gaz de marque Bronkhorst® (série EL-FLOW®) avec un débit maximum de 5 L_n.min⁻¹ sont installés, contrôlant le débit d'air de dilution en fonction des concentrations souhaitées. Le premier (A) contrôle le débit d'air envoyé au barboteur d'eau servant à humidifier le mélange gazeux, alors que le deuxième (B) permet la régulation du débit d'air sec dans le banc. En outre, un troisième débitmètre (C) de 10 L_n.min⁻¹ est utilisé pour la régulation du débit de dilution de dioxyde d'azote ajouté au flux gazeux.

Les étalonnages des débitmètres massiques sont réalisés en mesurant à l'aide d'un système de calibration GO-CAL les débits d'air en sortie directe. Les courbes d'étalonnages obtenues pour chacun des débitmètres sont présentées dans les graphiques ci-dessous.

La vérification de l'étanchéité du circuit fluide est effectuée, en balayant les cellules du banc par de l'air sec ou humide et en comparant les débits d'air mesurés en sortie de cellule du banc avec les valeurs résultantes de l'étalonnage des débitmètres.

Les débits mesurés avec les deux débitmètres d'air sec et humide (illustrés dans les graphiques ci-dessous), en entrée et en sortie du banc, montrent une variation linéaire des débits en augmentant les pourcentages des consignes affichées de 0 à 100%. De plus, une accordance entre les deux valeurs mesurées est obtenue, ce qui valide l'absence d'une fuite dans le circuit fluide.

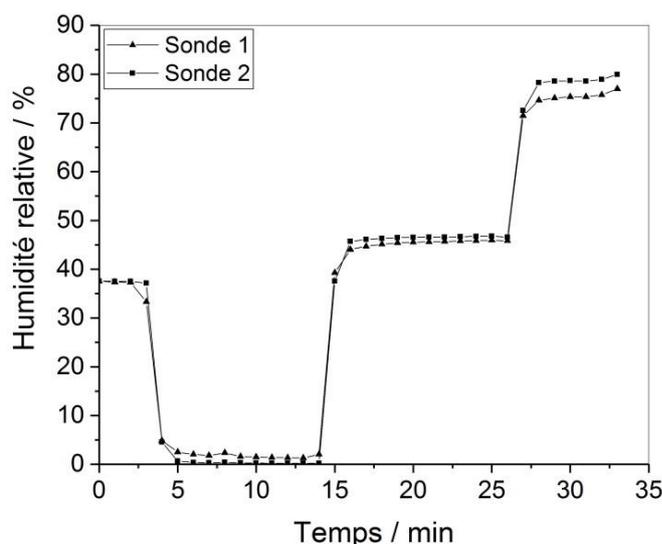


Annexe 4 : Système de calibration de l'écoulement GO-CAL

Un système de calibration GO-CAL 4146 a été utilisé pour le réglage des instruments d'échantillonnage (pompe de prélèvement) et la vérification des débits d'air envoyés avant et après l'utilisation. Cet appareil est portable à piles, léger, simple à utiliser, capable de gérer une plage de débits de 0,01 L/min à 20 L/min. Le débit volumétrique s'affiche en continu permettant le réglage de la pompe en temps réel. Ce système de calibration offre une précision de lecture de $\pm 2\%$.

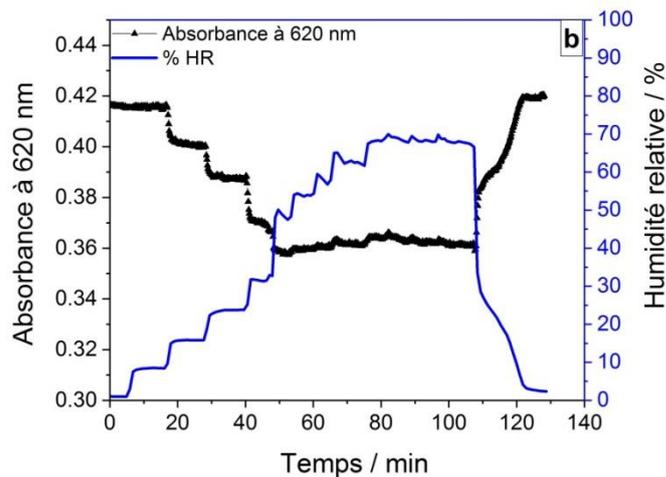
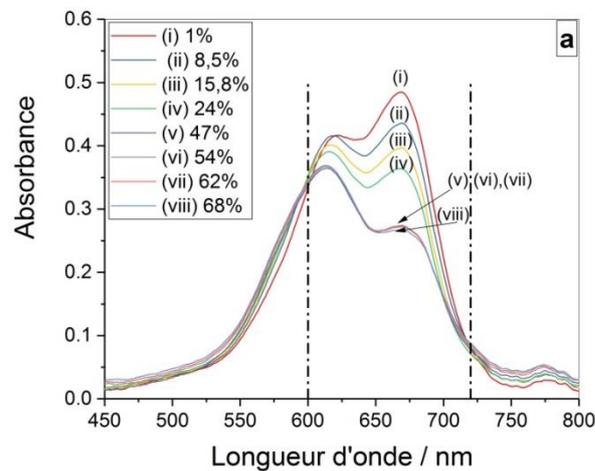
Annexe 5 : Comparaison du pourcentage d'humidité relative affichée par les sondes TestoTM 435 utilisées

Deux sondes TestoTM 435 ont été utilisées pour la vérification du taux de l'humidité relative en amont et en avant du tube de Nafion[®]. Avant de les utiliser, les valeurs d'humidité affichées par ces deux sondes ont été comparées, en les plaçant dans la même cellule en verre et en les balayant à 5 L/min par de l'air à 38% d'HR, puis par de l'air sec et enfin par de l'air à 46% et 78% d'HR. En se basant sur les valeurs d'HR mesurées, illustrées dans la figure ci-dessous, nous constatons que les taux d'HR mesurés sont comparables pour les deux sondes.



Annexe 6 : Effet de l'humidité relative sur l'absorbance des films SiO₂-BM déposés sans contrôle de l'humidité relative lors du dépôt

L'influence du taux d'humidité relative sur l'absorbance du film SiO₂-BM est un paramètre important à évaluer avant de procéder aux tests d'exposition du capteur sous atmosphère polluée. Un film de SiO₂-BM, déposé sous air ambiant, est exposé à l'air avec un taux d'humidité compris entre 1 et 68%, à un débit d'échantillonnage de 400 mL.min⁻¹ et en faisant varier le pourcentage d'humidité toutes les 10 minutes. Les figures (a) et (b) ci-dessous illustrent les spectres d'absorption obtenus pendant cet essai.



(a) Spectres d'absorption enregistrés lors du balayage du film de SiO₂-BM par de l'air humidifié de 1 à 68% d'HR et (b) suivi en ligne de l'absorbance à 620 nm avec la variation du pourcentage d'HR dans l'air.

Une diminution de la densité optique est observée au niveau des deux pics d'absorption à 620 et à 665 nm avec l'augmentation du taux d'humidité relative dans l'air. De plus, cette variation d'absorbance est plus importante à 665 qu'à 620 nm. Une mesure en ligne de la variation d'absorbance à 620 nm est enregistrée (un point chaque 10 secondes) comme illustré dans la figure (b). L'absorbance est invariante à 620 nm jusqu'à 8,5% HR. Au-delà, une diminution importante d'absorbance est observée avec l'augmentation du taux d'humidité de 15,8 à 47%. Et au-delà de cette valeur, l'absorbance reste constante. L'adsorption d'eau est totalement réversible en balayant le film sous air sec. Ainsi, ces résultats montrent que le bleu de méthylène est un colorant très sensible aux taux d'humidité dans l'air à analyser.

