ECOLE DES MINES DE DOUAI

**UNIVERSITE LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES** 





### THESE

présentée en vue d'obtenir le grade de

## DOCTEUR

## En Optique et Laser, PhysicoChimie, Atmosphère

par

### **Stéphanie CARQUIGNY**

DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT PAR L'ECOLE DES MINES DE DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

# Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour le développement de capteurs de gaz pour l'environnement

Soutenue le 08 Décembre 2011 devant le jury d'examen :

Rapporteur	Thu-Hoa Tran-Thi, Directrice de recherche, CEA de Saclay
Rapporteur	Boris Lakard, Professeur, Université de Franche-Comté
Président	Denis Petitprez, Professeur, Université de Lille 1
Membre	Stéphane Le Calvé, Chargé de recherche, Université de Strasbourg
Membre	Stéphanie Reynaud, Chargée de recherche, Université de Pau
Membre	Nathalie Redon, Enseignante-chercheuse, Ecole des Mines de Douai
Directeur de thèse	Hervé Plaisance, Professeur, Ecole des Mines de Douai

Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai Ecole Doctorale SMRE 104

# Table des matières

 Table des figures
 5

Table o	des t	ableaux	9
Introd	uctio	on générale1	1
Bibliog	<b>rap</b>	hie1	5
Chapit	re 1	: Etude bibliographique, contexte et sujet de thèse1	7
I. Le	s ca	oteurs1	7
I.1.	Défi	inition générale d'un capteur1	7
I.2.	Сар	teur chimique / Capteur de gaz1	8
I.3.	Per	formances des capteurs1	8
II. Le	s po	lymères conducteurs [1]2	0
II.1.	Que	elques définitions2	0
II.2.	Stru	cture des polymères conducteurs intrinsèques [4]2	2
II.3.	Le d	lopage des polymères conducteurs2	4
11.4.	Арр	lications utilisant des polymères conducteurs2	5
II.5.	La p	olyaniline [6]2	5
II.5.	.1.	Historique	6
II.5.	.2.	Etats d'oxydation	6
II.5.	.3.	Techniques de synthèse2	7
II.5.	.4.	Propriétés conductrices - Dopage	8
III. L	'am	moniac [13]2	9
III.1.	Cara	actéristiques, domaines d'utilisation et sources d'émission	9
III.2.	Con	centrations dans l'air ambiant et les espaces intérieurs	0
III.3.	Тох	icité pour l'homme et réglementation au travail3	2
III.4.	Тох	icité sur l'environnement et réglementation environnementale3	3
III.5.	Mét	thodes de mesure de l'ammoniac dans l'air3	3
111.5	5.1.	Mesures indirectes de l'ammoniac gazeux	4
111.5	5.2.	Mesures directes de l'ammoniac gazeux	5
IV. L	e fo	rmaldéhyde [36] [37]3	9

IV.1.	Caractéristiques, domaines d'utilisation et sources d'exposition40
IV.2.	Concentrations dans l'air ambiant et les espaces intérieurs40
IV.3.	Toxicité pour l'homme et réglementation au travail41
IV.4.	Méthodes de mesure du formaldéhyde dans l'air42
IV.4	1. Mesures indirectes du formaldéhyde gazeux
IV.4	2. Mesures directes du formaldéhyde gazeux 45
V. Ob	jectifs des travaux de thèse49
V.1.	La détection de l'ammoniac49
<b>V.1.</b> <i>V.1.</i>	La détection de l'ammoniac49         1.       Amélioration des performances du capteur
<b>V.1.</b> <i>V.1.</i> <i>V.1.</i>	La détection de l'ammoniac
V.1. V.1. V.1. V.2.	La détection de l'ammoniac
V.1. V.1. V.2. V.2.	La détection de l'ammoniac491.Amélioration des performances du capteur502.Tests du capteur lors de campagnes de mesure en porcherie50La détection du formaldéhyde511.Détection du formaldéhyde par voie directe51
V.1. V.1. V.2. V.2. V.2.	La détection de l'ammoniac491.Amélioration des performances du capteur.502.Tests du capteur lors de campagnes de mesure en porcherie50La détection du formaldéhyde511.Détection du formaldéhyde par voie directe.512.Détection du formaldéhyde par voie indirecte.52

Chapitre 2 : Syntheses, materiels et methodes
---

Ι.	Synth	èses des matériaux sensibles à base de polyaniline	61
ι.	1. Syr	nthèse du composite organique conducteur de type cœur/écorce PBuA/PAni	62
	I.1.1.	Incorporation des enzymes FALDH et NAD $^{\star}$	
	<i>I.1.2.</i>	Incorporation du fluoral-p	65
ι.	2. Syn	nthèse du composite organique conducteur de type cœur/écorce PVDF/PAni	66
Ι.	3. Syr	nthèse des fibres organiques conductrices	67
<i>II</i> .	Elabo	ration des films conducteurs et fabrication des capteurs	67
П	.1. Ela	boration de films épais sur support époxy	67
H	.2. Ela	boration de films fins sur peignes interdigités	69
<i>III.</i>	Mét	hode pour la mesure des variations de résistance des capteu	rs72
IV.	Mét	hode d'amplification du signal des capteurs	73
V.	Techn	iques d'imagerie de la surface des capteurs	76
v	.1. Mie	croscopie électronique à balayage	76
v	.2. Sys	tème de mesure en trois dimensions	77
VI.	Mét	hode par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	pour la

VII. Méthode par prélèvement actif pour la quantification de l'ammoniac .79
VIII. Technique d'échantillonnage et d'analyse pour la quantification du formaldéhyde83
IX. Présentation de la chambre d'exposition et contrôle des concentrations générées
X. Description des essais et méthodes pour l'interprétation des résultats88
En résumé92
Bibliographie94

Chapi	tre 3 : Détection de l'ammoniac	95
I. Co	omportement en présence d'ammoniac	96
I.1.	Cœur/écorce de type PBuA/PAni	97
1.1	.1. Films épais sur support époxy	
1.1	.2. Films minces sur peignes interdigités	
I. <b>2</b> .	Cœur/écorce de type PVDF/PAni	
1.3.	Fibres pures de PAni	
1.4.	Comparaison des trois surfaces sensibles	
II. Et	ude des facteurs d'influence sur la réponse des capteurs	116
II.1.	La température et l'humidité relative	
11.2.	La vitesse du vent	
II.2. III. I type c	La vitesse du vent Etude de l'influence des gaz interférents sur la réponse œur/écorce PBuA/PAni	120 e du capteur de 122
11.2. 111. 1 type c IV. 1	La vitesse du vent Etude de l'influence des gaz interférents sur la réponse œur/écorce PBuA/PAni Application campagnes terrain en porcherie	120 e du capteur de 122 
II.2. III. I type c IV. I IV.1.	La vitesse du vent Etude de l'influence des gaz interférents sur la réponse œur/écorce PBuA/PAni Application campagnes terrain en porcherie Contexte	120 e du capteur de 122 
II.2. III. I type c IV. I IV.1. IV.2.	La vitesse du vent Etude de l'influence des gaz interférents sur la réponse œur/écorce PBuA/PAni Application campagnes terrain en porcherie Contexte Présentation des porcheries	
II.2. III. I type c IV. I IV.1. IV.2. IV.3.	La vitesse du vent <i>Etude de l'influence des gaz interférents sur la réponse</i> <i>cœur/écorce PBuA/PAni</i> <i>Application campagnes terrain en porcherie</i> Contexte Présentation des porcheries 1 <sup>ère</sup> campagne (25 - 28 mai 2010)	
II.2. III. I type c IV. I IV.1. IV.2. IV.3. IV.	La vitesse du vent Etude de l'influence des gaz interférents sur la réponse cœur/écorce PBuA/PAni Application campagnes terrain en porcherie Contexte Présentation des porcheries 1 <sup>ère</sup> campagne (25 - 28 mai 2010) 3.1. Choix des méthodes de mesure	
II.2. III. I type c IV. I IV.1. IV.2. IV.3. IV.	La vitesse du vent Etude de l'influence des gaz interférents sur la réponse cœur/écorce PBuA/PAni Application campagnes terrain en porcherie Application campagnes terrain en porcherie Contexte Présentation des porcheries 1 <sup>ère</sup> campagne (25 - 28 mai 2010) 3.1. Choix des méthodes de mesure 3.2. Mode opératoire et planning des prélèvements	
II.2. III. I type c IV. I IV.1. IV.2. IV.3. IV. IV. IV.	La vitesse du vent Etude de l'influence des gaz interférents sur la réponse cœur/écorce PBuA/PAni Application campagnes terrain en porcherie Contexte Présentation des porcheries 1 <sup>ère</sup> campagne (25 - 28 mai 2010) 3.1. Choix des méthodes de mesure 3.2. Mode opératoire et planning des prélèvements 3.3. Résultats obtenus	120 e du capteur de 122 130 131 133 133 133 133
II.2. III. I type c IV. I IV.1. IV.2. IV.3. IV. IV.4.	La vitesse du vent Etude de l'influence des gaz interférents sur la réponse cœur/écorce PBuA/PAni Application campagnes terrain en porcherie Contexte Présentation des porcheries 1 <sup>ère</sup> campagne (25 - 28 mai 2010) 3.1. Choix des méthodes de mesure 3.2. Mode opératoire et planning des prélèvements 3.3. Résultats obtenus 2 <sup>nde</sup> campagne (26 - 29 octobre 2010)	120 e du capteur de 122 130 130 131 133 133 133 133 135 143
II.2. III. I type c IV. I IV.1. IV.2. IV.3. IV.3. IV. IV.4. IV.4.	La vitesse du vent Etude de l'influence des gaz interférents sur la réponse cœur/écorce PBuA/PAni Application campagnes terrain en porcherie Contexte Présentation des porcheries 1 <sup>ère</sup> campagne (25 - 28 mai 2010) 3.1. Choix des méthodes de mesure 3.2. Mode opératoire et planning des prélèvements 3.3. Résultats obtenus 2 <sup>nde</sup> campagne (26 - 29 octobre 2010) 4.1. Choix des méthodes de mesure	120 e du capteur de 

	IV.4.3.	Résultats obtenus	145
N	/.5. 3 <sup>èm</sup>	<sup>e</sup> campagne (28 juin – 1 <sup>er</sup> juillet 2011)	
	IV.5.1.	Choix des méthodes de mesure	
	IV.5.2.	Mode opératoire et planning des prélèvements	
	IV.5.3.	Résultats obtenus	
V.	Conclu	usions	
Bib	liograp	hie	

### Chapitre 4 : Détection du formaldéhyde ......157

I. De	étection par voie directe	157
I.1.	Principe de la détection par voie directe	
1.2.	Résultats	
II. De	étection par voie indirecte	160
II.1.	Utilisation des enzymes FALDH/NAD <sup>+</sup>	
11.1	1.1. Principe de la détection par la réaction enzymatique	
11.1	.2. Test de la réaction enzymatique en milieu liquide	
11.1	1.3. Rôle et influence de la solution tampon	
11.1	.4. Résultats de détections à l'aide des capteurs	
II.2.	Utilisation du fluoral-p	
11.2	2.1. Morphologie de la surface sensible	
11.2	2.2. Principe de la détection par la réaction avec le fluoral-p	
11.2	2.3. Détection du formaldéhyde	
11.2	2.4. Performances du capteur	
<i>III.</i> (	Conclusions	179
Bibliog	graphie	

tives181
tives18

/alorisation des résultats185
-------------------------------

# Table des figures

Figure 1-1 : Courbe d'étalonnage d'un capteur19
Figure 1-2 : Courbe de percolation21
Figure 1-3 : Quelques polymères conducteurs intrinsèques (PCI) non dopés
Figure 1-4 : Représentation dans le modèle de bande des conducteurs, semi-conducteurs et isolants23
Figure 1-5 : Echelle de conductivité de divers matériaux24
Figure 1-6 : Représentation chimique de la polyaniline26
Figure 1-7 : Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline
Figure 1-8 : Méthodes de conversion entre les différents états de la polyaniline
Figure 1-9 : Emissions atmosphériques d'ammoniac par secteur d'activité en France métropolitaine en 2009
Figure 1-10 : Schéma d'une cellule électrochimique36
Figure 1-11 : Schéma d'un tube détecteur colorimétrique39
Figure 2-1 : Organigramme. De la synthèse du matériau sensible à la conception du capteur61
Figure 2-2 : Représentation chimique de la Nicotinamide Adénine Dinucléotide (NAD). Forme oxydée (gauche) et forme réduite (droite)64
Figure 2-3 : Photographies de la dispersion aqueuse, du filmographe et du film obtenu après évaporation du solvant
Figure 2-4 : Schéma du capteur à surface sensible épaisse sur support époxy
Figure 2-5 : Schéma représentatif de la formation de films fins par spincoating
Figure 2-6 : Schéma du capteur à surface sensible fine sur peignes interdigités
Figure 2-7 : Les quatre composants d'une chaîne d'acquisition de données
Figure 2-8 : Montage quatre fils73
Figure 2-9 : Pont de Wheatstone74
Figure 2-10 : Amplificateur différentiel74
Figure 2-11 : Amplificateur de tension75
Figure 2-12 : Montage final employé pour l'amplification du signal du capteur
Figure 2-13 : Principe de l'imagerie confocale chromatique77
Figure 2-14 : Schéma des prélèvements de l'ammoniac sur filtres en fibre de quartz
Figure 2-15 : Exemple d'un chromatogramme obtenu pour un étalon à 2 mg. $L^{-1}$ en NH $_4^+$ 81
Figure 2-16 : Exemple d'une droite d'étalonnage de la chromatographie ionique
Figure 2-17 : Concentrations mesurées en ammoniac en fonction des concentrations théoriques .82
Figure 2-18 : Concentrations mesurées en formaldéhyde en fonction des concentrations théoriques
Figure 2-18 : Concentrations mesurées en formaldéhyde en fonction des concentrations théoriques 

Figure 2-20 : Graphique représentant la dérivée de la résistance d'un capteur en fonction du temps permettant le calcul du temps de réponse
Figure 2-21 : Réponses d'un capteur exposé à 5 ppm d'ammoniac91
Figure 3-1 : Variations de la résistance du capteur pour différentes concentrations en ammoniac.98
Figure 3-2 : Dérivée de la résistance du capteur exposé à 10 ppm d'ammoniac99
Figure 3-3 : Droite d'étalonnage du capteur pour la mesure de l'ammoniac100
Figure 3-4 : Variations de la tension de sortie pour un capteur testé à 50 ppm d'ammoniac et pour différents gains d'amplification du signal101
Figure 3-5 : Variations de la tension de sortie du capteur pour des concentrations en ammoniac variant de 10 à 1 ppm
Figure 3-6 : Droite d'étalonnage obtenue après amplification du signal de sortie
Figure 3-7 : Images MEB de films minces de type cœur/écorce PBuA/PAni. (a) Structure en cœur/écorce (× 5000) et (b) cœur/écorce isolés (× 70000)104
Figure 3-8 : Images de la surface du film du capteur D2104
Figure 3-9 : Images de la surface du film du capteur D4104
Figure 3-10 : Variations de résistance des capteurs PBuA/PAni à film épais (courbe rouge) et à film mince (courbe bleue) exposés à 10 ppm d'ammoniac105
Figure 3-11 : Variations de résistance des deux capteurs PBuA/PAni à film mince D4 (courbe verte) et D2 (courbe bleue) exposés à 10 ppm d'ammoniac106
Figure 3-12 : Droites d'étalonnage pour les trois capteurs PBuA/PAni à film épais (courbe rouge), à films minces D2 (courbe bleue) et D4 (courbe verte)107
Figure 3-13 : Images de la surface du film du capteur PVDF/PAni108
Figure 3-14 : Variations de résistance des deux capteurs PVDF/PAni 40 μm (courbe rouge) et 30 μm (courbe bleue) exposés à 1 ppm d'ammoniac109
Figure 3-15 : Droites d'étalonnage obtenues pour les deux capteurs PVDF/PAni 40 μm (points rouges) et 30 μm (points bleus)
Figure 3-16 : Images de la surface d'un des deux films de PAni pure
Figure 3-17 : Image MET d'une fibre de PAni112
Figure 3-18 : Variations de résistance des deux capteurs de fibres de PAni à films fins 1,5 μm (courbe rouge) et 12,8 μm (courbe bleue) exposés à 10 ppm d'ammoniac112
Figure 3-19 : Droites d'étalonnage pour les deux capteurs à base de fibres de PAni pure à films minces 1,5 μm (points rouges) et 12,8 μm (points bleus)113
Figure 3-20 : Sensibilités des différents capteurs testés sous ammoniac114
Figure 3-21 : Limite de détection des différents capteurs testés en fonction de leur sensibilité (lorsque $LD \le x$ , la valeur affichée est x)
Figure 3-22 : Influence de l'humidité relative et de la température sur la résistance électrique du capteur
Figure 3-23 : Influence de l'humidité relative sur la résistance du capteur
Figure 3-24 : Images de la coque protectrice du capteur120
Figure 3-25 : Evolution de la sensibilité du capteur à différentes vitesses du vent

Figure 3-26 : Variations de la résistance du capteur exposé à 50 ppm de monoxyde de carbone (gauche) et réponses du capteur pour différentes expositions à l'ammoniac et au monoxyde de carbone (droite)
Figure 3-27 : Variations de la résistance du capteur exposé à 0,3 ppm de dioxyde d'azote (gauche) et réponses du capteur pour différentes expositions à l'ammoniac et au dioxyde d'azote (droite) 124
Figure 3-28 : Variations de la résistance du capteur exposé à 580 ppb d'ozone (gauche) et réponses du capteur pour différentes expositions à l'ammoniac et à l'ozone (droite)
Figure 3-29 : Variations de la résistance du capteur exposé à 5 ppm de sulfure d'hydrogène (gauche) et réponses du capteur pour différentes expositions à l'ammoniac et au sulfure d'hydrogène (droite)
Figure 3-30 : Echelles des pKa des différents couples mis en jeu lors des réactions entre H <sub>2</sub> 0, H <sub>2</sub> S et la PAni
Figure 3-31 : Variations de la résistance du capteur exposé à 5 ppm de sulfure d'hydrogène sous atmosphère sèche
Figure 3-32 : Sensibilité normalisée du capteur pour les différents gaz testés
Figure 3-33 : Schéma de la salle de maternité131
Figure 3-34 : Schéma de la salle de post-sevrage131
Figure 3-35 : Schémas des salles d'engraissement132
Figure 3-36 : Planning des mesures – 1 <sup>ère</sup> campagne134
Figure 3-37 : Mode opératoire des mesures134
Figure 3-38 : Photographie de la position du capteur lors du suivi de la concentration en ammoniac durant la nuit
Figure 3-39 : Variations de la tension de sortie du capteur exposé en salle de maternité
Figure 3-40 : Bilan des concentrations en ammoniac mesurées en salle de maternité
Figure 3-41 : Bilan des concentrations en ammoniac mesurées en salle de post-sevrage
Figure 3-42 : Bilan des concentrations en ammoniac mesurées en salle d'engraissement n°1 138
Figure 3-43 : Evolution de la résistance du capteur (courbe bleue) exposé à 10 ppm d'ammoniac pendant 63 h et pente instantanée (courbe rouge)141
Figure 3-44 : Suivi de la concentration en ammoniac mesurée dans la salle de post-sevrage durant les deux nuits
Figure 3-45 : Photographies du boîtier utilisé pour protéger les capteurs
Figure 3-46 : Planning des mesures – 2 <sup>nde</sup> campagne144
Figure 3-47 : Résultats obtenus pour les capteurs à base de PAni, les mesures par prélèvements actifs sur filtres et les détecteurs électrochimiques dans la salle de post-sevrage
Figure 3-48 : Photographies présentant l'accumulation de poussières sur les boîtiers ainsi que sur les capteurs
Figure 3-49 : Résultats obtenus pour les capteurs à base de PAni, les mesures par prélèvements actifs sur filtres et les détecteurs électrochimiques dans la salle d'engraissement n°2
Figure 3-50 : Planning des mesures -3 <sup>ème</sup> campagne149
Figure 3-51 : Concentrations en ammoniac mesurées par les détecteurs électrochimiques et par la méthode active de prélèvement sur filtres150

Figure 4-1 : Evolution de la résistance du capteur à 10% de PAni dopée HCl sous 400 ppb de formaldéhyde
Figure 4-2 : Evolution de l'absorbance de NADH à 340 nm en fonction du temps161
Figure 4-3 : Echelles des pKa pour le tampon phosphate et pour le tampon ammoniac162
Figure 4-4 : Evolution de l'absorbance en fonction du temps pour différentes solutions tampons et différentes valeurs de pH
Figure 4-5 : Variation de la résistance du capteur à 15% de PAni dopée HCl et exposé à 1 ppm de formaldéhyde (0% HR)
Figure 4-6 : Images de MEB de films de polyaniline (a) Sans fluoral-p. Structure sous forme de cœur/écorce (b) Avec fluoral-p. Structure sous forme de cristaux en baguettes
Figure 4-7 : Images de MEB de films de polyaniline avec le fluoral-p
Figure 4-8 : Image de MEB de cristaux de fluoral-p167
Figure 4-9 : Evolution de l'absorbance de la DDL en fonction du temps pour 1,3 g.L <sup>-1</sup> de formaldéhyde et (a) 2,0 g.L <sup>-1</sup> de fluoral-p synthétisé, (b) 57,5 g.L <sup>-1</sup> de fluoral-p commercial (c) 12,3 g.L <sup>-1</sup> de fluoral-p commercial et (d) 6,2 g.L <sup>-1</sup> de fluoral-p commercial
Figure 4-10 : Réponses du capteur de type PBuA/PAni avec fluoral-p à différentes concentrations en ammoniac (de 4,8 à 16,7 ppm)170
Figure 4-11 : Droite d'étalonnage du capteur de type PBuA/PAni avec fluoral-p pour la mesure de l'ammoniac
Figure 4-12 : Variations de la résistance des capteurs PBuA/PAni + fluoral-p et PBuA/PAni (sans fluoral-p) exposés sous air pollué en formaldéhyde (24,9 ppm) et du capteur PBuA/PAni + fluoral-p sous air non pollué dans la chambre d'exposition de 30 L
Figure 4-13 : Variations de la résistance du capteur PBuA/PAni + fluoral-p exposé à différentes concentrations en formaldéhyde (de 10,5 à 22,3 ppm) dans la chambre d'exposition de 30 L 174
Figure 4-14 : Variations de la résistance du capteur PBuA/PAni + fluoral-p sous 200 ml.min <sup>-1</sup> d'air pollué en formaldéhyde (courbe pleine) et sous 200 ml.min <sup>-1</sup> d'air non pollué en formaldéhyde (courbe en pointillé) dans la chambre d'exposition de 2,3 L
Figure 4-15 : Variations de la résistance du capteur PBuA/PAni + fluoral-p après soustraction des variations de la résistance du capteur sous air non pollué en formaldéhyde dans la chambre d'exposition de 2,3 L
Figure 4-16 : Variations de la résistance du capteur PBuA/PAni + fluoral-p exposé à sept niveaux de concentration en formaldéhyde dans la chambre d'exposition de 2,3 L
Figure 4-17 : Droite d'étalonnage du capteur PBuA/PAni + fluoral-p sous formaldéhyde dans la chambre d'exposition de 2,3 L

# Table des tableaux

Tableau 1-1 : Principaux résultats de l'étude menée en 2003 par Air Brezh sur la mesure de l'ammoniac gazeux dans l'air ambiant31
Tableau 1-2 : Résultats obtenus lors de mesures de l'ammoniac gazeux dans une porcherie en 2003
Tableau 1-3 : Concentrations en formaldéhyde mesurées en air ambiant
Tableau 1-4 : Concentrations maximales et minimales en formaldéhyde obtenues en air intérieur 41
Tableau 2-1 : Quantités de réactifs nécessaires pour la synthèse de l'écorce de polyaniline63
Tableau 2-2 : Récapitulatif des différents capteurs réalisés
Tableau 3- 1 : Sensibilité (%.ppm <sup>-1</sup> ) des différents capteurs testés sous ammoniac lors de la thèse de Bouhadid (sensibilité calculée pour 30 min d'exposition à l'ammoniac)
Tableau 3-2 : Récapitulatif des caractéristiques de fabrication des capteurs d'ammoniac
Tableau 3-3 : Sensibilité, temps de réponse et limite de détection évalués pour les trois capteurs de type cœur/écorce PBuA/PAni
Tableau 3-4 : Sensibilité, temps de réponse et limite de détection évalués pour les deux capteurs de type cœur/écorce PVDF/PAni110
Tableau 3-5 : Sensibilité, temps de réponse et limite de détection évalués pour les deux capteurs à base de fibres de PAni         113
Tableau 3-6 : Caractéristiques des polluants et paramètres métrologiques et opératoire de l'étude
Tableau 3-7 : Tableau comparatif des trois campagnes de mesure de l'ammoniac en porcherie 152
Tableau 4-1 : Tableau récapitulatif des différents capteurs testés
Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif des différents capteurs testés
Tableau 4-3 : Sensibilité, temps de réponse et limite de détection évalués pour les capteurs PBuA/PAni avec fluoral-p et PBuA/PAni (sans fluoral-p) sur peignes interdigités exposés à l'ammoniac171
Tableau 4-4 : Performances du capteur PBuA/PAni + fluoral-p évaluées au formaldéhyde et à l'ammoniac

\_\_\_\_\_

## Introduction générale

L'air que nous respirons chaque jour est à 80% un air intérieur très peu ventilé (au travail, à la maison, à l'école, dans les transports ...). Bien qu'il paraisse parfaitement salubre, cet air contient des polluants principalement générés par les matériaux de construction, les produits ménagers, les appareils de chauffage, les animaux (cas des élevages) ...

Cette pollution intérieure donne lieu depuis quelques années à de nombreuses études scientifiques dont les résultats sont souvent inquiétants. En effet, l'air qui nous entoure est constitué de composants chimiques nocifs susceptibles de causer des allergies et des maladies chroniques plus ou moins graves.

Afin de prévenir la population des différents risques de la pollution intérieure, nous devons développer des techniques de contrôle de la qualité de l'air. Deux méthodes principales existent afin de quantifier les polluants gazeux de l'air intérieur. La première méthode consiste à piéger le polluant, par prélèvement actif (pompage de l'air) ou passif (diffusion) sur supports filtres ou sur tubes d'absorption. L'analyse en laboratoire du support ou du tube contenant le polluant piégé, effectuée à partir des techniques analytiques classiques, permet de remonter aux concentrations en polluant sur le site de prélèvement. La seconde méthode se base sur une détection directe des composés par des détecteurs constitués, pour la plupart du temps, de capteurs chimiques. Ces détecteurs offrent un avantage particulier par rapport à la méthode précédente : ils permettent d'informer en temps réel de la concentration en polluants d'un environnement et ainsi d'avertir du danger potentiel. De nombreux capteurs chimiques existent présentant chacun leurs avantages (bas coûts, forte sensibilité, ...) et leurs inconvénients (température élevée de fonctionnement, durée de vie limitée...). Les cellules électrochimiques et les semi-conducteurs métalliques font partie des capteurs chimiques les plus connus et les plus commercialisés. Cependant, depuis quelques années, l'industrie des semi-conducteurs se développe autour de nouveaux matériaux : « les polymères organiques » faisant de l'électronique organique [1] un champ de recherche majeur. Le principal avantage des polymères est leur facilité de fabrication généralement à faible coût. Ce sont de simples plastiques qui combinent de bonnes propriétés physiques (flexibilité, résistance mécanique, élasticité ...) et une conductivité électrique de l'ordre de celle d'un semi-conducteur (0,01 à 100 S.cm<sup>-1</sup>). A la base isolant, certains polymères sont susceptibles de devenir conducteurs soit par inclusion de charges conductrices dans la matrice polymère soit par

dopage chimique ou électrochimique. Ces polymères sont de très bons candidats pour la détection gazeuse car ils ont la propriété de réagir avec les polluants gazeux par réaction d'oxydo-réduction ou acido-basique. L'adsorption d'un gaz sur un polymère conducteur va alors induire des variations, parfaitement mesurables, de la conductivité électrique du polymère.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur le développement de capteurs chimiques de gaz à base de polymères conducteurs pour la détection de l'ammoniac et du formaldéhyde.

L'ammoniac est un composé toxique et dangereux pour les hommes, les animaux et l'environnement. Le transport routier et l'industrie manufacturière font partie des sources d'émission mais l'agriculture et la sylviculture sont les principaux responsables de fortes teneurs en ammoniac rencontrés dans l'air ambiant et dans l'air intérieur des locaux. Ces fortes teneurs se retrouvent plus particulièrement au sein d'élevages animaliers tels que les porcheries. Ces milieux clos et confinés favorisent l'augmentation des concentrations en ammoniac où des teneurs supérieures à la dizaine de ppm sont souvent mesurées. L'ammoniac résulte de la dégradation de l'urée et est responsable de nombreuses atteintes respiratoires sur les animaux et les éleveurs. A l'heure actuelle, aucun suivi quotidien de l'ammoniac n'est assuré en porcherie en raison de moyens peu pratiques et peu robustes existant pour ces lieux particuliers. En effet, les méthodes de prélèvement nécessitent la présence régulière d'un expérimentateur tandis que les cellules électrochimiques saturent rapidement à cause des fortes teneurs.

Les précédents travaux de thèse de Bouhadid [2] ont permis d'élaborer et d'optimiser un capteur chimique d'ammoniac à base de polyaniline utilisée comme polymère conducteur. La polyaniline a été choisie car c'est un matériau stable qui présente une conductivité électrique facilement contrôlable par simple réaction acido-basique. Ainsi, la polyaniline est particulièrement sensible à l'ammoniac, qui est un composé basique, et voit sa résistance électrique augmenter lorsqu'elle est exposée à ce gaz. Les premiers résultats de Bouhadid ont montré une sensibilité du capteur à l'ammoniac avec une teneur minimale détectable de 10 ppm. Les objectifs de mes travaux de thèse seront de définir et d'améliorer les performances de ce capteur notamment par l'étude des gaz potentiellement interférents et l'amélioration de la limite de détection. Après l'évaluation de ses performances, le capteur sera testé en porcherie et comparé aux autres méthodes de mesure disponibles.

La suite des travaux de thèse porte sur le développement d'un capteur pour la mesure du formaldéhyde. Depuis juin 2004, ce composé organique volatil est classé, comme cancérogène

#### Introduction générale

certain chez l'homme par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) [3]. C'est un composé retrouvé en grande quantité dans les habitations et sa concentration dépasse souvent la valeur guide en air intérieur (VGAI) à long terme de 8 ppb donnée par l'ANSES. Les sources d'émission du formaldéhyde en air intérieur sont multiples. Il est émis par les matériaux de construction et de décoration (bois agglomérés et contre-plaqués, textiles, résines, matériaux d'isolation ...) et par certaines activités humaines telles que le tabagisme, le chauffage au bois ... Sa détection et sa quantification est donc primordiale compte-tenu de sa dangerosité. Le capteur de formaldéhyde développé au laboratoire se compose d'une surface sensible à base de polyaniline dans laquelle un composé sélectif au formaldéhyde est incorporé. Deux réactions spécifiques au formaldéhyde sont utilisées. La première réaction se base sur l'utilisation conjointe de deux enzymes : la Nicotinamide Adénine Dinucléotide (NAD) et la Formaldéhyde Déshydrogénase (FALDH). La seconde réaction se base sur l'utilisation du fluoral-p. Le fluoral-p réagit sélectivement avec le formaldéhyde pour former de l'ammoniac. La polyaniline étant sensible à l'ammoniac, la détection du formaldéhyde via l'utilisation du fluoral-p et de la production d'ammoniac est une voie envisageable.

Ces travaux de thèse sont présentés en quatre chapitres de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, au contexte et à la présentation du sujet de thèse. Des généralités sur les capteurs chimiques et plus précisément sur les capteurs de gaz sont présentées. Puis, nous évoquons les polymères conducteurs intrinsèques et leur structure avant de nous intéresser plus particulièrement à la polyaniline et à son dopage. Nous nous penchons également sur les deux polluants ciblés dans cette étude : l'ammoniac et le formaldéhyde. Après avoir exposé les caractéristiques de chacun, les sources d'émission et les concentrations dans l'air ambiant et intérieur, nous listerons les différentes méthodes de détection dans l'air pour ces deux polluants.

Le second chapitre présente les différentes synthèses à base de polyaniline ainsi que les techniques utilisées pour l'élaboration des surfaces sensibles sur les supports capteurs. Pour imager la surface sensible des capteurs nous utilisons deux techniques qui sont : la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la profilométrie en trois dimensions (3D). Ce chapitre présente également la chambre d'exposition mise en place pour les différents tests sur les capteurs en atmosphère contrôlée ainsi que la description des essais et des méthodes nécessaires à l'interprétation des résultats.

Dans le troisième chapitre sont présentés tous les résultats concernant la détection de l'ammoniac : le comportement des capteurs exposés à différentes concentrations en ammoniac, l'étude des facteurs d'influence et des interférents puis les résultats obtenus lors des essais en porcherie.

Le quatrième chapitre est entièrement consacré aux résultats obtenus par les capteurs développés pour la détection du formaldéhyde. Les principes de détection mettant en jeu la réaction enzymatique puis la réaction avec le fluoral-p sont exposés avant de présenter les résultats obtenus en détection sous atmosphère contrôlée.

Les conclusions de ce travail de thèse sont présentées en fin de manuscrit ainsi que les perspectives envisagées.

#### Bibliographie

- [1] De Keyser G., Olbrechts B., Wilmart V., L'électronique organique. Elec 2250, Université
   Catholique de Louvain, Faculté des Sciences Appliquées, 2001-2002, 49 pages.
- [2] Bouhadid M., Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques, thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, novembre 2008.
- [3] Gaudin N., Grosse Y., *IARC classifies formaldehyde as carcinogenic to humans*, International Agency for Research on Cancer, Press Release n°153, **15 juin 2004.**

# <u>Chapitre 1 : Etude bibliographique, contexte</u> <u>et sujet de thèse</u>

#### I. Les capteurs

#### I.1. Définition générale d'un capteur

Les capteurs sont les premiers des quatre éléments d'un système d'acquisition de données. Ils permettent de transformer une Grandeur physico-chimique à Mesurer Gm (température, concentration d'un gaz ...) en un Signal Electrique de sortie Se (tension, intensité ...). Les capteurs donnent la relation Se = f (Gm), également appelée courbe d'étalonnage.

Les capteurs peuvent être classés dans diverses catégories selon :

- Leur mode de fonctionnement (fonctionnement actif ou fonctionnement passif)
  - Les capteurs actifs sont des capteurs modélisables par des générateurs. Ils transforment directement la grandeur physique à mesurer en énergie électrique.
  - Les capteurs passifs sont des capteurs modélisables par une impédance (Z). Ils ont besoin d'un apport d'énergie extérieur pour fonctionner et fournir un signal électrique.
- Leur mode d'échantillonnage (échantillonnage actif ou échantillonnage passif). Le mode de mesure des capteurs est précisé lors de la détermination de la concentration des polluants gazeux dans l'air.
  - En échantillonnage actif, un système d'aspiration permet de faire passer un flux de polluants à travers ou sur la surface sensible du capteur. L'air contenant le polluant est aspiré au moyen d'une pompe et d'un régulateur de débit massique.
  - En échantillonnage passif, l'air contenant le polluant est transporté vers le capteur par diffusion moléculaire jusqu'à la surface sensible.

Le capteur se distingue du détecteur par le fait qu'il ne s'agit que d'une simple interface entre un processus physico-chimique et une information manipulable. Le détecteur est un appareil autonome se suffisant à lui-même, disposant d'un affichage ou d'un système de stockage des données et qui permet d'informer directement de manière qualitative et/ou quantitative de la présence d'un composé. Le capteur se compose uniquement d'éléments physico-chimiques qui réagissent sélectivement avec la grandeur à mesurer (Gm). Il est l'élément de base de la chaîne de mesure et ne peut pas fonctionner seul.

#### I.2. Capteur chimique / Capteur de gaz

Un capteur chimique est un système simple constitué d'une couche sensible permettant la reconnaissance de l'espèce à mesurer et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique de sortie. Ses fonctions sont soit de mesurer la concentration d'une entité particulière, soit de caractériser l'existence d'une entité dans un mélange. Il existe plusieurs familles de capteurs chimiques qui se distinguent par le type de couche sensible et le principe de transduction. Les capteurs chimiques peuvent fonctionner en phase aqueuse comme en phase gazeuse. Plus précisément, un capteur de gaz est un élément donnant une information représentative de la concentration d'un composant chimique dans un mélange gazeux dont les conditions environnementales physiques doivent être connues (température, humidité relative ...).

#### I.3. Performances des capteurs

Les performances des capteurs sont caractérisées par différents paramètres dont les plus courants sont :

- La grandeur physico-chimique à mesurer Gm.
- L'étendue de mesure. Elle correspond au domaine de variation possible de la grandeur à mesurer et est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur. Aux limites de cette zone se trouvent deux valeurs particulières: le seuil et la saturation.
- Le domaine de linéarité. Il correspond au domaine dans lequel la variation du signal électrique de sortie Se est proportionnelle à la grandeur physico-chimique mesurée Gm. La courbe Se = f (Gm) est alors une droite.
- La sensibilité. Elle correspond à la pente de la droite d'étalonnage. Plus la sensibilité est importante et plus le capteur sera sensible à des faibles teneurs.

#### Chapitre 1 : Etude bibliographique, contexte et sujet de thèse

- Le seuil. Il correspond à la concentration minimale détectable par le capteur obtenue à partir du montage expérimental.
- La limite de détection. Elle correspond à la concentration minimale détectable. Elle est calculée en comparant trois fois l'écart-type de sept réponses du capteur à la réponse moyenne pour la plus petite teneur détectée.
- La répétabilité. Elle indique l'aptitude du capteur à reproduire le même signal de sortie lorsque ce dernier est soumis à la même grandeur physico-chimique Gm à mesurer.
- La reproductibilité. Elle indique l'aptitude de plusieurs capteurs identiques à reproduire le même signal de sortie lorsque ces derniers sont soumis à la même grandeur physicochimique Gm à mesurer.
- La résolution. Elle correspond à la plus petite variation de la grandeur physico-chimique mesurée que peut détecter le capteur.
- La sélectivité. Elle correspond à l'aptitude du capteur à détecter sélectivement l'espèce cible à l'exclusion de tout autre.
- Le temps de réponse/rapidité. Il est calculé à partir de la dérivée de la réponse du capteur et est défini comme étant le temps nécessaire pour atteindre 90% de la valeur maximale.
- La réversibilité. Elle indique l'aptitude du capteur à retourner à la valeur de son signal électrique initial lorsque ce dernier n'est plus soumis à la grandeur physico-chimique Gm.
- Les facteurs d'influence. Ils correspondent à différents paramètres où l'utilisation du capteur doit être définie (gammes de température et d'humidité relative d'utilisation, vitesse du vent ...)



Figure 1-1 : Courbe d'étalonnage d'un capteur

Ainsi le choix du capteur est conditionné selon ces critères. D'autres éléments peuvent permettre de cibler précisément le capteur à utiliser comme son encombrement, sa fiabilité, la nature du signal délivré par le capteur, sa durée de vie et bien sûr son prix. Ces différentes performances seront évaluées pour les capteurs développés dans ce travail pour la détection de l'ammoniac et du formaldéhyde.

#### II. Les polymères conducteurs [1]

#### II.1. Quelques définitions

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif : le monomère. Les monomères sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes (mise en commun d'électrons). Les polymères peuvent se présenter sous forme liquide ou solide à température ambiante. Ils peuvent être naturels (ADN), obtenus par modification chimique d'un polymère naturel ou bien entièrement synthétisés par voie chimique comme c'est le cas pour la polyaniline. L'enchaînement des monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (polymères branchés) ou systématiques et régulières (dendrimères). La plupart des polymères organiques produits sont d'excellents isolants électriques.

Dans les années 50, l'idée d'associer les propriétés mécaniques des polymères avec les propriétés conductrices des métaux a conduit à l'apparition des premiers polymères conducteurs : les polymères conducteurs extrinsèques (PCE). Les PCE sont obtenus en ajoutant des charges conductrices comme le noir de carbone ou des métaux dans la matrice polymère isolante. Vers la fin des années 1970, Heeger, MacDiarmind et Shirakawa ont montré qu'un polymère isolant peut devenir conducteur d'électricité par simple introduction de dopants [2]. Le prix Nobel de chimie leur a été décerné en 2000 pour leurs travaux sur la découverte des polymères conducteurs intrinsèques (PCI). Afin de devenir conducteur d'électricité, le PCI doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples. De plus, l'ajout d'agents dopants est nécessaire pour obtenir une conductivité intéressante. Nous parlons de « polymères intrinsèquement conducteurs » due à la conductivité naturelle de ces polymères. Les PCE et les PCI sont rarement utilisés purs mais le plus souvent en

#### Chapitre 1 : Etude bibliographique, contexte et sujet de thèse

composite. Dans ce cas, nous définissons la percolation comme étant un processus physique qui décrit pour un système, une transition d'un état isolant vers un état conducteur. La courbe de percolation, dans le cas d'un composite à base de polymère conducteur, représente la conductivité du composite en fonction de la quantité de polymère conducteur introduite dans le composite. Le seuil de percolation correspond à la quantité minimale de polymère conducteur à introduire pour obtenir une conductivité intéressante et faire passer le composite de l'état isolant à l'état conducteur.



Figure 1-2 : Courbe de percolation

Les PCE possèdent des niveaux de conductivité assez bas et présentent, lorsqu'ils sont associés en composites, un seuil de percolation de 20 %. Les PCI ont une conductivité plus importante et un seuil de percolation inférieur à 2 % rendant leur utilisation plus avantageuse [3]. Le mélange de PCE ou PCI avec un autre polymère permet d'obtenir des composites qui possèdent les propriétés mécaniques du polymère hôte tout en conservant le caractère conducteur du PCE ou PCI. Pour cela, le seuil de percolation doit être le plus bas possible pour que le composite combine ces deux propriétés.

Par définition, la conductivité électrique (notée  $\sigma$  et s'exprime en S.m<sup>-1</sup>) est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité (notée  $\rho$  et s'exprime en  $\Omega$ .m). Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1 m<sup>2</sup> de section. Certains matériaux, comme les semi-conducteurs, ont une

conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière.

#### **II.2.** Structure des polymères conducteurs intrinsèques [4]

Un polymère conducteur est une macromolécule qui a la particularité de transporter des charges (électrons ou trous). Pour être conducteur, un polymère doit être conjugué c'est-à-dire qu'il doit comporter une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles (figure 1-3). Les principales classes de polymères conducteurs intrinsèques sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de para-phénylène. Mais, un polymère doit également être dopé. Le dopage consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction) au squelette carboné. Ces trous ou électrons se déplacent le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité.



Polyacétylène



Polypyrrole



Polythiophène



Polyaniline



Poly(paraphènylène)



Poly(paraphènylènevinylène)



Poly(paraphènylèneéthynylène)

Figure 1-3 : Quelques polymères conducteurs intrinsèques (PCI) non dopés

Presque tous les polymères conducteurs non dopés connus sont des semi-conducteurs grâce à leur structure en bandes [5].



Figure 1-4 : Représentation dans le modèle de bande des conducteurs, semi-conducteurs et isolants

La théorie des bandes permet d'expliquer, au moins schématiquement, les différences de comportement électrique entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur. Les électrons ont la possibilité de prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles (bande de valence BV, bande de conduction BC), lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites (gap). La conductivité électrique au sein d'un matériau sera d'autant meilleure que les électrons se déplacent aisément entre la bande de valence (dernier niveau occupé par les électrons) et la bande de conduction. Pour des températures supérieures à 0 K, trois états se distinguent suivant la valeur du gap :

- Gap > 5 eV : le niveau de Fermi est dans la bande interdite. Les bandes de valence et de conduction étant respectivement pleine et vide ne peuvent pas contribuer à la conduction.
   L'écart d'énergie est trop grand pour que les électrons passent dans la bande de conduction. Le matériau est isolant.
- Gap < 1 eV : le niveau de Fermi est dans une bande permise. La bande de conduction possède quelques électrons qui sous l'action d'un champ électrique vont se déplacer vers les places vides et participer à la création d'un courant électrique. Le matériau est conducteur.
- Gap ≈ 1 eV : les électrons occupent quelques places dans la bande de conduction et quelques places sont vides dans la bande de valence. Sous l'effet de l'agitation thermique les électrons passent dans la bande de conduction et laissent des trous dans la bande de

valence. Sous l'action d'un champ électrique, la conduction se produit dans les deux bandes. Le matériau est semi-conducteur.

La figure 1-5 présente une échelle de conductivité de divers matériaux et polymères conducteurs.



Figure 1-5 : Echelle de conductivité de divers matériaux

#### II.3. Le dopage des polymères conducteurs

Il est possible d'accroître de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique des polymères conjugués en les dopant. Le dopage chimique, qui est un processus réversible, consiste à :

 extraire des électrons par oxydation de la chaîne polymère pour obtenir un défaut d'électrons (dopage de type p)

ou

 injecter des électrons par réduction de la chaîne polymère pour obtenir un excès d'électrons (dopage de type n) L'introduction de contre-ions permet d'assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Le polymère est ainsi transformé en un sel constitué de la chaîne polymère chargée (positivement ou négativement) et des contre-ions. Ce sont les charges électriques apparues sur la chaîne – plus exactement les porteurs de charges libres (électrons ou trous) – qui sont à l'origine des propriétés conductrices du polymère. Le dopage de type n est bien moins courant que le dopage de type p. En effet, l'atmosphère terrestre se présente comme un environnement oxydant car riche en oxygène. Un polymère dopé de type n réagit avec l'oxygène de l'air, perd ses électrons en excès et redevient isolant. Suivant la nature chimique du monomère employé et le mode de synthèse choisi, le polymère peut être obtenu soit directement sous sa forme conductrice (dopée) soit sous sa forme isolante (non-dopée).

#### II.4. Applications utilisant des polymères conducteurs

La flexibilité, la résistance, l'élasticité et la facilité de production des polymères conducteurs en ont fait l'un des domaines de recherche privilégiés pour la nanotechnologie. Outre leur utilisation dans le cadre des capteurs chimiques, la plupart des polymères conducteurs ont la particularité d'émettre de la lumière lorsqu'on leur applique une tension électrique. Cette découverte a permis la mise au point d'écrans ultraplats, tels que les écrans utilisant des OLED (Organic Light Electroluminescent Diode), de panneaux solaires ou d'amplificateurs optiques. Les polymères conducteurs se trouvent également dans certaines peintures anticorrosives, pour les blindages électromagnétiques et dans le domaine des capteurs autres que les capteurs de gaz comme par exemple les capteurs biochimiques.

#### II.5. La polyaniline [6]

La polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques, de type benzène diamine et/ou quinone di-imine, pontés par un hétéroatome d'azote.



Groupement benzène diamine pKa = 2,5 Groupement quinone di-imine pKa = 5,5 Motif à l'état réduit Motif à l'état oxydé

Figure 1-6 : Représentation chimique de la polyaniline

La polyaniline est un polymère intrinsèquement conducteur. Son enchaînement de doubles liaisons conjuguées lui confère des propriétés semi-conductrices lorsqu'elle est dans son état nondopé et des propriétés conductrices lorsqu'elle est dans son état dopé. Sous sa forme éméraldine base (forme oxydée à 50%), la polyaniline est un semi-conducteur dont le gap théorique est estimé à 1,4 eV [7]. Cette valeur est légèrement inférieure à celle mesurée expérimentalement par spectroscopie UV-visible et qui est de l'ordre de 2,0 eV [8]

#### II.5.1. Historique

La polyaniline est connue depuis plus d'un siècle et demi, elle a déjà été évoquée par Runge en 1834 [9]. Quelques années plus tard, Fritzche entreprit les premières analyses de ces produits appelés « noirs d'aniline ». Par la suite, un certain nombre d'auteurs ont étudié les produits obtenus lors d'oxydations chimiques ou électrochimiques de l'aniline. Les résultats obtenus et les interprétations données à l'époque étaient encore assez hésitants. A cette époque la polyaniline n'était pas connue pour ses propriétés de conduction. C'est seulement dans les années 1970, avec la découverte du polyacétylène et de son dopage le rendant conducteur, que les études sur les polymères conducteurs et la polyaniline se sont accélérées.

#### II.5.2. Etats d'oxydation

La polyaniline a la particularité d'exister sous différentes formes selon son état d'oxydation [10][11] :



#### Leuco Eméraldine Base

x = 1 et y = 0 Forme totalement réduite Solide de couleur blanche S'oxyde à l'air

#### Eméraldine base

x = 0,5 et y = 0,5 Forme oxydée à 50 % Solide de couleur bleue Stable dans les conditions ambiantes

#### Pernigraniline Base

x = 0 et y = 1
Forme totalement oxydée
Solide de couleur rouge
S'hydrolyse en milieu acide

#### Figure 1-7 : Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline

L'éméraldine base est la forme de la polyaniline la plus couramment employée du fait de sa bonne stabilité dans les conditions ambiantes.

#### II.5.3. Techniques de synthèse

La polyaniline est généralement préparée par oxydation directe de l'aniline au contact d'oxydants chimiques appropriés. Le plus souvent, la polyaniline est obtenue sous forme de poudre infusible et insoluble ce qui est très peu commode à utiliser.

La polyaniline peut également être préparée par oxydation électrochimique. Pour cette synthèse, des électrodes de différents matériaux plongent dans une solution conductrice contenant l'aniline. Cette méthode permet d'obtenir directement des films de polymère d'épaisseur contrôlée mais nécessite l'utilisation d'un matériel spécifique (potentiostat ...), de plus la quantité déposée est limitée par la surface des électrodes. Cette technique ne permet pas la réalisation de films à grande échelle, ce qui n'est pas avantageux pour une application industrielle.

Selon la technique de synthèse choisie et les réactifs employés, il sera possible d'obtenir la polyaniline sous sa forme conductrice (dopée) ou sous sa forme isolante (non-dopée).

#### II.5.4. Propriétés conductrices - Dopage

Le dopage chimique de la polyaniline est un processus réversible [1]. C'est un cas particulier car il peut s'effectuer soit par une réaction d'oxydoréduction soit par une réaction acido-basique sur les atomes d'azote (protonation par un acide). La figure 1-8 présente les différentes réactions d'oxydo-réductions et acido-basiques théoriques entre les différents états de la polyaniline.



Figure 1-8 : Méthodes de conversion entre les différents états de la polyaniline

Le dopage de la polyaniline par des réactions d'oxydoréduction est un dopage de type p, ce dopage consiste à arracher des électrons au polymère pour le rendre plus conducteur, et à introduire des contres-ions afin de respecter l'électroneutralité.

Le dopage de la polyaniline par des réactions acido-basiques consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines par des acides. En effet, les pKa de 2,5 et 5,5 correspondant respectivement aux motifs benzène diamines et quinone diimines [12], favorisent la protonation des sites imines par des acides forts. Il n'y a ni modification du nombre d'électrons ni de l'état d'oxydation de la polyaniline. Nous obtenons ainsi le sel d'éméraldine par protonation de l'éméraldine base. Ce dopage protonique offre la possibilité de doper et dédoper la polyaniline autant de fois que nous le souhaitons par un stimulus extérieur qui est le pH.

#### III. L'ammoniac [13]

L'ammoniac est le premier gaz visé dans l'application capteur de ce travail car c'est un gaz toxique par inhalation, inflammable et qui est présent dans de nombreux domaines. Afin de limiter les intoxications dues à l'ammoniac, des capteurs efficaces doivent permettre d'informer la population des dangers liés à l'exposition à ce gaz.

#### III.1. Caractéristiques, domaines d'utilisation et sources d'émission

Aux conditions normales de température (25°C) et de pression (1013 hPa), l'ammoniac est un composé gazeux incolore à odeur très âcre et décelable par l'homme généralement à partir de 5 ppm et jusqu'à 50 ppm. L'ammoniac est utilisé dans la fabrication de nombreux engrais, pour le traitement des métaux, dans diverses synthèses organiques, pour la fabrication d'explosifs, de médicaments, de fibres et de plastiques. Il intervient également dans la fabrication du papier, dans les produits d'entretien. Il est aussi de plus en plus utilisé dans l'industrie du froid comme gaz « frigogène » pour les dispositifs frigorifiques (réfrigérateurs, climatiseurs,...) L'ammoniac est le composé alcalin le plus abondant dans l'atmosphère. Après son émission, une partie de l'ammoniac est rapidement transformée en ammonium sous l'action conjointe ou séparée de l'humidité de l'air et d'oxydes précurseurs d'acides (SO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub>). En 2009, 744000 tonnes d'ammoniac ont été émises dans l'atmosphère [14]. La figure 1-9 représente la répartition par secteur d'activité des émissions atmosphériques d'ammoniac en France au cours de l'année 2009.



Figure 1-9 : Emissions atmosphériques d'ammoniac par secteur d'activité en France métropolitaine en 2009

Les activités agricoles (élevages et utilisation de fertilisants) sont responsables de 98% des émissions atmosphériques d'ammoniac. Parmi ces 98%, 76% concernent l'élevage et 22% concernent les cultures. Dans ce domaine d'activité, l'ammoniac provient principalement de la fermentation du lisier ou du fumier présents dans les élevages de porcs, truies ou volailles.

#### III.2. Concentrations dans l'air ambiant et les espaces intérieurs

Les sites éloignés des infrastructures de transport et des zones d'activité agricole présentent des niveaux de concentration de l'ordre de 0,2 à 3,7 ppb en ammoniac [15]. Ces valeurs représentent la concentration en ammoniac pour les écosystèmes non perturbés. L'ammoniac provient alors de sources naturelles telles que les transformations microbiennes qui accompagnent le cycle naturel de l'azote dans le sol.

Dans l'air ambiant, les teneurs en ammoniac mesurées proviennent principalement de l'émission par les activités agricoles. Ces émissions étant en légère baisse depuis les années 1980 (-8%) [14], les concentrations mesurées dans l'air ambiant ont peu évolués. En 1986, l'OMS annonça une teneur en ammoniac de 5 à 6 ppb pour les sites ruraux et de l'ordre de 25 ppb pour

les sites urbains [16]. Cependant, certains facteurs modifient largement les concentrations en ammoniac dans l'air ambiant. Parmi ces facteurs nous pouvons citer :

- L'altitude où la concentration en ammoniac diminue lorsque l'altitude augmente
- La saison. En été, la température accélère l'évaporation de l'ammoniac dissous tandis qu'en hiver il y a peu d'activité microbienne.
- Le transport routier. Lors de mesures, Thöni [17] a relevé des concentrations variant de 133 à 202 ppb dans un tunnel d'autoroute en Suisse.
- L'élevage intensif. L'ammoniac issu des élevages animaliers provient de la dégradation de l'urée du lisier stocké dans les fosses des élevages ou épandu sur les champs. Les concentrations mesurées à proximité d'activités agricoles présentent des variations importantes. Dans les régions d'agriculture extensive, la concentration reste de l'ordre de la ppb [17]. Dans les régions d'agriculture intensive, la concentration atteint fréquemment 24 à 49 ppb près des bâtiments d'élevage [18] et peut atteindre 800 ppb à 50 m sous le vent d'un épandage de lisier [19].
- La zone géographique. La Bretagne est la région française qui rejette le plus d'ammoniac dans l'atmosphère. Une étude menée en 2003 par Air Breizh [20] à mesuré les teneurs en ammoniac dans le canton de Lamballe. Le tableau 1-1 résume les résultats obtenus :

Ammoniac (ppb)	Max	Min	Moyenne	Observations
Lamballe	191	7	71	Périphérie de ville. A proximité d'un haras, d'une station de traitement des eaux et d'une voie expresse
Maroué	403	21	94	Commune entourée d'élevages porcins
Morieux	274	1	46	Commune à 750 m de la mer. Site influencé par l'air marin. Présence d'algues vertes.
Rennes	48	0,5	21	Zone urbaine (banlieue rennaise)

Tableau 1-1 : Principaux résultats de l'étude menée en 2003 par Air Brezh sur la mesure de l'ammoniac gazeux dans l'air ambiant

Dans les exploitations agricoles, les niveaux mesurés sont bien supérieurs à ceux de l'air ambiant. A titre d'exemple, 90% des élevages de porcs se pratiquent dans des espaces clos et

#### Chapitre 1 : Etude bibliographique, contexte et sujet de thèse

confinés, ce qui induit des niveaux de concentration en ammoniac pouvant aller jusqu'à 30 ppm dans ces environnements intérieurs spécifiques [21]. Les moyennes présentées dans le tableau 1-2 suivant ont été calculées à partir de mesures obtenues dans une porcherie française en 2003 dont les caractéristiques de conduite d'élevages et de bâtiment sont considérées comme étant les plus représentatives de la majorité des porcheries françaises [22].

	Maternité	Post-sevrage	Engraissement
Ammoniac (ppm)	(porcelets)	(jeunes porcs)	(porcs adultes)
Eté	5,4	4,4	8,3
Hiver	11,5	7,8	12,7
Moyenne	8,9	6,3	10,2

Tableau 1-2 : Résultats obtenus lors de mesures de	e l'ammoniac gazeux dans une porcherie en 2003
--	--

#### III.3. Toxicité pour l'homme et réglementation au travail

L'inhalation d'ammoniac à une concentration de 500 ppm provoque des irritations immédiates et grave du nez et de la gorge. À 700 ppm, l'irritation oculaire est immédiate et grave. A 10000 ppm, l'ammoniac est légèrement irritant pour la peau humide, à 30000 ppm, il peut provoquer des brûlures chimiques accompagnées de cloques. Du fait de sa toxicité, des Valeurs Limites d'Exposition Professionnelles (VLEP) dans l'air des locaux de travail au niveau français (art. R. 231.58 du Code du travail) ont été fixées [13]. Il existe deux types de VLEP qui sont :

- La Valeur Limite d'Exposition (VLE) : il s'agit de la concentration maximale admissible à laquelle le travailleur peut être exposé pour une courte durée (c'est-à-dire inférieure ou égale à 15 minutes). Pour l'ammoniac, elle correspond à 20 ppm (14 mg.m<sup>-3</sup>).
- La Valeur Moyenne d'Exposition (VME) : il s'agit de la concentration maximale admissible à laquelle le travailleur peut être exposé pour une journée entière (sur la base de 8h/jour).
   Pour l'ammoniac, elle correspond à 10 ppm (7 mg.m<sup>-3</sup>).

#### III.4. Toxicité sur l'environnement et réglementation environnementale

Le caractère acide/base du couple  $NH_4^+/NH_3$  fait que l'azote ammoniacal émis dans l'atmosphère peut soit neutraliser en partie les acides (principalement sulfurique et nitrique) créés par d'autres espèces chimiques mais contribuer alors à l'eutrophisation des milieux aquatiques, soit contribuer à l'acidification des retombées et provoquer une acidification des eaux et des sols plus importante. Les émissions d'ammoniac sont réglementées depuis 1999 par le protocole de Göteborg adopté dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, et par la directive 2001/81/CE fixant des plafonds d'émission nationaux à l'horizon 2010 pour quatre polluants dont l'ammoniac. Le plafond d'émission sur lequel s'est engagée la France est de 780000 tonnes d'ammoniac en 2010. Le niveau d'émission actuel est en-dessous de l'objectif prévu en 2010. Cependant, compte tenu de l'accroissement prévisible de certaines exploitations agricoles au cours des prochaines années, des mesures visant à réduire les émissions d'ammoniac seront nécessaires afin de ne pas dépasser l'objectif national. Il existe une déclaration annuelle des émissions polluantes réalisée par le ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du territoire. Ce ministère demande ainsi à chaque exploitant concerné de transmettre à l'inspection des services vétérinaires une déclaration unique de l'ensemble des émissions polluantes de ses installations. Ces émissions sont calculées à partir du type d'animal concerné (porcs, volaille ...), du nombre d'animaux, de leur âge (donc de leur poids) et de l'activité de l'élevage (fonctionnement normal ou anormal) sur une année. L'ammoniac dont le seuil de déclaration est de 10 tonnes par an fait partie des polluants à déclarer.

#### III.5. Méthodes de mesure de l'ammoniac dans l'air

La détection de l'ammoniac en temps réel et avec précision permet d'éviter de nombreux accidents d'intoxication. Ainsi, il existe à ce jour, différentes méthodes permettant de détecter et de quantifier l'ammoniac gazeux dans l'air. Ces méthodes présentent chacune leurs avantages et leurs inconvénients que ce soit leur sélectivité, leur rapidité de détection, leur gamme de détection .... Les méthodes de mesure de l'ammoniac gazeux se divisent en deux catégories : les mesures directes et les mesures indirectes. Les mesures directes ont l'avantage de donner une information quantitative immédiate sur la détection de l'ammoniac. Tandis que les mesures indirectes fonctionnent en deux étapes : une première étape de prélèvement de l'ammoniac et une seconde étape d'analyse de l'échantillon en laboratoire.

III.5.1. Mesures indirectes de l'ammoniac gazeux

#### Méthode normalisée [23]

Une méthode normalisée mise au point par l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) permet de doser l'ammoniac gazeux. Un prélèvement est réalisé sur filtres en fibre de quartz imprégné d'acide sulfurique. L'acide sulfurique, choisi comme milieu d'imprégnation, réagit avec le gaz ammoniac selon la réaction acide-base suivante :

# $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+ \label{eq:harden}$ Equation 1-1 : Réaction de protonation de l'ammoniac

Cette réaction forme l'ion ammonium stable qui peut être dosé par chromatographie ionique avec une détection conductimétrique. Cette méthode est très précise cependant les aérosols contenant l'ion ammonium peuvent également être piégés lors du prélèvement et fausser les résultats.

#### > Méthodes colorimétriques

#### • Méthode à l'indophénol

L'ammoniac réagit avec le phénol et l'hypochlorite de sodium sous l'action catalytique du pentacyanonitrosylferrate (II) de sodium pour produire de l'indophénol (4-(4-hydroxyphenyl)iminocyclohexa-2,5-dien-1-one), qui est un composé bleu très intense. Cette réaction est également connue sous le nom de réaction de Berthelot [24].





Cette réaction est utilisée par les échantillonneurs Radiello pour le dosage de l'ammoniac. L'échantillonneur se compose d'une membrane poreuse cylindrique dans laquelle est insérée une cartouche absorbante en polyéthylène microporeux imprégnée d'acide phosphorique. L'ammoniac diffuse à travers la membrane suivant un différentiel de concentration entre l'extérieur du tube passif et la surface de la cartouche. L'ammoniac est piégé sous la forme d'ions ammonium sur la cartouche. Lors de l'analyse, en milieu basique, le dosage de l'ammoniac se fait par mesure de l'absorbance à 635 nm de la solution d'extraction colorée d'indophénol obtenue.

#### • Réactif de Nessler

Le réactif de Nessler permet de mettre en évidence les ions ammonium dans une solution. Dans un premier temps, l'ammoniac gazeux est piégé au moyen d'une méthode classique (piégeage dans une solution de barbotage ou sur filtres imprégnés) puis dans un second temps, l'ion tetraiodomercurate (II) réagit avec les ions ammonium en milieu alcalin pour former un composé coloré en jaune-brun d'amido-iodure de mercure (II) :

# $2(HgI_4)^{2-} + NH_4^+ + 4OH^- \rightarrow HgO \cdot Hg(NH_2)I + 7I^- + 3H_2O$ Jaune - Brun

#### Equation 1-3 : Réaction chimique entre l'ion tetraiodomercurate (II) et l'ion ammonium

La solution formée varie du jaune au brun suivant la concentration en ammoniac dissout initialement et sa concentration en ammonium est déterminée par mesure de l'absorbance entre 350 et 600 nm [25]. Le réactif de Nessler est très rarement employé de nos jours à cause du caractère toxique des réactifs le constituant (mercure) et de sa faible sensibilité.

#### III.5.2. Mesures directes de l'ammoniac gazeux

De nombreux appareils disponibles sur le marché permettent de mesurer directement l'ammoniac gazeux présent dans l'air. Les appareils les plus « pratiques » sont les détecteurs d'ammoniac. Tous les détecteurs de gaz comportent un capteur et un circuit électronique, plus ou moins complexe, qui transforme le signal délivré par l'élément sensible (le capteur) en un signal
électrique utilisable. Parmi les détecteurs d'ammoniac, citons les toximètres basés sur l'utilisation de cellules électrochimiques et les explosimètres qui sont constitués de capteurs à combustion catalytique [26].

# > Les cellules électrochimiques

Les cellules électrochimiques se composent de trois électrodes appelées électrode de travail, contre électrode et électrode de référence immergées dans un même électrolyte, généralement une solution saline ou un acide aqueux concentré afin d'assurer une bonne conductivité des ions.



Figure 1-10 : Schéma d'une cellule électrochimique

L'ammoniac est oxydé à la surface de l'électrode de travail selon la réaction suivante :

$$\mathrm{NH}_3 \rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{N}_2 + 3\mathrm{H}^+ + 3\mathrm{e}^-$$

L'oxygène est réduit à la surface de la contre électrode selon la réaction suivante :

$$\frac{3}{4}O_2 + 3{H^+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow \frac{3}{2}H_2O$$

Equation 1-5 : Réaction de réduction de l'oxygène

Il y a création d'un courant d'oxydation entre l'électrode de travail et la contre électrode qui est proportionnel au nombre de molécules d'ammoniac oxydées. Généralement, le courant en sortie de la cellule est de l'ordre de quelques dixièmes de microampères à quelques microampères.

Pour éviter des dérives dans la mesure, dues à la création de barrières de charges d'espace (défaut de mobilité des ions en particulier), une électrode de référence est ajoutée (couple oxydoréducteur O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O). L'utilisation d'un montage électronique appelé "potentiostat" oblige l'électrode de travail à garder un potentiel constant par rapport à cette électrode de référence. Le gaz entre dans la cellule par une barrière de diffusion externe perméable au gaz mais pas au liquide afin de limiter la quantité de gaz en contact avec l'électrode de travail et donc maintenir le fonctionnement « ampérométrique » de la cellule. La réaction consomme l'électrolyte ainsi la concentration en ammoniac à détecter ne doit pas être trop élevée pour ne pas diminuer considérablement la durée de vie de la cellule électrochimique.

Ces capteurs travaillent à température ambiante et utilisent peu d'énergie. Cependant, des interférences peuvent intervenir avec d'autres gaz acido-basiques et avec les alcools. Les meilleurs capteurs électrochimiques actuellement présent sur le marché possèdent une étendue de mesure allant de 1 à 100 ppm avec une résolution de 1 ppm et un temps de réponse inférieur à la minute.

# > Les capteurs à combustion catalytique

Le principe de fonctionnement de ces capteurs se base sur la mesure de la chaleur dégagée par la combustion du gaz à détecter. Ces capteurs comportent deux éléments chauffant en couches de platine. Le premier comprenant un catalyseur (Pd, Pt, Ir ...) sert de couche active, le second sert de référence. Lorsque le gaz inflammable entre en contact avec le capteur, il prend feu sur la surface catalysée et il en résulte une variation de la température et donc de la résistivité du platine. Ce type de capteur possède un excellent temps de réponse, est capable de détecter jusqu'à quelques ppm [27] mais n'est pas spécifique.

# Les capteurs à semi-conducteurs [28]

La surface sensible de ces capteurs est un oxyde métallique semi-conducteur (type SnO<sub>2</sub>, ZnO) qui présente une grande résistance en air non pollué et des variations de résistance électrique en fonction de l'atmosphère dans laquelle il est placé. Les transferts de charges sont

#### Chapitre 1 : Etude bibliographique, contexte et sujet de thèse

dus aux électrons. Le polluant s'adsorbe à la surface de l'oxyde métallique et se réduit ou s'oxyde suivant sa nature pour faire varier la résistance électrique. Dans le cas de l'ammoniac, il y a transfert d'électrons du gaz vers le semi-conducteur (oxydation) conduisant à une diminution de la résistance électrique. Ces systèmes peuvent présenter des interférences avec de nombreux autres gaz réducteurs susceptibles de donner un signal. La sélectivité de ce type de capteur est améliorée par l'ajout de dopants qui favorise l'adsorption spécifique d'un polluant. Certains de ces capteurs fonctionnent à température ambiante mais présentent de meilleures performances à température élevée (accélération du transfert de charge et de l'adsorption/désorption). Dans ses travaux, Xu [29] a développé un capteur d'ammoniac à base d'or (Au), de Molybdène (MoO<sub>3</sub>) et de Tungstène (WO<sub>3</sub>). Le capteur présente une limite de détection de 1 ppm mais fonctionne à une température de 400°C.

#### > Les capteurs à base de polymères conducteurs

Depuis une vingtaine d'année, de plus en plus d'équipes de recherche s'orientent vers le développement de nouvelles couches sensibles à base de polymères conducteurs. L'ammoniac peut réagir avec les polymères conducteurs par oxydation (transfert d'électrons) ou, spécifiquement avec la polyaniline, par déprotonation (transfert de protons) et ainsi faire varier la conductivité électrique au sein du polymère. Citons les travaux de Kukla en 1996 [30] et les travaux d'une équipe indienne en 2001 [31] qui présentent l'utilisation de films conducteurs de polyaniline pour la détection de l'ammoniac. Les résultats obtenus ont montré une augmentation de la résistance du polymère pour des concentrations en ammoniac importantes (> 100 ppm). D'autres polymères sont utilisés tels que le polypyrrole [32], le polycarbazole [33]... Les mises en œuvre de ces couches sensibles sont variées, les polymères peuvent être employés purs ou associés en composites. Singh [34] réalise un composite à base de polyaniline et de PVC (polychlorure de vinyle) qui ne détecte pas en dessous de 2 ppm. Plus récemment, des recherches s'orientent vers la diminution du seuil de détection afin de développer des capteurs de plus en plus performants. Xie [35] utilise un substrat à base de poly(diméthylsiloxane) (PDMS) sur lequel se situe des électrodes d'or et où la polyaniline va venir se greffer. La limite de détection obtenue est de 1 ppb pour un temps de réponse de 30 s. Le substrat en PDMS est utilisé car il présente une excellent flexibilité, il est transparent et permet de construire des dispositifs de détection souple et à usage unique mais il ne participe pas à la détection en elle-même. Les auteurs expliquent les

#### Chapitre 1 : Etude bibliographique, contexte et sujet de thèse

faibles limites de détection obtenues par la fabrication d'un film de polyaniline ultrafin (14 nm) et poreux permettant aux molécules d'ammoniac de diffuser plus rapidement dans le film, d'accélérer le dédopage du polymère et d'améliorer la sensibilité à l'ammoniac. A ce jour, aucun capteur d'ammoniac à base de polymère conducteur n'est commercialisé.

#### > Les tubes détecteurs colorimétriques



Figure 1-11 : Schéma d'un tube détecteur colorimétrique

Les tubes détecteurs colorimétriques sont des tubes en verre contenant une préparation chimique qui réagit par virage de coloration avec la substance à mesurer. La concentration est lue directement à partir de l'échelle imprimée sur le tube en verre. Il existe des dispositifs sous forme de badges passifs (l'absorption se fait par diffusion) et d'autres sous forme de tubes nécessitant l'utilisation d'une pompe. Pour la mesure de l'ammoniac, les tubes colorimétriques des fabricants Dräger et MSA utilisent la modification du pH indiquée par un indicateur acide-base, le bleu de bromophénol, qui fait varier la composition du tube du jaune au bleu. Dräger annonce des mesures ponctuelles d'ammoniac à partir de 250 ppb pour 1 min de prélèvement tandis que MSA ne dose pas en dessous de 2 ppm.

# IV. Le formaldéhyde [36] [37]

Le formaldéhyde est le second gaz visé dans ce travail. Ce composé organique volatil est émis par un grand nombre de matériaux de construction et produits de consommation courante. Les sources principales de formaldéhyde dans les logements sont les matériaux isolants comme les mousses à base d'urée-formol, les panneaux de particules et résines à base de formaldéhyde. Comme nous passons environ 80% de notre temps en milieu confiné, la détection du formaldéhyde est devenue primordiale sachant que ce composé est un cancérogène avéré pour l'homme.

# IV.1. Caractéristiques, domaines d'utilisation et sources d'exposition

A température ambiante et pression atmosphérique, le formaldéhyde se présente sous la forme d'un gaz incolore à odeur âcre et suffocante. Le seuil minimum de perception est de 0,05 ppm. Le formaldéhyde est très soluble et très polymérisable dans l'eau et dans les solvants polaires tels que l'éthanol et l'acétone où il forme une solution de formol. Le formaldéhyde est omniprésent dans l'environnement et résulte de processus naturels et artificiels. Parmi les sources naturelles, nous pouvons citer l'oxydation photochimique des composés organiques volatils, la combustion de la biomasse mais également l'émission par les bactéries, les algues et la végétation. Parmi les sources artificielles nous pouvons citer toutes les formes de combustion (incinération des déchets, cuisson des aliments, chauffage des bâtiments, tabagisme...), la production, l'utilisation, le recyclage de produits utilisant du formaldéhyde, les émissions par des matériaux tels que les panneaux de bois, les peintures, les tapis, les produits cosmétiques ...

# IV.2. Concentrations dans l'air ambiant et les espaces intérieurs

Dans l'air ambiant, la teneur de fond naturelle est de l'ordre de quelques ppb. En atmosphère urbaine la moyenne atteint 4 à 8 ppb avec des pics à 80 ppb lorsque la circulation automobile devient très dense. Près des sites industriels, les concentrations varient de 4 à 12 ppb [38]. En 1995, le Centre International de Recherche sur le Cancer annonce des concentrations variant de 0,8 à 16 ppb en zone urbaine et de l'ordre de 0,4 ppb en zone rurale [39]. Différentes études ont réalisées des mesures du formaldéhyde en air ambiant dans les zones urbaines depuis 1990. Le tableau 1-3 présente les concentrations minimales, maximales et moyennes mesurées :

	Concentration en formaldéhyde (ppb)	Références
Minimum	1,6	[40]
Maximum	15,2	[41]
Moyenne	6,2	[42]

 Tableau 1-3 : Concentrations en formaldéhyde mesurées en air ambiant

# Chapitre 1 : Etude bibliographique, contexte et sujet de thèse

Dans l'air intérieur, le formaldéhyde se trouve parfois en grande quantité. Les concentrations varient beaucoup suivant les lieux d'expositions (habitat, locaux scolaires, ...), l'âge des bâtiments, la température, l'humidité, l'aération, les saisons... Le Haut Conseil de la Santé Public (HCSP) présente, dans son guide des valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos, les différents résultats des campagnes d'études menées sur la mesure du formaldéhyde dans différents milieux intérieurs à partir des années 2000 [43]. La majorité des concentrations mesurées dépassent la VGAI à long terme de 8 ppb (10 µg.m<sup>-3</sup>) donnée par l'ANSES (2007).

	Concentration en formaldéhyde (ppb)	Lieux de mesures
Minimum	1,0 à 5,8	Logements et crèches
Maximum	10,2 à 80,0	Salles de sports et écoles primaires
Moyenne	10,6 à 25,6	Crèches, écoles maternelles et primaires

Tableau 1-4 : Concentrations maximales et minimales en formaldéhyde obtenues en air intérieur

# IV.3. Toxicité pour l'homme et réglementation au travail

L'exposition au formaldéhyde à des concentrations de 10 à 20 ppm provoque des irritations sévères des muqueuses oculaires et des voies respiratoires. Depuis juin 2004, la toxicité du formaldéhyde a été réévaluée à la hausse par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) et est ainsi passée de « cancérogène probable » à « cancérogène certain chez l'homme » [44]. L'arrêté du 13 juillet 2006 classe les travaux exposant au formaldéhyde comme cancérogènes au sens de l'article R. 231-56 du code du travail. En air extérieur, les valeurs réglementaires n'existent pas pour le formaldéhyde. En air intérieur, les valeurs limites d'exposition professionnelles (VLEP) sont définies à :

- 1 ppm (1230 µg.m<sup>-3</sup>) pour la valeur limite d'exposition (VLE)
- 0,5 ppm (620 μg.m<sup>-3</sup>) pour la valeur moyenne d'exposition (VME)

Dans son rapport de 2007 sur les Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur (VGAI) [45], l'Agence Nationale de SEcurité Sanitaire, de l'environnement et du travail (ANSES) a proposé deux VGAI concernant le formaldéhyde dans l'environnement domestique et les locaux publics:

• Une VGAI à court terme :  $50 \ \mu g.m^{-3}$  (40 ppb) pour une exposition de 2 h

• Une VGAI à long terme : 10 μg.m<sup>-3</sup> (8 ppb) pour une exposition chronique

Ces valeurs correspondent à des niveaux d'exposition auxquels aucun effet ne devrait être observé sur la population générale. Pour les expositions en air intérieur, l'OMS recommande, quant à elle, de ne pas dépasser 82 ppb en concentration moyenne pendant 30 minutes [46]. Notons également que certaines utilisations du formaldéhyde sont réglementées dans le cadre de la réglementation des produits biocides par les articles L.522-1 à L.522-18 du code de l'environnement et par le décret 2004-187 du 26 février 2004.

# IV.4. Méthodes de mesure du formaldéhyde dans l'air

Nous observons aujourd'hui une demande de plus en plus forte d'appareils simples, à coût réduit, pour la surveillance de l'exposition des travailleurs et pour les mesures du formaldéhyde dans l'air. Ces appareils reposent sur différentes méthodes qui permettent de quantifier le formaldéhyde. Comme la détection de l'ammoniac, ces méthodes se classent en deux catégories ; les mesures indirectes et les mesures directes.

#### IV.4.1. Mesures indirectes du formaldéhyde gazeux

# Méthode normalisée [47]

Deux méthodes normalisées existent pour la mesure du formaldéhyde. La première consiste à piéger le formaldéhyde par échantillonnage actif (NF ISO 16000-3) [48] c'est-à-dire par pompage de l'air et la seconde par échantillonnage passif (NF ISO 16000-4) [49] c'est-à-dire au moyen par exemple d'un tube à diffusion de type Radiello. Le formaldéhyde est piégé par chimisorption sur un support imprégné de 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) pour former une hydrazone (2,4-dinitrophénylhydrazone) émettant dans l'UV.



Equation 1-6 : Réaction de dérivatisation du formaldéhyde par la 2,4-DNPH

Une extraction à l'acétonitrile permet de désorber l'hydrazone puis de l'analyser par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec une détection par spectrophotométrie UV à une longueur d'onde de 365 nm. Cette réaction présente des interférences avec l'ozone (qui dégrade l'hydrazone), les cétones et les autres aldéhydes.

# > Méthodes colorimétriques

De nombreuses méthodes utilisent des dosages colorimétriques du formaldéhyde en solution. Des molécules organiques réagissent sélectivement avec le polluant en exhibant un changement de couleur lors de la réaction. L'analyse de ces solutions colorées peut se faire par spectroscopie UV-Visible, par fluorescence ou par réflectométrie. Certaines de ces méthodes sont détaillées ci-dessous.

# • Réaction avec le fluoral-P

C'est la réaction la plus connue, dérivé de la réaction de Hantzsch, initialement décrite par Nash en 1953 [50] qui a montré l'existence d'une réaction spécifique entre l'acétylacétone, l'acétate d'ammonium et le formaldéhyde donnant lieu à la formation d'un produit fluorescent, le 3,5-diacétyl-1,4-dihydro-2,6-lutidine (DDL). Le produit de la réaction entre l'acétate d'ammonium et l'acétylacétone est le fluoral-P (4-Amino-3-penten-2-one). Il réagit spécifiquement avec le formaldéhyde pour former la DDL, qui est caractérisé par spectroscopie UV-Visible (absorbance ou fluorescence).



Equation 1-7 : Réaction chimique entre le formaldéhyde et le fluoral-p

La DDL a la particularité d'émettre une fluorescence à 510 nm lorsqu'elle est excitée avec un rayonnement de 410 nm. Des dispositifs passifs colorimétriques imprégnés de fluoral-p ont alors fait l'objet de publications. Pinheiro [51] utilise des cartouches de silice imprégnées de fluoral-p pour piéger puis détecter le formaldéhyde. Paolacci [52] utilise des films fins nanoporeux de polymère inorganique (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> imprégnés de fluoral-p. Dans les deux études, la quantification de la

DDL se fait par mesure de l'absorbance à 410 nm. Pinheiro présente une limite de détection de 1,6 ppm tandis que Paolacci annonce une limite de détection de 400 ppt pour 30 minutes de prélèvement. Cette réaction est sélective et ne présente pas d'interférences connues avec les autres aldéhydes ainsi qu'avec l'acétone. Nous utiliserons cette réaction sélective avec le fluoral-p pour les travaux présentés sur le développement d'un capteur de formaldéhyde.

# • Réaction avec la fuchsine basique

La fuchsine basique est un mélange de pararosaniline, de rosaniline, de new fuchsine et de magenta II qui sont des composés colorés. Ce mélange additionné de sulfite de sodium et d'acide chlorhydrique est utilisé pour préparer le réactif de Schiff. La réaction de Schiff est une réaction de mise en évidence des aldéhydes. Lorsque la réaction se fait à froid et en milieu acide, une coloration magenta apparaît traduisant la présence d'un aldéhyde. L'intensité de la coloration permet de remonter à la concentration en aldéhyde. Dans ses travaux, Maruo [53] a développé un échantillonneur passif de formaldéhyde basé sur la réaction de Schiff. Des concentrations variant de 20 ppm à 10 ppb sont détectées cependant, a la vue de la non-sélectivité de la réaction, des interférences peuvent apparaître avec d'autres aldéhydes. Gibson [54] utilise un intermédiaire non-coloré de la pararosaniline, imprégné sur un substrat en verre, et qui va réagir par prélèvement passif avec le formaldéhyde pour former un composé violet qui sera détecté par spectroscopie UV-visible. La réaction est réversible mais présente des interférences avec l'acétone et l'acétaldéhyde. La plus petite concentration détectée est de 70 ppm.

# • *Réaction avec l'acide chromotropique [38]*

Le formaldéhyde est adsorbé, par un mode passif ou actif, sur un support de charbon actif imprégné de bisulfite puis désorbé dans de l'eau déionisée avant d'être mis en présence d'acide chromotropique. Le complexe coloré en violet alors formé est mis en évidence par spectrophotométrie d'absorption dans le visible à 580 nm. La présence d'alcool et de phénol peuvent provoquer des interférences. Les autres aldéhydes perturbent légèrement la détection.

# Réaction enzymatique avec la Nicotinamide Adénine Dinucléotide (NAD<sup>+</sup>)

Le formaldéhyde réagit avec l'enzyme NAD<sup>+</sup> pour former le composé réduit NADH ainsi que l'ion formiate sous l'action d'une seconde enzyme : la formaldéhyde déshydrogénase (FALDH).

# $CH_2O + NAD^+ + H_2O \xrightarrow{FALDH} HCOO^- + 2H^+ + NADH$

#### Equation 1-8 : Réaction enzymatique entre NAD<sup>+</sup> et le formaldéhyde sous l'action de la FALDH

Shinohara [55] utilise cette réaction pour faire réagir l'enzyme sous sa forme réduite avec l'INT (2-(p-iodophenyl)-3-(p-nitrophenyl)-5-phenyl tetrazolium chloride) sous l'action d'une seconde enzyme, la diaphorase, pour former un composé coloré en rouge nommé formazan qui est ensuite détecté par réflectométrie. Le préleveur développé se compose d'une feuille de test (test sheet) imprégnée des réactifs nécessaires aux réactions enzymatiques. Avant chaque mesure, le préleveur est placé sur les matériaux à tester. Le formaldéhyde diffuse vers la feuille de test du préleveur et une coloration rouge correspondant a la formation de formazan apparait. L'intensité de la coloration dépend de la concentration en formaldéhyde. Une limite de détection de  $0,22 \ \mu g.ml^{-1}$  (180 ppm) pour un temps d'échantillonnage de 30 minutes est obtenue mais de légères interférences avec le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le xylène et le toluène sont observés. La réaction entre NAD<sup>+</sup> et le formaldéhyde.

#### IV.4.2. Mesures directes du formaldéhyde gazeux

Il existe peu de méthodes pour mesurer directement le formaldéhyde gazeux. Les tubes colorimétriques à lecture directe et quelques détecteurs électrochimiques sont disponibles sur le marché. D'autres méthodes sont toutefois en développement tels que les capteurs à base de polymères conducteurs.

#### > Les cellules électrochimiques

Le principe de détection est le même que pour l'ammoniac. Le gaz entre dans la cellule par une barrière de diffusion externe perméable au gaz mais pas au liquide afin de limiter la quantité de gaz en contact avec l'électrode de travail et donc maintenir le fonctionnement « ampérométrique » de la cellule :

Le formaldéhyde est oxydé à la surface de l'électrode de travail selon la réaction suivante :

#### $CH_2O+H_2O\rightarrow CO_2+4H^++4e^-$

Equation 1-9 : Réaction d'oxydation du formaldéhyde

L'oxygène est réduit à la surface de la contre-électrode selon la réaction suivante :

 $0_2 + 4{H^+}_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ 

#### Equation 1-10 : Réaction de réduction de l'oxygène

Il y a alors création d'un courant d'oxydation entre l'électrode de travail et la contre électrode qui est proportionnel au nombre de molécules de formaldéhyde oxydées qui est mesuré tandis que le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est constant. Des interférences peuvent intervenir avec les autres aldéhydes et avec les alcools. La concentration en formaldéhyde à détecter ne doit pas être trop élevée afin de ne pas consommer tout l'électrolyte de la cellule électrochimique et ainsi diminuer considérablement sa durée de vie. Mitsubayashi [56] utilise une réaction électrochimique suite à la réaction enzymatique pour oxyder l'enzyme NADH en NAD<sup>+</sup>. Le courant d'oxydation mesuré est proportionnel à la concentration en formaldéhyde. La limite de détection obtenue pour ce type de capteur est de 80 ppb. Notons que cette réaction est sélective et que les auteurs n'ont pas détecté d'interférences avec les autres aldéhydes.

#### Les capteurs à semi-conducteurs

Les capteurs à semi-conducteurs pour le formaldéhyde fonctionnent de la même manière que ceux utilisés pour la détection de l'ammoniac. Le formaldéhyde réagit avec l'oxygène adsorbé à la surface du matériau semi-conducteur par oxydation en cédant des électrons au semiconducteur rendant ainsi la conductivité meilleure. Wang [57] utilise une surface sensible de platine sur du dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>). Le capteur détecte au mieux 50 ppb à 225°C mais présente de nombreuses interférences notamment avec l'éthanol. Chen [58] utilise une surface sensible de cadmium oxydé mélangé à de l'oxyde d'indium (CdO-mixed IN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le capteur détecte au mieux 10 ppm pour une température de fonctionnement de 95°C.

# > Les capteurs à base de polymères conducteurs

De récentes études, présentées par une équipe japonaise, ont montré la sensibilité au formaldéhyde de films hybrides à base de polyaniline comme matériau conducteur et de molybdène (MoO<sub>3</sub>) [59][60][61]. Une étude iranienne de 2005 présente la sensibilité de films de polyaniline pure électrochimiquement synthétisés [62]. Dans chaque cas, les auteurs ont observé des changements de résistance de leur surface sensible exposée au formaldéhyde. Concernant l'étude japonaise, les variations de résistance sont dues à des modifications mécaniques du réseau cristallin formé par la PAni et le molybdène. Les concentrations générées restent faibles pour l'équipe japonaise (25 ppb), tandis que l'équipe iranienne ne descend pas en dessous de 500 ppm. Des interférences avec les autres aldéhydes et plus particulièrement avec l'acétaldéhyde viennent perturber les mesures.

#### > Méthodes colorimétriques directes

Parmi les méthodes colorimétriques à lecture directe, les tubes détecteurs colorimétriques existent également pour le dosage du formaldéhyde. Le principe de fonctionnement est le même que pour les tubes détecteurs d'ammoniac. Dans le cas du formaldéhyde, les fabricants MSA et Gastec utilisent le phosphate d'hydroxylamine comme indicateur coloré acido-basique. Lors de la réaction avec le formaldéhyde, il y a production d'acide phosphorique qui fait varier le pH et la couleur du contenu du tube vire du jaune au rouge. MSA commercialise des tubes pouvant détecter à partir de 100 ppb tandis que Gastec peut détecter à partir de 50 ppb. Le fabricant Dräger, quant à lui, imprègne ses tubes de xylène et d'acide sulfurique pour la mise en évidence du formaldéhyde. Une coloration rose correspondant à la formation de produits réactionnels quinoniques apparaît lorsque le formaldéhyde est présent. Le tube peut détecter à partir de 200 ppb de formaldéhyde.

Des biocapteurs diffusifs commercialisés par Dräger permettent une lecture directe du niveau de concentration en formaldéhyde collecté par diffusion sur une couche sensible poreuse et par comparaison à un code de couleur. La première gamme de couleur s'étend de 0 à 50 ppb. Le formaldéhyde réagit par réaction enzymatique pour donner un composé coloré allant du rose au rouge selon la concentration. Le fabricant ne précise pas la réaction mise en jeu cependant nous pouvons penser qu'il s'agit de la réaction enzymatique détaillé précédemment mettant en jeu l'INT pour former le formazan qui est un composé rouge.

Un analyseur de formaldéhyde dans l'air basé sur la réaction avec le fluoral-p à fait l'objet d'un brevet déposé par Le Calvé [63]. L'air est aspiré au moyen d'une pompe associée à un RDM avant d'être mélangé à une solution contenant du fluoral-p. La solution passe ensuite dans un four où elle est chauffée avant d'arriver dans la cellule d'analyse où la quantité de DDL est mesurée par fluorescence. La limite de quantification annoncée est de 0,12 ppb pour un échantillonnage de 4 min.

# > Méthodes spectroscopiques

L'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie d'absorption à diode laser infrarouge (TDLAS) sont des méthodes spectroscopiques utilisées pour la détection du formaldéhyde. Ces deux méthodes se basent sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Le rayonnement infrarouge envoyé sur le composé à détecter présente une énergie (longueur d'onde) proche de l'énergie de vibration du formaldéhyde. L'appareil enregistre alors la diminution de l'intensité réfléchie ou transmise causée par l'absorption du rayonnement infrarouge par le formaldéhyde. A titre d'exemple, MKS commercialise un détecteur de COV par IRTF présentant une détection limite de 36 ppb pour le formaldéhyde. La méthode de détection par TDLAS a été comparée à la méthode de dérivatisation par la 2,4-DNPH par Hanoune [64]. Un bon accord a été trouvé entre les deux méthodes avec une limite de détection estimée à 6 ppb pour la TDLAS. Ces techniques de détection sont assez sensibles mais les appareils sont de manière générale très encombrants, chers et peu faciles d'utilisation.

# Méthodes par luminescence

Une méthode par luminescence de mesure du formaldéhyde est basée sur la chimiluminescence. La chimiluminescence est définie lorsque qu'il y a production de lumière suite à une réaction chimique. La réaction de Trautz-Schorigin, qui fait réagir le formaldéhyde avec de l'acide gallique et du peroxyde d'hydrogène dans une solution fortement alcaline, a la particularité d'émettre une forte lumière. La formation d'oxygène singulet serait à l'origine de la production de lumière [65]. Un photomultiplicateur permet de détecter les photons produits lors de cette réaction et de les « compter ». D'après les travaux de Motyka [66], cette réaction est assez spécifique puisqu'elle ne présente pas d'interférences significatives avec d'autres composés tels

que l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acide acétique, l'acide formique. La limite de détection obtenue est de 0,60 μg.m<sup>-3</sup> soit 0,49 ppb.

Une seconde méthode luminescente de mesure du formaldéhyde se base sur la cataluminescence. Les réactions de cataluminescence émettent des rayonnements électromagnétiques suite à des réactions d'oxydation catalytique de molécules organiques à la surface d'un catalyseur solide. Les réactions d'oxydation catalytique produisent des photons qui sont détectés, à une longueur d'onde spécifique, par un photomultiplicateur. Récemment, une équipe chinoise a développé un capteur de formaldéhyde basé sur la cataluminescence [67]. La méthode est sensible avec une limite de détection de 0,01 mg.m<sup>-3</sup> (8 ppb) mais nécessite de travailler à 195°C et présente des interférences avec l'hexane et l'ammoniac.

# V. Objectifs des travaux de thèse

# V.1. La détection de l'ammoniac

Les capteurs développés au laboratoire se composent majoritairement d'une surface sensible à base de polyaniline associée en composite de type cœur/écorce à un latex. La synthèse de ce composite, détaillé dans le chapitre suivant, a été mise en œuvre lors des travaux de thèse de Bouhadid [68] sur le développement d'un capteur d'ammoniac. L'association de la polyaniline en composite avec un latex permet de combiner d'une part les propriétés de conduction dues à la polyaniline et d'autre part les propriétés mécaniques dues au latex qui facilitent le modelage du polymère. Les travaux de thèse de Bouhadid ont montré que le taux de polyaniline dans le composite ainsi que le dopant employé influencent les performances du capteur. Plusieurs essais comprenant différents taux de polyaniline dans le composite (7, 10, 15 et 20%) ainsi que différents dopants (acide chlorhydrique HCl, acide sulfurique  $H_2SO_4$  et acide ortho-phosphorique  $H_3PO_4$ ) ont été nécessaires afin de déterminer la juste formulation du composite qui présente la plus forte conductivité ainsi que les meilleures performances en présence d'ammoniac. Pour mes travaux, nous nous sommes concentrés principalement sur le film composite présentant 10% de polyaniline et dopé par l'acide chlorhydrique HCl. En effet, ce composite a montré les meilleures performances en terme de temps de réponse, de réversibilité, de répétabilité et de sensibilité à l'ammoniac par rapport aux autres composites testés.

#### Chapitre 1 : Etude bibliographique, contexte et sujet de thèse

# V.1.1. Amélioration des performances du capteur

Le capteur développé avant le début de ces travaux présente une bonne affinité pour l'ammoniac avec une concentration minimale détectée d'environ 10 ppm. L'objectif est maintenant d'améliorer les performances du capteur mais également de définir ses principales caractéristiques métrologiques ainsi que ses limites d'application. Pour cela, des compléments d'études sur ces performances sont nécessaires en atmosphère contrôlée. Dans un premier temps, une étude des interférents chimiques potentiels du capteur est indispensable. Cette étude va permettre d'apprécier la sélectivité du capteur. Dans un second temps, une étude portera sur l'influence de la vitesse du vent sur la réponse du capteur. Cette étude est nécessaire dans le cadre de la mise en œuvre du capteur sur site. Puis, une instrumentation électronique adaptée associée à un traitement du signal du capteur est développée dans le but d'abaisser la limite de détection du capteur qui est actuellement à une dizaine de ppm. Afin d'améliorer encore la limite de détection, de nouvelles techniques de dépôt seront testées. L'idée est de réaliser des films très minces, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, afin de faciliter la diffusion du gaz au cœur du film. Ces films seront alors testés sous ammoniac et comparés aux résultats obtenus avec des films plus épais. Puis, en collaboration avec le professeur Valery Bliznyuk de l'Université du Michigan, nous réaliserons des films avec un composite de type cœur/écorce à base de polyaniline (écorce) mais présentant le polyfluorure de vinylidène (cœur) comme matrice (PVDF/PAni). Les résultats obtenus seront comparés au composite cœur/écorce (PBuA/PAni) utilisé pour nos capteurs. D'autres synthèses s'ajouteront à ces travaux, en particulier des fibres de polyaniline pures dopées par de l'acide camphorsulfonique (CSA), en optimisant les paramètres physiques comme l'épaisseur et le taux de dopage, afin de trouver la formulation la plus sensible à l'ammoniac.

# V.1.2. Tests du capteur lors de campagnes de mesure en porcherie

Les travaux réalisés durant la thèse précédente ont permis de développer un capteur à base de polyaniline sensible à l'ammoniac. Les travaux futurs sur l'amélioration des performances du capteur vont permettre de tester le capteur sur site et notamment en porcherie où les niveaux de concentration en ammoniac sont, parmi les élevages animaliers, les plus élevés. Les émissions d'ammoniac se produisent dès la formation d'azote ammoniacal et le processus de volatilisation de l'ammoniac est considéré comme le transfert de l'ammoniac du lisier vers l'atmosphère. Deux des trois campagnes de mesures en porcherie ont été réalisées en collaboration avec l'unité épidémiologique porcine de l'ANSES (Agence Nationale de SEcurité Sanitaire) anciennement AFSSA (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments) de Ploufragan en Bretagne.

L'objectif est de tester le capteur d'ammoniac à base de polyaniline en porcheries. Nous pourrons alors évaluer les teneurs en ammoniac et les comparer aux mesures réalisées par d'autres méthodes mises en parallèle. Pour cela, trois campagnes de mesure en porcherie ont été réalisées. La première campagne a permis d'apprécier les conditions de travail sur site et d'évaluer les difficultés rencontrées dans la mise en œuvre du capteur, afin d'améliorer les techniques et méthodes de détection pour la seconde et troisième campagne de mesure.

# V.2. La détection du formaldéhyde

L'objectif pour la suite des travaux de thèse est d'utiliser des films de polymères à base de polyaniline pour la détection sélective du formaldéhyde.

# V.2.1. Détection du formaldéhyde par voie directe

Une réaction directe entre le formaldéhyde et des films de polyaniline est envisageable. Dans cette configuration, l'idée est d'utiliser le pouvoir réducteur du formaldéhyde pour réduire directement les films de polyaniline (films conducteur ou isolant). Ces réactions présentent plusieurs inconvénients. D'une part, elles nécessitent de fortes concentrations en formaldéhyde pour pouvoir observer des changements de conductivité. D'autre part, la leuco éméraldine présente une mauvaise stabilité dans les conditions normales de température, humidité et pression, ce qui peut induire une détérioration de la surface sensible et par conséquent une réversibilité médiocre. De plus, il sera difficile d'obtenir une conductivité significative et mesurable entre les sels d'éméraldine et de leuco éméraldine qui sont tous les deux des états conducteurs de la polyaniline et entre les bases d'éméraldine et de leuco éméraldine qui sont tous les deux des états isolants de la polyaniline. Des essais sont toutefois réalisés sur des films de polyaniline dopée et dédopée.

# V.2.2. Détection du formaldéhyde par voie indirecte

Les réactions par voie directe sont difficiles à réaliser et sont assez contraignantes c'est pourquoi des réactions par voie indirecte sont envisagées. Les réactions par voie indirecte se décomposent généralement en deux réactions. Lors de la première réaction, le formaldéhyde va réagir avec un composé présent dans le film de polyaniline. Lors de la seconde réaction, les produits obtenus lors de la première réaction vont réagir avec la polyaniline et induire des changements de conductivité du polymère. Deux réactions par voie indirecte sont envisagées. Une réaction enzymatique avec NAD<sup>+</sup> sous l'action de FALDH et une seconde réaction indirecte avec le fluoral-p.

# > Réaction enzymatique avec NAD<sup>+</sup> sous l'action de FALDH

Lors de cette réaction, un film de polyaniline non dopé (éméraldine base) sera dopé par l'intermédiaire des protons issus de la réaction enzymatique avec la FALDH et la NAD<sup>+</sup>. Le formaldéhyde réagit spécifiquement avec la forme oxydée de la NAD<sup>+</sup> sous l'action de la FALDH. Les deux protons produits lors de cette réaction enzymatique vont servir au dopage de l'éméraldine base. De l'état d'isolant au départ, la polyaniline devrait passer à l'état conducteur et une augmentation de la conductivité doit alors être observée.

# Réaction avec le fluoral-P

La seconde réaction par voie indirecte qui sera envisagée au cours de ces travaux de thèse est celle mettant en jeu le fluoral-p. Cette réaction a été choisie en raison de sa sélectivité au formaldéhyde. Les produits de cette réaction sont, en plus de la DDL, de l'ammoniac qui sera utilisé pour dédoper des films de polyaniline (films dopés et conducteurs de sel d'éméraldine). De l'état conducteur au départ, la polyaniline devrait passer à l'état isolant et une diminution de la conductivité doit alors être observée.

Les capteurs développés dans la suite des travaux vont être mis en œuvre afin de détecter l'ammoniac et le formaldéhyde. Une surface sensible à base de polyaniline sert de matériau de base pour la conception des capteurs. L'ammoniac sera détecté directement par la polyaniline sous forme de films minces (quelques µm) ou épais (plusieurs dizaines de µm). Le formaldéhyde

#### Chapitre 1 : Etude bibliographique, contexte et sujet de thèse

sera détecté par des films de polyaniline auxquels ont été intégrés des composés tels que les enzymes FALDH/NAD<sup>+</sup> ou le fluoral-p. Ces composés vont servir lors de réactions intermédiaires entre le formaldéhyde et la polyaniline. Pour chaque capteur, nous espérons des réactions rapides, réversibles, reproductibles et simples à mettre en œuvre. Différentes synthèses à base de polyaniline seront réalisées pour la détection de l'ammoniac et du formaldéhyde. Le détail de ces synthèses ainsi que les mises en œuvre de ces films sont détaillés dans le chapitre suivant.

# Bibliographie

- [1] Lange U., Roznyatovskaya N.V., Mirsky V.M., *Conducting polymers in chemical sensors and arrays*, Analytica Chimica Acta 614 **2008** 1-26.
- [2] Chiang C.K., Fincher JR. C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., MacDiarmid A.G., *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*, Physical Review Letters 39 **1977** 1098-1101.
- [3] Fauveaux S., Elaboration de composites conducteurs à base de polyaniline : réalisation et caractérisation de blindage électromagnétique large bande, thèse de doctorat, Université de Bordeaux I 2003.
- [4] Attias A.J., Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'ingénieur, traité électronique - E 1862 2002 20 pages.
- [5] Teyssier J.-L. et Brunet H., *Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semiconducteurs*, Dunod Université **édition 1992**.
- [6] Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L., *Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states*, Polymer Sciences 23 **1998** 277-324.
- [7] Vignolo P., Farchioni R., Grosso G., *Tight-binding effective hamiltonians for the electronic states of polyaniline chains*, Physica Status Solidi B 223 **2001** 853-866.
- [8] McCall R.P., Ginder J.M., Leng J.M., Ye H.J., Manohar S.K., Masters J.G., Asturias G.E., MacDiarmid A.G., Epstein A.P., Spectroscopy and defect states in polyaniline, Physical Review B 41 1990 5202-5213.
- [9] Geniès E.M., Lapkowski M., Tsintavis C., *La polyaniline : préparation, propriétés et applications*, New Journal of Chemistry, 12 **1988** 181-196.
- [10] Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F., Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, Analytica Chimica Acta 475 2003 1-15.
- [11] Stejskal J., Kratochvil P., Jenkins A.D., *The formation of polyaniline and the nature of its structures*, Polymer 37 **1996** 367-369.
- [12] Martins S., Tétra- et poly(aniline) dopées par des acides N-alcanesulfoniques : structures et propriétés électroniques, thèse de doctorat, Université Joseph Fournier – Grenoble I 2007.
- [13] INRS, Fiche toxicologique n° 16 : *Ammoniac et solutions aqueuses*, édition 2007.

- [14] Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique CITEPA,
   Substances relatives à l'acidification, l'eutrophisation et la pollution photochimique, mai
   2011.
- [15] Portejoie S., Martinez J., Landmann G., L'ammoniac d'origine agricole : impacts sur la santé humaine et animale et sur le milieu naturel, INRA Productions Animales 15 2002 151-160.
- [16] OMS IPCS, Environmental Health Criteria n°54: Ammonia, World Health Organisation, International Programme on chemical Safety, Geneve 1986.
- [17] Thöni L., Seitler E., Blatter A., Neftel A., *A passive sampling method to determine ammonia in ambient air*, Journal of Environmental Monitoring 5 **2003** 96-99.
- [18] Roadman M. J., Scudlark J. R., Meisinger J. J., Ullman W. J., Validation of Ogawa passive samplers for the determination of gaseous ammonia concentrations in agricultural settings, Atmospheric Environment 37 2003 2317-2325.
- [19] Glorannec P., Ammoniac atmosphérique en zone rurale et santé publique: éléments bibliographiques, CIRE Ouest **1998**.
- [20] Air Breitz., Etude des teneurs en ammoniac atmosphérique sur le canton de Lamballe, Rapport d'étude 2003 33p.
- [21] Guingand N., Qualité de l'air dans les porcheries, Institut technique du porc TechniPorc
   21 1998 27-31.
- [22] Guingand N., Qualité de l'air en bâtiment et stades physiologiques, Institut technique du porc - TechniPorc 26 2003 17-24.
- [23] INRS, Fiche MétroPol 013 : *Ammoniac et sels d'ammonium*, mars 2008.
- [24] Searle P.L., *The Berthelot or indolphenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen–a review*, Analyst 109 **1984** 549–568.
- [25] Leonard R.H., *Quantitative range of Nessler's reaction with ammonia*, Clinical Chemistry 91963 417-422.
- [26] Timmer B., Olthuis W., Van der Berg A., Ammonia sensors and their applications a review, Sensors and Actuators B 107 2005 666-677.
- [27] Winquist F., Spetz A., Lundström I., Determination of ammonia in air and aqueous samples with a gas-sensitive semiconductor capacitor, Analytica Chimica Acta 164 1984 127–138.

- [28] Debliquy M., Capteurs de gaz à semi-conducteurs, Techniques de l'ingénieur R 2385
   2006.
- [29] Xu C.N., Miura N., Ishida Y., Matuda K., Yamazoe N., Selective detection of NH<sub>3</sub> over NO in combustion exhausts by using AU and MoO<sub>3</sub> doubly promoted WO<sub>3</sub> element, Sensors and Actuators B 65 2000 163-165.
- [30] Kukla A.L., Shiishov Yu.M., Piletsky S.A., *Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films*, Sensors and Actuators B 37 **1996** 135-140.
- [31] Chabukswar V.V., Pethkar S., Athawale A.A., Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor, Sensors and Actuators B 77 2001 657-663.
- [32] Carquigny S., Sanchez J.B., Berger F., Lakard B., Lallemand F., *Ammonia gas sensor based* on electrosynthesized polypyrrole films, Talanta 78 **2009** 199-206.
- [33] Saxena V., Choudhury S., Gadkari S.C., Gupta S.K., Yakhmi J.V., Room temperature operated ammonia gas sensor using polycarbazole Langmuir–Blodgett film, Sensors and Actuators B 107 2005 277–282.
- [34] Singh V., Mohan S., Singh G., Pandey P.C., Prakash R., Synthesis and characterization of polyaniline–carboxylated PVC composites: Application in development of ammonia sensor, Sensors and Actuators B 132 2008 99–106.
- [35] Xie Z., Duan L., Jiang Y., Xue M., Zhang M., Cao T., Thinner is better: An ultrathin conducting oligoaniline film for gas microsensors with ultralow detection limits, Macromolecular Journal 30 2009 1589-1593.
- [36] INRS, Fiche toxicologique n° 7 : *Aldéhyde formique et solutions aqueuses*, édition 2008.
- [37] INRS, Point des connaissances ED 5032 : *Le formaldéhyde*, 3ème édition **janvier 2008**.
- [38] Del Gratta F., Durif M., Fagault Y., Zdanévitch I., *Rapport d'étude : Exposition par inhalation au formaldéhyde dans l'air*, INERIS, **21 décembre 2004** 38 pages.
- [39] IARC, Wood Dust and Formaldehyde, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 62 1995 217-362.
- [40] Kirchner S., Pasquier N., Gauvin S., Golliot F., Pietrowski D., Cochet C., Rapport exécutif : De la phase préparatoire aux premiers résultats de l'étude pilote, Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur 22 mars 2002 78 pages.

- [41] Grimaldi F., Vandaele S., Muls E., Bascou H., Arfi C., Henry A., Gouezo F., Viala A., *Etude de la pollution de l'air à l'intérieur de deux locaux d'enseignement à Marseille*, Pollution atmosphérique 34 **1992** 43-53.
- [42] Mandin C., Rapport final : Exposition de la population française au bruit de fond du formaldéhyde et risques sanitaires associés, INERIS **avril 2004** 17 pages.
- [43] HCSP, Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos. Le formaldéhyde,
   Rapport d'experts, octobre 2009 41 pages.
- [44] Gaudin N., Grosse Y., *IARC classifies formaldehyde as carcinogenic to humans,* International Agency for Research on Cancer, Press Release n°153, **15 juin 2004**.
- [45] AFSSET, Valeurs guides de qualité d'Air Intérieur. Le Formaldéhyde, Rapport du groupe d'experts, juillet 2007 83 pages.
- [46] WHO, Guidelines for indoor air quality: Selected Pollutants, available online at http://www.euro.who.int/\_\_data/assets/pdf\_file/0009/128169/e94535.pdf 2010.
- [47] INRS MétroPol 001 : *Aldéhydes*, **17 octobre 2007**.
- [48] AFNOR, Air intérieur Partie 3 : dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés
   Méthode par échantillonnage actif, NF ISO 16000-3 janvier 2002 26 pages.
- [49] AFNOR, Air intérieur Partie 4 : dosage du formaldéhyde Méthode par échantillonnage diffusif, NF ISO 16000-4 avril 2006 10 pages.
- [50] Nash T., *The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction*, Biochemical Journal 55 **1953** 416-421.
- [51] Pinheiro H.L.C., De Andrade M.V, De Paula Pereira P.A., De Andrade J.B, Spectrofluorimetric determination of formaldehyde in air after collection onto silica cartridges coated with Fluoral P, Microchemical Journal 78 2004 15-20.
- [52] Paolacci H., Dagnelie R., Porterat D., Piuzzi F., Lepetit F., Tran-Thi T.H., A ppb formaldehyde gas sensor for fast indoor air quality measurements, Sensors and Transducers 82 2007 1423-1430.
- [53] Maruo Y.Y., Nakamura J., Uchiyama M., Higuchi M., Izumi K., Development of formaldehyde sensing element using porous glass impregnated with Schiff's reagent, Sensors and Actuators B 129 2008 544-550.
- [54] Gibson L.T., Kerr W.J., Nordon A., Reglinski J., Robertson C., Turnbull L., Watt C.M., Cheung A., Johnstone W., *On-site determination of formaldehyde: A low cost*

*measurement device for museum environments,* Analytica Chimica Acta 623 **2008** 109-116.

- [55] Shinohara N., Kajiwara T., Ohnishi M., Kodama K., Yanagisawa Y., Passive Emission Colorimetric Sensor (PECS) for measuring emission rates of formaldehyde based on an enzymatic reaction and reflectance photometry, Environmental Sciences and Technology 42 2008 4472-4477.
- [56] Mitsubayashi K., Nishio G., Sawai M., Saito T., Kudo H., Saito H., Otsuka K., Noguer T., Marty J.L., A bio-sniffer stick with FALDH (formaldehyde dehydrogenase) for convenient analysis of gaseous formaldehyde, Sensors and Actuators B 130 2008 32-37.
- [57] Wang J., Zhang P., Qi J.-Q., Yao P.-J., Silicon-based micro-gas sensors for detecting formaldehyde, Sensors and Actuators B 136 2009 399-404.
- [58] Chen T., Liu Q.J., Zhou Z.L., Wang Y.D., The fabrication and gas-sensing characteristics of the formaldehyde gas sensors with high sensitivity, Sensors and Actuators B 131 2008 301-305.
- [59] Wang J., Matsubara I., Murayama N., Woosuck S., Izu N., The preparation of polyaniline intercaled MoO<sub>3</sub> thin film and its sensitivity to volatile organic compounds, Thin Solid Films 514 2006 329-333.
- [60] Itoh T., Matsubara I., Shin W., Izu N., Nishibori M., Preparation of layered organicinorganic nanohybrid thin films of molybdenum trioxide with polyaniline derivatives for aldehydes gases sensors of several tens ppb level, Sensors and Actuators B 128 2008 512-520.
- [61] Itoh T., Wang J., Matsubara I., Shin W., Izu N., Nishibori M., Murayama N., VOCs sensing properties of layered organic-inorganic hybrid thin films: MoO3 with various interlayer organic components, Materials Letters 62 2008 3021-3023.
- [62] Hossein Hosseini S., Hossein Abdi Oskooei S., Akbar Entezami A., *Toxic Gas and Vapour Detection by Polyaniline Gas Sensors*, Iranian Polymer Journal 14 **2005** 333-344.
- [63] LeCalvé S., Cyrille O., Zheng W., Ponche J.L., Nicolas C., Bernhardt P.M., Dispositif et procédé de détermination de la concentration d'un composé dans une phase aqueuse ou gazeuse, Brevet n° 2946751, 16 décembre 2010 22 pages.

#### Chapitre 1 : Etude bibliographique, contexte et sujet de thèse

- [64] Hanoune B., LeBris T., Allou L., Marchand C., Le Calvé S., Formaldehyde measurements in libraries : Comparison between infrared diode laser spectroscopy and a DNPHderivatization method, Atmospheric Environment 40 2006 5768-5775.
- [65] Slawinska D., Slawinska J., *Chemiluminescent flow method for determination of formaldehyde*, Analytical Chemistry 47 **1975** 2101-2109.
- [66] Motyka K., Mikuska P., Vecera Z., Continuous chemiluminescence determination of formaldehyde in air based on Trautz-Schorigin reaction, Analytica Chimica Acta 562 2006 236-244.
- [67] Li S., Li F., Rao Z., A novel and sensitive formaldehyde gas sensor utilizing thermal desorption coupled with cataluminescence, Sensors and Actuators B 145 **2010** 78-83.
- [68] Bouhadid M., Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques, thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour novembre 2008.

# Chapitre 2 : Synthèses, matériels et méthodes

Dans ce chapitre nous présentons les différents capteurs mis en œuvres pour la détection de l'ammoniac et du formaldéhyde. L'organigramme suivant présente de manière synthétique la conception de ces capteurs : de la synthèse du matériau sensible à base de polyaniline à la détection de polluants gazeux en passant par l'élaboration des surfaces sensibles des capteurs.



Figure 2-1 : Organigramme. De la synthèse du matériau sensible à la conception du capteur

# I. Synthèses des matériaux sensibles à base de polyaniline

Dans cette première partie sont détaillées les différentes synthèses à base de polyaniline qui ont été réalisées pour la conception des capteurs chimiques d'ammoniac et de formaldéhyde.

# I.1. Synthèse du composite organique conducteur de type cœur/écorce PBuA/PAni

Les précédents travaux de thèse de Bouhadid [1] ont permis d'élaborer et d'optimiser la formulation d'un composite organique conducteur à base de polyaniline et de mettre en œuvre un capteur sensible à l'ammoniac. Différentes voies ont été étudiées lors des travaux précédents et une méthode de synthèse propre (sans solvants toxiques) présentant un composite cœur/écorce tout polymère fut retenue (composite de type cœur/écorce). Cette méthode, mise au point par l'Equipe de Physique et Chimie des Polymères (EPCP) de l'IPREM est décrite dans le brevet n° 05 08172 intitulé « Particules nanocomposites électriquement conductrices possédant un cœur en polyacrylate d'alkyle et une écorce de polyaniline » et déposé le 29 juillet 2005 [2].

Le composite présente un cœur en latex qui apporte de bonnes propriétés mécaniques au film et une écorce en polyaniline qui apporte de bonnes propriétés conductrices. L'éméraldine base, qui est la forme la plus stable de la polyaniline, est employée pour cette synthèse.

La synthèse du cœur en latex est obtenue par polymérisation en émulsion de l'acrylate de butyle (BuA) en présence d'un mélange de tensioactifs. Ce mélange contient 65% de tensioactifs nonioniques de type alkylethoxylate (NP40) qui permettent de stabiliser les particules de latex et 35% de tensioactifs non-ioniques avec une fonction amide de type alkyl-amide éthoxylate (surfamide) qui va favoriser le recouvrement des particules de latex par la polyaniline.

Dans un réacteur contenant 400 ml d'eau déminéralisée, il est introduit 6,34 g de NP40 à 70% et 2,35 g de Ninol. 190 g de BuA sont ajoutés sous forte agitation magnétique à température ambiante et après dissolution complète des tensio-actifs. Une forte agitation de la solution permet d'observer la formation d'une émulsion. Le persulfate d'ammonium (APS) est utilisé comme solution oxydante. 0,70 g d'APS sont dissous dans 7 g d'eau puis ajoutés goutte à goutte à l'émulsion préalablement chauffée à 70°C. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à 70°C pendant 9 h afin de réaliser la complète polymérisation de l'acrylate de butyle. La dispersion obtenue présente un taux de solide de 30 %m. La taille des particules ainsi obtenues est évaluée à 280 ± 10 nm par diffusion dynamique de la lumière d'après les travaux de Bouhadid réalisés durant sa thèse.

Le dopage de la polyaniline se fait lors de sa synthèse en utilisant un sel d'anilinium (AniA) comme monomère. Le latex précédemment obtenu ainsi que le sel d'anilinium sont introduits

#### Chapitre 2 : Synthèses, matériels et méthodes

dans un ballon d'eau déminéralisée. Après agitation magnétique, une nouvelle solution d'amorceur (solution oxydante de persulfate d'ammonium) est ajoutée à la préparation pour permettre la polymérisation de l'aniline. Les proportions et la nature des tensioactifs utilisés (65% de NP40 et 35% de surfamide) permettent d'obtenir des conductivités électriques de l'ordre du S.m<sup>-1</sup>. Dans cette configuration, la polyaniline s'organise sous forme de « plots » répartis à la surface des cœurs en latex comme il a été démontré dans la thèse de Bouhadid. La solution de composite finale obtenue se présente sous la forme d'un liquide vert foncé et épais présentant 11 %m de polyaniline. Les quantités de réactifs utilisés pour la synthèse de l'écorce de polyaniline vont dépendre du pourcentage massique de polyaniline par rapport au polyacrylate de butyle (10, 15 et 20%) et de la nature du dopant (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Les quantités utilisées pour la synthèse de l'écorce de polyaniline sont rassemblées dans le tableau suivant :

% PAni	Dopant	Monomère – AniA (g)		APS (g)	Latex (g)	Eau (g)
10			4,86	8,55	100,00	169
15	HCI	AniCl	3,86	6,79	50,00	155
20			5,46	9,62	50,01	232
10	HasOu	Anis	4,63	7,48	100,07	137
15	Π2304	Anis	3,98	6,39	48,12	143
10			6,86	8,17	95,55	162
15	$H_3PO_4$	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> AniP	5,46	6,48	47,81	148
20			6,16	7,42	38,44	181

Tableau 2-1 : Quantités de réactifs nécessaires pour la synthèse de l'écorce de polyaniline

La proportion de PAni dans le composite de type cœur/écorce a été vérifiée par des analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées lors des travaux de thèse de Myriam Bouhadid [1]. Cette technique d'analyse thermique consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. Le thermogramme obtenu est ensuite dérivé et deux pics correspondants respectivement à la dégradation du PBuA vers 300°C et à la dégradation de la PAni vers 400°C sont observés. Le rapport des aires des pics permet de remonter à la composition réelle des composites de nature cœur/écorce. Les proportions de PAni dans le composite mesurées par ATG par Bouhadid sont en accord avec les proportions théoriques calculées lors des synthèses.

# I.1.1. Incorporation des enzymes FALDH et $NAD^+$

L'incorporation des enzymes FALDH (formaldéhyde déshydrogénase) et NAD<sup>+</sup> (nicotinamide adenine dinucléotide) est réalisée dans le cadre de la conception d'un capteur de formaldéhyde. L'idée est de doper un film sensible de polyaniline, obtenu à partir des solutions synthétisées précédemment, par les protons générés lors de la réaction enzymatique suivante :

 $CH_2O + NAD^+ + H_2O \xrightarrow{FALDH} HCOO^- + NADH + 2H^+$ 

Equation 2-1 : Réaction enzymatique entre NAD<sup>+</sup> et le formaldéhyde sous l'action de la FALDH



Figure 2-2 : Représentation chimique de la Nicotinamide Adénine Dinucléotide (NAD). Forme oxydée (gauche) et forme réduite (droite)

La solution d'enzymes est préparée en suivant les quantités détaillées dans le protocole « Enzymatique Assay of formaldehyde dehydrogenase » [3] qui sont de:

- 1568  $\mu$ L de solution tampon de phosphate de potassium à 50 mM et à pH = 7,5
- 392  $\mu$ L de solution à 5,7 mM de NAD<sup>+</sup>
- 40 μL de solution à 0,03 mg.μL<sup>-1</sup> de FALDH

Les quantités d'enzymes sont ajustées manière à être en excès par rapport à la concentration maximale en formaldéhyde qui peut être générée par le montage expérimental.

La nicotinamide adenine dinucléotide (NAD) et la formaldéhyde déshydrogénase (FALDH) sont deux enzymes présentes dans les cellules vivantes. En dehors des cellules, l'activité enzymatique tend à diminuer lorsque la température augmente. Ainsi, pour éviter une dégradation trop rapide

#### Chapitre 2 : Synthèses, matériels et méthodes

des enzymes suite à l'évaporation des solvants au four lors de la formation des surfaces sensibles, les enzymes ne sont pas mélangées directement à la solution de composite à base de polyaniline mais déposées sur la surface sensible du capteur après la réalisation des contacts électriques (cf paragraphe suivant sur l'élaboration de films épais sur support époxy). En pratique, 200 µL de la solution d'enzymes sont déposés sur la surface sensible des capteurs. Ces derniers sont ensuite conditionnés au réfrigérateur à 2°C pendant 12 heures minimum afin de laisser la surface sensible s'imprégner du mélange d'enzymes et de conserver l'activité enzymatique.

# *I.1.2.* Incorporation du fluoral-p

L'incorporation du fluoral-p dans la solution synthétisée de type cœur/écorce PBuA/PAni se fait dans le cadre de la réalisation d'un capteur de formaldéhyde. L'idée est de doper un film sensible de polyaniline par l'ammoniac formé lors de la réaction suivante :



Equation 2-2 : Réaction chimique entre le fluoral-p et le formaldéhyde

Le fluoral-p est ajouté directement à la solution de composite conducteur. Les solutions de fluoral-p sont obtenues soit par dissolution de cristaux de fluoral-p achetés dans le commerce soit par synthèse directe. En accord avec les résultats de Nash [4], les quantités de réactifs utilisés pour la synthèse sont les suivants :

- 15,7 g d'acétate d'ammonium à 98%
- 0,3 g d'acide acétique à 96%
- 0,2 g d'acétylacétone à 99%

Les réactifs sont introduits dans une fiole de 100 ml qui est ensuite complétée avec de l'eau déminéralisée. Les quantités de réactifs utilisés permettent d'obtenir une solution de fluoral-p à  $2 \text{ g.L}^{-1}$  à pH = 6,2 et une réaction optimale avec le formaldéhyde.

La quantité de fluoral-p incorporé dans la surface sensible doit être suffisamment importante afin d'optimiser la détection du formaldéhyde. Ainsi, la solution de fluoral-p est mélangée à la solution composite de cœur/écorce de type PBuA/PAni avec un rapport de trois pour un en volume. Ce rapport a été optimisé suite aux résultats obtenus en détection d'ammoniac présentés au chapitre 3. Ce protocole d'incorporation permet d'intégrer le fluoral-p dans le film sensible conducteur en proportion suffisante.

# I.2. Synthèse du composite organique conducteur de type cœur/écorce PVDF/PAni

Dans le cadre de la collaboration avec le professeur Valery Bliznyuk de l'Université du Michigan, nous avons travaillé avec un autre composite de type cœur/écorce également à base de polyaniline [5]. Ce composite présente un cœur en polyfluorure de vinylidène (PVDF) et une écorce de polyaniline (PAni). Cette synthèse brevetée [6] a été réalisée par l'équipe du professeur Bliznyuk. Les principales étapes de cette synthèse sont résumées ci-après :

Le sel d'anilinium est préparé en mélangeant 0,100 g d'aniline (éméraldine base), 0,526 g d'acide sulfonique de benzène dodécylique (DBSA) et 2,50 g d'eau. A ce mélange est ajouté 5,51 g de polyfluorure de vinylidène (PVDF). Le mélange est ensuite refroidi à 10°C sous agitation pendant 30 minutes. Le persulfate de potassium (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) est utilisé comme solution oxydante pour permettre la polymérisation de l'aniline. 0,363 g de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> sont dissous dans 3,63 g d'eau avant d'être ajouté goutte à goutte au mélange sel d'anilinium/PVDF. La polymérisation se réalise sous agitation à 10°C pendant 24 heures. Après polymérisation, la phase solide en suspension contenant le composite de PVDF/PAni dopé DBSA est rincée avec un excès d'eau puis séchée au four sous vide à 70°C jusqu'à l'obtention d'une poudre présentant 4,8 %m de PAni. Le DBSA fonctionne à la fois comme un agent plastifiant pour le composite et comme un dopant pour la polyaniline. Les quantités de réactifs utilisées permettent d'obtenir un dopage maximal de la polyaniline (tous les sites imines sont protonés). La poudre de composite PVDF/PAni obtenue est mélangée à du chloroforme à raison de 4 %m afin d'obtenir une solution prête à être utilisée pour la formation de films conducteurs.

# I.3. Synthèse des fibres organiques conductrices

Nous avons également travaillé sur l'utilisation de fibres pures de polyaniline dopées par de l'acide camphor-sulfonique (CSA). Ngoc Nhan Hoang a utilisé cette synthèse dans le cadre de sa thèse pour le blindage électromagnétique multicouche [7]. Cette synthèse est la suivante :

Dans un bécher est mélangé 10,9 g d'acide dichloro-acétique (DAA) à 99% et 0,111 g d'acide camphor-sulfonique (CSA) à 99%. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 10 minutes au minimum. A cette solution, s'ajoute 0,083 g d'éméraldine base avant de la placer sous agitation magnétique pendant trois jours à température ambiante et pendant trois jours à 60°C sur une plaque chauffante. Enfin, la solution est placée dans une cuve à ultra-sons pendant une heure avant d'être utilisée pour la formation des surfaces sensibles des capteurs.

# **II.** Elaboration des films conducteurs et fabrication des capteurs

Deux types de capteurs ont été mises en œuvre :

- > Des capteurs présentant une surface sensible épaisse déposée sur un support de type époxy.
- Des capteurs présentant une surface sensible fine déposée sur un support de type peignes interdigités.

La formation des films à partir des solutions précédentes ainsi que la conception finale des capteurs permettant les mesures de résistance sont détaillées dans les paragraphes suivants.

# II.1. Elaboration de films épais sur support époxy

Les films épais sont réalisés à partir de la solution composite de type cœur/écorce PBuA/PAni. La technique par filmographie permet d'obtenir des films uniformes et d'épaisseur contrôlée. Les photographies de la figure 2-3 illustrent le procédé de réalisation des dépôts de composite PBuA/PAni :

# Chapitre 2 : Synthèses, matériels et méthodes



Figure 2-3 : Photographies de la dispersion aqueuse, du filmographe et du film obtenu après évaporation du solvant

- Quelques millilitres de la solution sont déposés sur un substrat en plastique.
- La barre du filmographe permet d'étaler de façon uniforme la solution sur le substrat.
- Le substrat en plastique contenant le dépôt de solution composite est placé au four à 40 °C pendant 12 heures minimum afin de faire évaporer le solvant.

Cette synthèse permet d'obtenir d'une part des films qui ont une bonne tenue mécanique, ils sont non cassants et flexibles et d'autre part, des films composites dopés présentant de bonnes propriétés de conduction. L'épaisseur des films est de l'ordre de 60 µm.

L'objectif visé pour la réalisation des capteurs consiste à mesurer de façon précise les variations de conductivité des films sans dégrader leurs propriétés mécaniques et conductrices. Plusieurs méthodes ont été testées, lors de la thèse de Bouhadid, pour réaliser les contacts électriques avec le matériau sensible et la méthode utilisant une résine époxyde électroconductrice chargée à l'argent (Epoxy Argent 12097 de chez Getelec) a été retenue pour établir des contacts électriques avec le film. Il n'y a pas de réaction chimique entre la résine et le composite (pas de dédopage) et une bonne adhésion avec le film est observée. La figure 2-4 présente le premier type de capteur à surface sensible épaisse sur support époxy :



Figure 2-4 : Schéma du capteur à surface sensible épaisse sur support époxy

Ce capteur a été utilisé pour la détection de l'ammoniac lors des travaux portant sur l'évaluation de ses performances (étude des interférents, étude de la vitesse du vent, amplification du signal). Il a été également testé pour la détection du formaldéhyde suite au dépôt sur le film conducteur des enzymes NAD et FALDH.

# II.2. Elaboration de films fins sur peignes interdigités

Dans l'optique d'améliorer la limite de détection des capteurs, la réalisation de films plus minces est envisagée [8]. En effet, le phénomène de diffusion dans le matériau sensible est d'autant plus lent que le film est épais et compact (peu poreux). Ainsi, sur un film épais (de l'ordre de 60 µm), les sites déprotonables en profondeur sont difficilement accessibles et la réaction se produit principalement en surface. Le nombre de sites déprotonés est alors très faible par rapport au nombre de sites déprotonables, la réponse aux faibles teneurs en gaz est difficilement observable. Pour contrer cette difficulté, le capteur peut être exposé pendant des temps de détection plus long afin de laisser le temps au gaz de pénétrer plus profondément dans la couche sensible. Cette option n'est pas envisageable pour des détections ponctuelles de courtes durées (quelques minutes). En réalisant des films plus fins de l'ordre de quelques micromètres, la diffusion en volume est plus aisée. La quantité de sites déprotonables est plus faible que sur des films épais et le nombre de sites déprotonés se rapproche ainsi du nombre de sites déprotonables. La réponse aux faibles teneurs en gaz est ainsi plus facilement observable.

Toutes les synthèses détaillées précédemment ont été utilisées pour la réalisation de films fins (cœur/écorce PBuA/PAni, cœur/écorce PVDF/PAni et fibres PAni pure). La solution de

#### Chapitre 2 : Synthèses, matériels et méthodes

composite de type cœur/écorce PBuA/PAni est un liquide assez visqueux et épais qu'il est difficile à mettre en œuvre si nous souhaitons former des films plus minces. Pour pallier à cette difficulté, la solution a été diluée avec de l'eau déminéralisée. Deux dilutions en volume ont été testées, une dilution par 2 puis une dilution par 4. Une dilution plus importante ne semble pas judicieuse car, dans ce cas de figure, la quantité de cœur/écorce présente dans la dispersion deviendrait trop faible et l'obtention d'un film conducteur serait plus difficilement réalisable (la connexion entre les particules cœur/écorce serait plus difficile).

Toutes les solutions sont passées aux ultrasons avant chaque utilisation afin de bien les homogénéiser. Quelques gouttes sont déposées directement sur le substrat puis étalées par spincoating à 500 tr.min<sup>-1</sup> durant 1 min. La solution de fibres de polyaniline étant très fluide, le spin-coater n'a pas été utilisé. La solution est directement déposée sur le substrat.



Figure 2-5 : Schéma représentatif de la formation de films fins par spincoating

Les films à base de cœur/écorce PVDF/PAni sont recuits dans un four à 180°C pendant 3 min afin de structurer les films et d'améliorer la conductivité. Le chloroforme utilisé comme solvant s'évapore à température ambiante. Les films à base de cœur/écorce PBuA/PAni et les films à base de fibres pures de PAni sont séchés au four à 80°C pendant 1h30 minimum. Les films à base de cœur/écorce PBuA/PAni avec le fluoral-p sont séchés au four à 60°C pendant 1h30 minimum. Le temps de séchage au four est plus long afin d'optimiser l'évaporation des solvants.

Les contacts avec la résine époxyde électroconductrice chargée à l'argent n'étant plus possible en raison de la finesse des films, nous avons choisi de déposer directement la solution à base de polyaniline sur un substrat conducteur constitué de peignes interdigités en or ou platine conducteurs placés sur un support en silicium oxydé isolant (SiO<sub>2</sub>). Ce type de support comporte plus de points de collecte des charges électriques et accroit de ce fait la sensibilité de la mesure des variations de conductivité.

#### Chapitre 2 : Synthèses, matériels et méthodes



Figure 2-6 : Schéma du capteur à surface sensible fine sur peignes interdigités

Ce type de capteur avec une surface sensible de type cœur/écorce PBuA/PAni a été utilisé pour la détection de l'ammoniac et du formaldéhyde. Les capteurs présentant des surfaces sensibles de type cœur/écorce PVDF/PAni ou de type fibres pures de PAni ont été utilisés pour la détection de l'ammoniac uniquement. Enfin le capteur dont la surface sensible est de type cœur/écorce PBuA/PAni avec le fluoral-p a été testé pour la détection du formaldéhyde.

Le tableau 2-2 résume les différentes conditions nécessaires à la réalisation des capteurs.

Type et nature de la surface sensible	Cœur/écorce – PBuA/PAni			Cœur/écorce – PVDF/PAni	Fibres PAni	
Proportion de PAni	10, 15 ou 20 %m			4 %m	100 %m	
Dopants	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			DBSA	CSA	
Type de film et support	Films épais sur support époxy		Films fins sur peignes interdigités		Films fins sur peignes interdigités	Films fins sur peignes interdigités
Technique de dépôt	Filmographie		Spin-coating	Simple dépôt	Spin-coating	Simple dépôt
Technique de séchage	Four 40°C - (12h)		Four 80°C (1h30)	Four 60°C (1h30)	Four 180°C - (3 min)	Four 80°C - (1h30)
Intégration d'un composé dans la surface sensible	Non	Enzymes (NAD+ et FALDH)	Non	Fluoral-p	Non	Non
Gaz ciblé	NH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>

Tableau 2-2 : Récapitulatif des différents capteurs réalisés
# III. Méthode pour la mesure des variations de résistance des capteurs

Le capteur est le premier des quatre éléments d'une chaîne d'acquisition de données.



Figure 2-7 : Les quatre composants d'une chaîne d'acquisition de données

- Le capteur permet de transformer la grandeur physico-chimique à mesurer Gm en un signal électrique de sortie Se.
- Le conditionneur permet de préparer le signal à un traitement et à une transmission. Il amplifie, si nécessaire, et convertit le signal électrique à la sortie du capteur. Comme nous l'avons noté précédemment, le capteur est relié au multimètre. Ce dernier joue donc le rôle de conditionneur.
- Le transmetteur permet d'envoyer le signal traité du conditionneur (multimètre) vers un système d'acquisition des données (ordinateur).
- Le système d'acquisition (ordinateur) permet d'obtenir un signal exploitable.

Un montage quatre fils permet de mesurer la résistance du film conducteur tout en s'affranchissant des perturbations dues aux résistances des fils de contact, ce qui est observé lorsque le capteur se trouve éloigné de l'appareil de mesure. Le capteur de résistance  $R_{capteur}$  est relié par deux fils à une source de courant noté I et par deux fils de résistance  $R_L$  au dispositif de mesure de résistance d'entrée  $R_i$  comme le montre la figure 2-8 :



Figure 2-8 : Montage quatre fils

Ainsi, la tension V<sub>m</sub> aux bornes de la résistance R<sub>i</sub> s'exprime par la relation suivante :

$$V_{m} = \frac{R_{capteur} \times R_{i}}{R_{capteur} + R_{i} + 2R_{L}} \times I$$
 Equation 2-3

Lorsque  $R_i \gg R_L$  et  $R_i \gg R_{capteur}$ , ( $R_i > 10 \text{ G}\Omega$ )  $V_m$  devient :

$$V_m = R_{capteur} \times I$$
 Equation 2-4

Ce qui signifie que la résistance mesurée aux bornes du multimètre est directement la résistance du capteur.

#### IV. Méthode d'amplification du signal des capteurs

Dans les objectifs exposés au chapitre 1, le capteur développé avant le début de ces travaux de thèse présentant une surface sensible de type cœur/écorce PBuA/PAni avec 10 %m de PAni et dopée par HCl ne permettait pas de détecter des concentrations en ammoniac en-dessous de 10 ppm sur des temps d'exposition courts (inférieurs à 15 minutes). Pour résoudre cette difficulté et en écartant la possibilité de réaliser des détections sur des temps beaucoup plus longs, une instrumentation électronique adaptée sera associée aux capteurs afin d'amplifier leur signal et de détecter de plus faibles concentrations. Ce montage électronique comporte un pont de Wheatstone contenant le capteur, un amplificateur différentiel et un amplificateur de tension.

Le pont de Wheatstone est utilisé pour mesurer une résistance électrique inconnue (dans notre cas c'est la résistance du capteur) par équilibrage de deux branches d'un circuit en pont, avec une branche contenant le composant inconnu (le capteur).



Equation de base du pont :

$$V_{m} = \frac{E \times (R_{1}R_{3} - R_{2}R_{x})}{(R_{1} + R_{x})(R_{2} + R_{3})}$$
 Equation 2-5

Le pont est équilibré lorsque V<sub>m</sub> est nul soit :

$$\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_2 \mathbf{R}_3 = \mathbf{0}$$
 Equation 2-6

R<sub>x</sub> s'exprime alors :

 $\mathbf{R}_{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{R}_{1}\mathbf{R}_{3}}{\mathbf{R}_{2}}$ 

Figure 2-9 : Pont de Wheatstone

Généralement, nous choisissons  $R_1 = R_2 = R_3 = R_{x0}$  ( $R_{x0}$  correspond à la valeur de la résistance du capteur sous air zéro et sans ammoniac) car ce choix permet de limiter l'effet des grandeurs d'influences (température, humidité relative).

L'amplificateur différentiel est utilisé pour amplifier le signal électrique délivré par le pont de Wheatstone, puisque le signal n'est pas référencé à la masse. L'avantage de ce montage est donc d'amplifier la différence de potentiel électrique présente à ses entrées et de fournir une tension amplifiée qui elle est référencée à la masse.





L'amplificateur de tension est utilisé comme second amplificateur pour offrir un fort gain en tension ce qui permet d'améliorer la sensibilité.



Figure 2-11 : Amplificateur de tension

Un choix judicieux des résistances du pont de Wheatstone et des résistances des montages d'amplification et de tension est réalisé afin d'obtenir une amplification suffisante du signal électrique du capteur. Ainsi, après plusieurs essais le montage retenu est le suivant :



Figure 2-12 : Montage final employé pour l'amplification du signal du capteur

#### Chapitre 2 : Synthèses, matériels et méthodes

Trois résistances identiques de valeur R<sub>0</sub> égale à la résistance initiale du capteur forment le pont de Wheatstone. Une résistance variable placée entre deux des résistances R<sub>0</sub> permet d'ajuster les valeurs de ces résistances et donc d'équilibrer correctement le pont. Ainsi la tension V<sub>m</sub> est bien nulle lorsque la concentration en ammoniac est nulle. Ce réglage permet de faire le zéro. Le principe de mesure est le même que précédemment sauf qu'au lieu de mesurer directement la résistance du capteur, nous mesurons la tension V<sub>s2</sub> de sortie du montage qui est proportionnelle à la résistance du capteur. L'équation suivante montre la linéarité de la réponse :

$$V_{S_2} = \frac{R_9 \times R_5 \times E}{R_8 \times R_4 \times 4R_0} \times \Delta R_{capteur}$$

Equation 2-10

 $E \equiv$  tension délivrée par le générateur ou la pile.

Le gain d'amplification G est défini alors par la relation suivante :

$$G = \frac{R_9 \times R_5}{R_8 \times R_4}$$
 Equation 2-11

Les valeurs des résistances R<sub>0</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> sont ajustées pour chaque capteur.

#### V. Techniques d'imagerie de la surface des capteurs

Des images de la surface des capteurs sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que d'une station de mesure permettant de réaliser des microtopographies 3D et d'analyser les formes et les textures.

#### V.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique qui permet d'obtenir des images de haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe d'imagerie est basé sur les interactions électrons-matière. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau fin d'électrons émis par un canon à électrons dont la tension d'accélération varie

#### Chapitre 2 : Synthèses, matériels et méthodes

de 100 V à 30 kV. Les images produites sont formées par les électrons secondaires émis par l'échantillon au cours de son bombardement par le faisceau d'électrons incidents. Les électrons secondaires sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique dont l'intensité dépend de la nature et de la topographie de l'échantillon au point d'impact. L'appareil utilisé au laboratoire (modèle S 4300 - Hitachi) présente une résolution de l'ordre de 20 nm pour des tensions d'accélération comprises entre 1 et 10 kV.

#### V.2. Système de mesure en trois dimensions

La station de mesure permet de réaliser la microtopographie en trois dimensions et à haute résolution ainsi que l'analyse des formes et des textures des échantillons. Elle permet de mesurer des profils et des surfaces d'objets, ainsi que des épaisseurs de matériaux transparents. Le principe est basé sur l'imagerie confocale chromatique. Un objectif chromatique L projette l'image d'un point source W selon un continuum d'images monochromatiques localisées sur l'axe optique (« codage chromatique »). Un échantillon placé dans cette zone de codage chromatique voit sa surface diffuser le pinceau de lumière incidente. La lumière retrodiffusée traverse l'objectif chromatique L dans le sens inverse et arrive sur un trou P qui filtre toutes les longueurs d'onde sauf une seule,  $\lambda_{M}$ . L'intensité de la lumière collectée est mesurée par un spectromètre S.



Figure 2-13 : Principe de l'imagerie confocale chromatique

L'appareil utilisé au laboratoire (modèle 3D STIL-DUO) équipé d'une platine de mouvement (modèle micromesure 2) et d'un capteur confocal chromatique (modèle CL1 MG 140) de chez STIL possède une résolution de 80 nm et peut réaliser des images de surfaces à partir de 1 µm<sup>2</sup>.

# VI. Méthode par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible pour la vérification de la formation des produits des réactions mises en jeu pour la détection du formaldéhyde

Cette technique est utilisée dans ces travaux de thèse pour l'analyse des composés formés lors des réactions mises en œuvre pour la détection sélective du formaldéhyde. Ces deux réactions mettent en jeu d'une part les enzymes FALDH/NAD<sup>+</sup> et d'autre part le fluoral-p.

Avant d'intégrer ces composés dans la matrice de polymère conducteur, nous avons vérifié que les réactions se produisaient en milieu aqueux. Les mesures sont réalisées avec un spectrophotomètre UV-Visible de chez Shimadzu (UV - 1205) et une cellule d'analyse en quartz de 1 cm. La longueur d'onde d'analyse dépend du produit à analyser.

#### > Réaction enzymatique avec NAD<sup>+</sup> sous l'action de FALDH :

$$CH_2O + NAD^+ + H_2O \xrightarrow{FALDH} HCOO^- + NADH + 2H^+$$

#### Equation 2-12 : Réaction enzymatique entre le formaldéhyde et NAD<sup>+</sup> sous l'action de FALDH

Le composé NADH formé (forme réduite de NAD<sup>+</sup>) absorbe dans l'ultraviolet à 340 nm. Des mesures de l'évolution de l'absorbance à 340 nm en fonction du temps ont été réalisés sur une solution de formaldéhyde et d'enzymes (NAD<sup>+</sup>/FALDH) de formulation identique à celle utilisée pour l'imprégnation des surfaces sensible.

Réaction avec le fluoral-p :



Equation 2-13 : Réaction chimique entre le formaldéhyde et le fluoral-p

Cette réaction produit de l'ammoniac mais aussi le 3,5-diacétyl-1,4-dihydro-2,6-lutidine (DDL) qui est un composé qui absorbe dans le visible à 410 nm. Comme pour la réaction précédente, des mesures de l'évolution de l'absorbance à 410 nm en fonction du temps pour une solution de formaldéhyde et de fluoral-p vont permettre de vérifier que la réaction a lieu en milieu aqueux.

### VII. Méthode par prélèvement actif pour la quantification de l'ammoniac

L'ammoniac généré dans la chambre d'exposition ainsi que l'ammoniac piégé lors des campagnes de mesure en porcherie est mesuré par une méthode normalisée mise au point par l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) [9]. Cette méthode permet de prélever l'ammoniac gazeux sur filtres en fibre de quartz imprégnés d'acide sulfurique selon la réaction acido-basique suivante :

#### $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

#### Equation 2-14 : Réaction de protonation de l'ammoniac

Cette réaction forme l'ion ammonium stable qui est dosé par chromatographie ionique avec colonne de suppression et détection conductimétrique.

#### Chapitre 2 : Synthèses, matériels et méthodes

Pour les expérimentations, nous avons utilisé une chromatographie ionique de chez Dionex (modèle DX 120) équipée d'une colonne Ion Pac de type CS16 et d'une boucle d'injection de 25  $\mu$ L de volume. L'appareil fonctionne en mode isocratique avec l'acide méthane sulfonique à 2,43.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> en solution aqueuse comme phase mobile à un débit de 1 ml.min<sup>-1</sup>

Les filtres en fibre de quartz sont imprégnés de 500 µL d'une solution contenant 1,5 mol.L<sup>-1</sup> d'acide sulfurique et 4% en volume (v/v) de glycérol puis séchés dans une étuve ventilée à 50°C pendant 3 heures. Au terme de ces 3 heures, les filtres sont placés dans des cassettes porte-filtre. L'ajout de glycérol permet d'améliorer la durée de conservation des prélèvements.

Les prélèvements se font suivant le schéma suivant :



Figure 2-14 : Schéma des prélèvements de l'ammoniac sur filtres en fibre de quartz

Un RDM associé à une pompe permet de contrôler le débit de prélèvement sur les filtres. Deux filtres imprégnés, placés en série, sont utilisés dans le montage afin de s'assurer qu'aucun perçage n'a eu lieu sur le premier filtre (A). Les deux filtres seront analysés de la même manière par la suite. Les débits et les temps de prélèvements sont ajustés suivant les concentrations en ammoniac théoriques estimées afin de ne pas saturer les filtres. A titre d'exemple, pour 100 ppm d'ammoniac (0,07 mg.L<sup>-1</sup>) et 3 litres de prélèvement, nous absorbons 0,21 mg d'ammoniac. Cette valeur est très inférieure à la capacité maximale de piégeage des filtres qui est de 30,22 mg d'ammoniac (valeur donnée par le fabricant).

Après les prélèvements, la quantité d'ammoniac présente sur le filtre est désorbé en placant le filtre dans 20 mL d'eau déionisée pendant 5 à 10 minutes dans une cuve à ultrasons. La solution d'extraction est alors analysée en chromatographie ionique.

L'étalonnage de la chromatographie ionique se fait selon les concentrations théoriques calculées. Le graphique suivant représente un exemple de chromatogramme obtenu pour une solution étalon d'ions ammonium à 2 mg.L<sup>-1</sup>:



Figure 2-15 : Exemple d'un chromatogramme obtenu pour un étalon à 2 mg.L<sup>-1</sup> en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

La courbe d'étalonnage représente l'aire du pic de  $NH_4^+$  en fonction de la concentration en  $NH_4^+$ .



Figure 2-16 : Exemple d'une droite d'étalonnage de la chromatographie ionique

L'aire du pic de  $NH_4^+$  pour les solutions inconnues permet de remonter à la concentration en  $NH_4^+$  par la droite d'étalonnage et à la concentration en  $NH_3$  par la relation suivante :

$$[\mathrm{NH}_3] = \frac{[\mathrm{NH}_4^+] \times \mathrm{d} \times \mathrm{v} \times \mathrm{M}_{\mathrm{NH}_3}}{\mathrm{V} \times \mathrm{M}_{\mathrm{NH}_4^+}}$$

Equation 2-15

 $[NH_{3}] \equiv \text{concentration d'ammoniac mesurée dans l'air (mg.m<sup>-3</sup>)}$  $[NH_{4}^{+}] \equiv \text{concentration en ions ammonium dans l'échantillon (mg.L<sup>-1</sup>)}$  $d \equiv \text{facteur de dilution}$  $v \equiv \text{volume de la solution d'extraction des filtres (mL)}$  $M_{NH_{3}} \equiv \text{masse molaire de l'ammoniac (17 g.mol<sup>-1</sup>)}$  $M_{NH_{4}^{+}} \equiv \text{masse molaire de l'ion ammonium (18 g.mol<sup>-1</sup>)}$  $V \equiv \text{volume d'air prélevé (L)}$ 

Des mesures ont été réalisées afin de vérifier l'exactitude des concentrations en ammoniac générées dans la chambre d'exposition. Les filtres portant la lettre A correspondent aux premiers filtres (filtres de piégeage). Les filtres portant la lettre B correspondent aux seconds filtres placés en série (filtres de garde). Les prélèvements ont été réalisés à 25 °C en température et à 50% en humidité relative selon le principe détaillé en figure 2-14. L'ensemble des résultats sont présentés en figure 2-17 :



Les résultats obtenus montrent un bon accord entre la teneur mesurée en ammoniac par la méthode de l'INRS (valeurs expérimentales) et la teneur générée en ammoniac par le contrôle des



débits des RDM (valeurs théoriques). Les concentrations proches de zéro obtenues lors de l'analyse des filtres de garde indiquent qu'aucun perçage du premier filtre n'a été observé. Des essais ont été réalisés lors de la thèse de Bouhadid [1] à des températures et humidité relatives différentes. Les résultats ont également montrés un bon accord entre les valeurs données par la méthode de l'INRS et celles données par le contrôle des débits. La vérification des teneurs en ammoniac générées dans la chambre d'exposition par une méthode normalisée à permis de valider le montage mis en place pour l'exposition des capteurs en atmosphère contrôlée.

### VIII. Technique d'échantillonnage et d'analyse pour la quantification du formaldéhyde

Les concentrations générées en formaldéhyde dans la chambre d'exposition sont vérifiées au moyen d'une méthode normalisée décrite par l'INRS [10]. Cette méthode permet de piéger le formaldéhyde gazeux par échantillonnage actif [11] sur une cartouche de gel de silice imprégné de 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH). La cartouche de gel de silice est analysée par chromatographie liquide à haute performance avec une détection par spectrophotométrie UV. La 2,4-DNPH, choisie comme réactif, réagit avec le formaldéhyde et forme une hydrazone (formaldéhyde-2,4-dinitrophénylhydrazone) selon la réaction suivante :



Equation 2-16 : Réaction de dérivation du formaldéhyde par la 2,4-DNPH

Les cartouches de gel de silice imprégnées de 2,4-DNPH sont disponibles directement dans le commerce (Waters Sep-Pak<sup>®</sup> DNPH-Silica cartridge). Ces cartouches contiennent 0,35 g de gel de silice imprégné de 1 mg de 2,4-DNPH acidifié. Les prélèvements se font de la même manière que pour ceux de l'ammoniac (figure 2-14). Un RDM associé à une pompe permet de contrôler le débit de prélèvement sur les cartouches. Les débits et les temps de prélèvements sont ajustés suivant

les concentrations en formaldéhyde générées afin de ne pas saturer les cartouches dont la capacité maximale de piégeage est de 75 µg en formaldéhyde (valeur donnée par le fabricant).

Après le prélèvement, l'hydrazone est extraite de la cartouche avec de l'acétonitrile. Le volume exact de solvant de désorption est déterminé par pesée du flacon (avant et après élution) dans lequel l'acétonitrile est collecté. L'étalonnage de la chromatographie liquide à haute performance se fait selon les concentrations théoriques calculées. La courbe d'étalonnage représente l'aire du pic de l'hydrazone formée en fonction de la concentration en hydrazone.

L'aire du pic de l'hydrazone pour les solutions inconnues permet de remonter à la concentration en formaldéhyde par la relation suivante :

$$[Formaldéhyde] = \frac{Aire \times v}{V \times k}$$
 Equation 2-17

[Formaldéhyde]  $\equiv$  concentration en formaldéhyde mesurée par prélèvement (µg.L<sup>-1</sup>)

Aire ≡ aire du pic (UA)

 $v \equiv$  volume de la solution d'extraction des cartouches (mL)

V ≡ volume d'air prélevé (L)

k ≡ coefficient de réponse du formaldéhyde (k = 461592 UA/mg/L)

Plusieurs prélèvements ont été réalisés pour différentes concentrations en formaldéhyde générées dans la chambre d'exposition. Les concentrations mesurées en formaldéhyde en ppm sont obtenues à partir de l'equation 2-17 précédente et sachant que 1 ppm = 1,23  $\mu$ g.L<sup>-1</sup>. Le graphique de la figure 2-18 présente les résultats obtenus :



Figure 2-18 : Concentrations mesurées en formaldéhyde en fonction des concentrations théoriques

Les concentrations mesurées par la méthode active de prélèvement sur filtres imprégnés sont inférieures (avec un écart de 25%) aux concentrations théoriques calculées en considérant la dilution et la concentration de la bouteille donnée par le fabricant à savoir 200 ppm. D'après ces résultats, la concentration de la bouteille serait de 150 ppm. Cette différence est prise en considération pour le calcul des concentrations générées en formaldéhyde lors des essais en détection.

## IX. Présentation de la chambre d'exposition et contrôle des concentrations générées

La chambre d'exposition est un dispositif qui permet de reproduire différentes conditions rencontrées dans l'air ambiant ou intérieur. Les paramètres comme la température, l'humidité relative et la concentration en polluant sont ainsi contrôlés. La chambre d'exposition choisie est un cylindre en verre dont le volume est de 2,3 litres ou 3,5 litres ou 30 litres selon les besoins de l'expérience et présentant diverses ouvertures permettant l'entrée et la sortie des gaz ainsi que l'introduction des capteurs. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 2-19 suivante :



Chapitre 2 : Synthèses, matériels et méthodes

Figure 2-19 : Montage expérimental permettant l'exposition contrôlée aux polluants gazeux

La chambre d'exposition est placée dans une enceinte climatique (Vötsch VCL 4010) qui permet de contrôler la température dans une gamme allant de -40°C à 150°C. Les polluants gazeux entrant dans la chambre d'exposition sont générés soit à partir d'une bouteille de gaz étalon de polluant (ammoniac, formaldéhyde, monoxyde de carbone, dioxyde d'azote ou sulfure d'hydrogène de chez Air Liquide) où soit à partir d'un générateur d'ozone (Thermo Environmental Instrument modèle 146). Un analyseur d'ozone (Thermo Electron Corporation O3 49c Analyser) placé en sortie de la chambre d'exposition permet de mesurer la concentration en ozone générée. Les polluants sont dilués avec de l'air épuré provenant d'un générateur d'air zéro (Whatman modèle 76-807-220). Deux voies sont nécessaires à la sortie du système de génération pour contrôler l'humidité et diluer les gaz venant des bouteilles étalon ou du générateur d'ozone. Une première voie alimentée par un flux d'air épuré traversant un barboteur permet d'obtenir de l'air humide et une seconde voie directe permet d'obtenir de l'air sec. Des régulateurs de débits massiques (RDM - MKS instruments) régulent les débits des différentes voies, ce qui permet de contrôler l'humidité relative ainsi que la concentration en polluant dans la chambre d'exposition. Les

capteurs sont placés dans la chambre d'exposition en verre et reliés à un multimètre (Keithley 2000). Une sonde testo (Testo n°0635.1540) permet de suivre en continu la température et l'humidité relative dans la chambre d'exposition. Le multimètre et la sonde testo sont reliés à un ordinateur qui enregistre les différents paramètres (résistance des capteurs, température et humidité relative).

Les débits des régulateurs de débits massiques (RDM) sont contrôlés régulièrement à l'aide d'un débitmètre Drycal DC-Lite raccordé à la référence nationale détenue par le Laboratoire National d'Etalonnage (LNE). Ce contrôle est nécessaire afin de déceler les éventuelles fuites du montage expérimental mais également pour réaliser une dilution correcte des mélanges gazeux contenant les polluants. La droite d'étalonnage représentant le débit réel (mesuré avec le Drycal DC-Lite) en fonction du débit de consigne (lu sur le boîtier de contrôle) est réalisée pour le RDM relié à la génération du polluant. Cette droite permet de corriger les valeurs de consignes pour avoir le débit souhaité et par conséquent la concentration voulue en polluant dans la chambre d'exposition. La teneur en ammoniac souhaité dans la chambre d'exposition se détermine par la relation suivante :

 $[chambre] \times Débit_{total} = [bouteille] \times Débit_{polluant}$ 

Equation 2-18

 $[chambre] \equiv concentration en gaz polluant dans la chambre d'exposition$ Débit<sub>total</sub> = débit total de gaz arrivant dans la chambre d'exposition [bouteille] = concentration de la bouteille étalon Débit<sub>polluant</sub> = débit du gaz polluant

Le débit total de gaz arrivant dans la chambre d'exposition s'exprime par la relation suivante :

$$D\acute{e}bit_{total} = \underbrace{D\acute{e}bit_{air sec} + D\acute{e}bit_{air humide}}_{D\acute{e}bit_{air}} + D\acute{e}bit_{polluant}$$
Equation 2-19

Le débit de polluant correspondant à la concentration souhaitée dans la chambre d'exposition est alors calculé par la relation suivante :

 $D\acute{e}bit_{polluant} = D\acute{e}bit_{air} \times \frac{[chambre]}{[bouteille] - [chambre]}$ Equation 2-20

Le temps de renouvellement t de l'air dans la chambre d'exposition est calculé à partir du volume de la chambre d'exposition  $V_{chambre}$  et du débit de gaz total Débit<sub>total</sub> arrivant dans la chambre d'exposition.

$$t = \frac{V_{chambre}}{D\acute{e}bit_{total}}$$

Equation 2-21

# X. Description des essais et méthodes pour l'interprétation des résultats

D'une manière générale, tous les capteurs ont suivi le même protocole d'exposition aux polluants que ce soit pour l'ammoniac ou pour le formaldéhyde. Ce protocole est le suivant :

- ① Le capteur est stabilisé en air (ambiant, intérieur ou chambre d'exposition) non pollué. Sa résistance initiale R<sub>0</sub> est stable. Sa tension de sortie V<sub>0</sub> dans le cas de l'amplification du signal est nulle. Afin de stabiliser correctement le signal du capteur aux conditions spécifiques de température et d'humidité de l'atmosphère dans laquelle il est exposé, ce dernier est laissé généralement plusieurs heures sous air non pollué.
- ② Le capteur est ensuite exposé à une concentration connue ou inconnue (cas des campagnes en porcherie) en polluant et pendant une durée t déterminée pour les besoins de l'expérimentation.
- ③ Le capteur est exposé à nouveau à de l'air non pollué.

Comme nous l'avons défini au chapitre 1, un capteur se caractérise par différents critères qui sont définis comme étant ses performances. Afin de les évaluer, nous sommes amenés à définir quelques grandeurs caractéristiques telles que :

#### ➤ L'amplitude du signal noté R/R₀ dans le cas du suivi de l'évolution de la résistance.

Elle correspond au rapport entre la résistance R mesurée au temps t et la résistance de référence R<sub>0</sub> (résistance avant exposition au polluant). Afin de comparer les résultats obtenus pour les différentes concentrations, nous traçons l'amplitude du signal en fonction du temps.

#### ➤ L'amplitude du signal noté V<sub>s</sub> dans le cas du suivi de l'évolution la tension.

Elle correspond à la valeur de la tension mesurée au temps t. Le rapport des tensions  $V_s/V_0$ n'est pas applicable à ce cas car la tension de départ est ajustée à zéro ( $V_0 = 0$ ). Comme précédemment, nous traçons la tension de sortie  $V_s$  en fonction du temps.

#### Le temps de réponse du capteur noté tréponse

Pour déterminer le temps de réponse du capteur, nous dérivons les courbes R = f(t) ou Vs = f(t) c'est-à-dire que nous traçons les pentes instantanées dR/dt ou dV<sub>s</sub>/dt en fonction du temps. Le temps de réponse est défini comme étant le temps nécessaire pour atteindre 90% de la valeur maximale auquel a été soustrait le temps de renouvellement de l'air dans la chambre d'exposition, soit par la formule suivante :



#### Equation 2-22







A noter que les capteurs ayant un temps de réponse nul répondent pendant le renouvellement de l'air dans la chambre d'exposition. Tous les capteurs ayant un temps de réponse nul sont considérés comme des capteurs ayant un temps de réponse instantané. Plus un capteur a un temps de réponse court et plus il est considéré comme performant.

#### La réponse du capteur notée R<sub>capteur</sub> ou V<sub>capteur</sub>

La réponse du capteur est obtenue à partir de l'amplitude du signal soit :

$$R_{capteur} (\%) = \left[ \left( \frac{R}{R_0} \right)_{t \text{ polluant OFF}} - \left( \frac{R}{R_0} \right)_{t \text{ polluant ON} + t \text{ renouv.}} \right] \times 100$$
 Equation 2-23

dans le cas de la mesure des variations de résistance des capteurs et :

$$V_{\text{capteur}}(V) = (V_s)_{\text{t polluant OFF}} - (V_s)_{\text{t polluant ON} + \text{t renouv.}}$$
Equation 2-24

dans le cas de la mesure des variations de tension des capteurs.

t polluant OFF correspond au temps où la voie du polluant est fermée (figure 2-20)

t polluant ON correspond au temps où la voie du polluant est ouverte.

t renouv. correspond au temps de renouvellement de l'air dans la chambre d'exposition

L'étalonnage des capteurs représente la réponse (R<sub>capteur</sub> ou V<sub>capteur</sub>) en fonction de la concentration en polluant.

#### La pente du capteur notée dR/dt ou dV/dt

L'étalonnage des capteurs peut également être réalisé à partir de la pente (dérivée de la résistance ou de la tension). Pour cela, la pente maximale ou la pente moyenne obtenue sur la durée d'exposition aux polluants est tracée en fonction de la concentration en polluant. Cette méthode fonctionne très bien pour les fortes teneurs en ammoniac car le saut de pente est net cependant pour de petites concentrations, la pente maximale est difficile à apprécier et les droites d'étalonnage sont délicates à tracer. C'est pourquoi, nous utilisons préférentiellement le calcul d'amplitude du signal afin d'avoir moins d'incertitude.

#### > La sensibilité du capteur notée S<sub>capteur</sub>

Elle correspond à la pente de la droite d'étalonnage. La droite d'étalonnage est obtenue en traçant la réponse du capteur (R<sub>capteur</sub> ou V<sub>capteur</sub>) en fonction de la concentration en polluant. La sensibilité est donc définie par rapport à un temps d'exposition et s'exprime en %.ppm<sup>-1</sup> ou en V.ppm<sup>-1</sup>. Plus la sensibilité est importante et plus le capteur sera sensible à des faibles teneurs.

#### > La limite de détection notée LD

Dans un premier temps, le capteur est exposé sept fois à la plus petite teneur en polluant potentiellement détectable. Puis les réponses sont calculées pour les sept cycles. La limite de détection est définie par la relation suivante :

Equation 2-25

$$LD = \frac{3 \times \sigma \times [conc]_{min}}{\langle R_{capteur} \rangle}$$

 $\sigma \equiv \text{Ecart-type des 7 réponses}$   $[\text{conc}]_{\min} \equiv \text{Concentration en polluant minimale détectée}$  $\langle R_{\text{capteur}} \rangle \equiv \text{Moyenne des 7 réponses du capteur}$ 

Le graphique suivant illustre un exemple obtenu pour un capteur exposé 7 fois à 5 ppm d'ammoniac (3 min d'exposition par cycle).





Dans un second temps le capteur est exposé à la concentration obtenue par le calcul de la limite de détection. A partir de la réponse obtenue, deux choix sont possibles :

- Le capteur donne une réponse qui n'est pas dans le bruit de fond, alors la limite de détection est égale à celle calculée (dans cet exemple, LD = 420 ppb).
- Le capteur ne donne pas de réponse alors la limite de détection est inférieure ou égale à la plus petite teneur détecté (dans cet exemple, LD ≤ 5 ppm).

#### En résumé

Différents capteurs présentant des surfaces sensibles à base de polyaniline ont été fabriqués. Les capteurs mis en œuvre pour la détection d'ammoniac présentent une surface sensible de 60 µm d'épaisseur et se composent de cœur/écorce avec le polybutylacrylate de butyle (PBuA) comme coeur et la polyaniline (PAni) comme écorce. Par la suite, cette surface sensible est imprégnée d'un mélange d'enzymes (NAD<sup>+</sup> et FALDH) avec comme objectif la détection du formaldéhyde.

D'autres capteurs sont constitués d'une surface sensible beaucoup plus fine afin d'améliorer leur sensibilité à l'ammoniac. En plus du composite PBuA/PAni, de nouvelles synthèses d'un composite de type cœur/écorce avec le polyfluorure de vinylidène (PVDF) comme cœur et la polyaniline comme écorce ainsi que des fibres de polyaniline pure sont réalisées. Pour la détection du formaldéhyde, la surface sensible de type cœur/écorce PBuA/PAni est mélangée à du fluoral-p.

Une chambre d'exposition est mise en place pour tester tous les capteurs dans des atmosphères contrôlées en concentration de polluants, température et humidité relative. Des méthodes normalisées sont utilisées pour vérifier les concentrations d'exposition en ammoniac et en formaldéhyde. Des méthodes de calculs appliqués sur les réponses de chaque capteur permettent de les comparer et de déterminer celui (ou ceux) présentant les meilleures performances. Des outils d'analyses physico-chimiques (chromatographie ionique, spectrophotométrie d'absorption, microscopie électronique à balayage ...) permettent de caractériser les mélanges à base de polyaniline ainsi que les surfaces sensibles des capteurs.

Dans cette thèse, les travaux sur les capteurs développés lors de la thèse précédente pour la détection de l'ammoniac ont été complétés par des études sur l'influence des interférents, l'effet de la vitesse du vent et l'amplification du signal dans l'optique d'abaisser la plus petite

concentration en ammoniac détectable. Ils sont également testés lors de campagnes en porcherie. La formation de films plus minces améliore également la limite de détection. Les différents résultats obtenus sont présentés dans le chapitre suivant.

#### Bibliographie

- [1] Bouhadid M., Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques, thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour novembre 2008.
- [2] Reynaud S., Joubert M., Kohut Svelko N., Particules nanocomposites électriquement conductrices possédant un cœur de polyacrylate d'alkyle et une écorce de polyaniline, Brevet N° FR 2889197, UPPA/CNRS, date de dépôt : 21/07/2006.
- [3] Ando M., Yoshimoto T., Ogushi S., Rikitake K., Shibata S., and Tsuru D., Formaldehyde Dehydrogenase from Pseudomonas putida: Purification and Some Properties, Journal of Biochemistry 85 1979 1165-1172.
- [4] Nash T., *The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction*, Biochemical Journal 55 **1953** 416-421.
- [5] Neelgund G.M., Bliznyuk V.N., Pud A.A., Fatyeyeva K.Yu., Hrehorova E., Joyce M., Formation of nanostructured composites with environmentally-dependent electrical properties based on poly(vinylidene fluoride)-polyaniline core-shell latex system, Polymer 51 2010 2000-2006.
- [6] Korzhenko A., Pud A., Shapoval G., *Process to make a conductive composition of a fluorinated polymer which contains polyaniline*, Patent N° US 7,211,202 B2, **1/05/2007**.
- [7] Hoang N.N., Réalisation et caractérisation de structure composite polyanilinepolyurethane dans le domaine micro-ondes. Modélisation et optimisation de blindage électromagnétique multicouche en utilisant un algorithme génétique, thèse de doctorat, Université Bordeaux I décembre 2005.
- [8] Xie Z., Duan L., Jiang Y., Xue M., Zhang M., Cao T., Thinner is better: An ultrathin conducting oligoaniline film for gas microsensors with ultralow detection limits, Macromolecular Rapid Communications 30 2009 1589-1593.
- [9] INRS, Fiche MétroPol 013, *Ammoniac et sels d'ammonium*, mars 2008.
- [10] INRS, Fiche MétroPol 001, *Aldéhydes*, octobre 2007.
- [11] AFNOR, Air intérieur Partie 3 : dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés
   Méthode par échantillonnage actif, NF ISO 16000-3 janvier 2002 26 pages.

### Chapitre 3 : Détection de l'ammoniac

Durant la thèse de Bouhadid, 10 synthèses de type cœur/écorce PBuA/PAni ont été réalisées pour la fabrication de capteurs d'ammoniac :

- 3 synthèses à base de polyaniline (10, 15 et 20 %m) dopée par l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

- 3 synthèses à base de polyaniline (10, 15 et 20 %m) dopée par l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
- 4 synthèses à base de polyaniline (7, 10, 15 et 20 %m) dopée par l'acide chlorhydrique (HCl)

Les capteurs à base de polyaniline dopée par l'acide sulfurique se sont montrés très instables sous air zéro et ce quelque soit le pourcentage de polyaniline dans le composite. Les essais sous ammoniac n'ont pas été très fructueux puisque les réponses se sont montrées non reproductibles rendant l'établissement de droites d'étalonnage impossible.

Les capteurs à base de polyaniline dopée par l'acide phosphorique ont montré des comportements sous forme d'oscillations périodiques sous air zéro. Ce phénomène est apparu quelque soit le taux de polyaniline dans le composite cependant il n'est pas systématique. C'est pourquoi, sur certains capteurs un étalonnage à pu être établi. En résumé, les performances obtenues pour le capteur présentant 10 %m de PAni dopée par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sont similaires de celles du capteur présentant 7 %m de PAni dopée par HCl. Cependant ces performances sont sensiblement diminuées lors d'expositions répétées en ammoniac.

Les capteurs présentant 10 %m de polyaniline dopée par l'acide chlorhydrique ont montré les meilleurs sensibilités, les temps de réponse les plus courts et une réversibilité beaucoup plus rapide que les capteurs à base de polyaniline dopée par l'acide phosphorique

Dans le tableau suivant sont regroupé les valeurs de sensibilité ainsi que les inconvénients majeurs rencontrés avec les différents capteurs utilisés lors des travaux de thèse de Bouhadid.

<u>Dopants</u>		HCI	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	7 %	4,7.10 <sup>-2</sup>	х	х
Ani	10 %	7,0.10 <sup>-2</sup>	R <sub>0</sub> instable	4,7.10 <sup>-2</sup>
% P	15 %	3,9.10 <sup>-2</sup>	R <sub>0</sub> instable	Oscillations
	20 %	7,0.10 <sup>-3</sup>	$R_0$ instable	6,1.10 <sup>-2</sup>

Tableau 3-1 : Sensibilité (%.ppm<sup>-1</sup>) des différents capteurs testés sous ammoniac lors de la thèse de Bouhadid (sensibilité calculée pour 30 min d'exposition à l'ammoniac)

#### Chapitre 3 : Détection de l'ammoniac

L'instabilité des capteurs à base de polyaniline dopée par l'acide sulfurique, les oscillations observées avec les capteurs à base de polyaniline dopée par l'acide phosphorique ainsi que les sensibilités plus faibles ont contribué à l'arrêt de l'utilisation de ces deux types de capteurs pour le développement de capteurs de gaz d'ammoniac. C'est pourquoi, nous avons choisi de continuer ce travail de thèse en poursuivant uniquement avec le capteur à base de 10 %m de polyaniline dopée par l'acide chlorhydrique.

Dans ce chapitre sont présentés tous les résultats obtenus par les capteurs conçus pour la détection de l'ammoniac dont les caractéristiques de fabrication sont rappelées dans le tableau suivant :

Type et nature de la surface sensible	Cœur/écorce – PBuA/PAni		Cœur/écorce – PVDF/PAni	Fibres PAni
Proportion de PAni	10 %m		4 %m	100 %m
Dopants	НСІ		DBSA	CSA
Type de film et support	Films épais sur support époxy	Films fins sur peignes interdigités	Films fins sur peignes interdigités	Films fins sur peignes interdigités
Technique de dépôt	Filmographie	Spin-coating	Spin-coating	Simple dépôt
Technique de séchage	Four 40°C - (12h)	Four 80°C - (1h30)	Four 180°C - (3 min)	Four 80°C - (1h30)

Tableau 3-2 : Récapitulatif des caractéristiques de fabrication des capteurs d'ammoniac

#### I. Comportement en présence d'ammoniac

En présence d'ammoniac, la polyaniline subit des réactions de protonation et de déprotonation qui vont se traduire par des variations de la résistance électrique du polymère. La réaction réversible qui se produit est la suivante :



Equation 3-1 : Réaction chimique réversible entre la polyaniline et l'ammoniac

En présence d'ammoniac, l'équilibre est déplacé vers la droite. L'ammoniac s'adsorbe à la surface de la polyaniline et lui arrache un proton pour former l'ion ammonium  $NH_4^+$  qui reste à proximité du contre-ion A<sup>-</sup> et de la polyaniline. La déprotonation (correspondant au dédopage) de la polyaniline entraîne une augmentation de sa résistance électrique due à la diminution du nombre de porteurs de charges.

En absence d'ammoniac, l'équilibre est déplacé vers la gauche. L'ion ammonium  $NH_4^+$  cède un proton à la polyaniline et se transforme en  $NH_3$  qui se désorbe et se volatilise. La protonation (correspondant au dopage) de la polyaniline se traduit par une diminution de sa résistance électrique due à une augmentation du nombre de porteurs de charges.

#### I.1. Cœur/écorce de type PBuA/PAni

#### I.1.1. Films épais sur support époxy

#### > Réponses des films épais de type cœur/écorce PBuA/PAni à l'ammoniac :

Le capteur dont la surface sensible est de type cœur/écorce PBuA/PAni (10% de PAni dopée HCl) est exposé à différentes concentrations en ammoniac durant 3 minutes. Les conditions expérimentales sont fixées à 25°C et à 50% d'humidité relative. Le débit d'entrée dans la chambre d'exposition (débit total) est de 5 L.min<sup>-1</sup> ce qui correspond à un temps de renouvellement de l'air de 42 s (la chambre d'exposition est de 3,5 L). La résistance R du capteur est mesurée en continu durant toute l'expérience. Les résultats obtenus sont ceux présentés sur la figure 3-1 :



Figure 3-1 : Variations de la résistance du capteur pour différentes concentrations en ammoniac

Ce graphique se décompose en trois parties :

• **De 0 à 3 minutes :** le capteur est exposé à un flux constant d'air non pollué. L'amplitude du signal  $R/R_0$  est constante et égale à 1 durant cette période. La résistance de référence  $R_0$  est constante sur cette période.

• **De 3 à 6 minutes :** le capteur est exposé à un flux constant d'air pollué en ammoniac. L'ammoniac s'adsorbe à la surface de la polyaniline. L'amplitude du signal est d'autant plus importante que la concentration en ammoniac est élevée. La réponse du capteur correspond à une augmentation continue de la résistance qui n'atteint pas la saturation. Yang [1] observe cette même évolution en continu de la résistance électrique de ses capteurs d'ammoniac à base de polyaniline. Il explique cette croissance par trois raisons :

- Premièrement, le nombre de sites déprotonables de la polyaniline est important et une quantité élevée de molécules d'ammoniac est nécessaire pour atteindre l'état isolant du polymère (la saturation). La quantité d'ammoniac introduite durant les 3 minutes d'exposition lors de notre étude n'est pas suffisante pour déprotoner tous les sites amines de la polyaniline.
- Deuxièmement, les sites imines de la polyaniline sont en concurrence avec l'ammoniac pour le proton de HCl créant ainsi un redopage partiel du polymère.

 Troisièmement, le chlorure d'ammonium produit s'hydrolyse en présence d'eau et crée des protons qui redopent la polyaniline.

• De 6 à 10 minutes : le capteur est exposé à un flux constant d'air non pollué. L'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> cède un proton à la polyaniline et se transforme en NH<sub>3</sub> qui se désorbe et se volatilise. Une diminution de la résistance du capteur est observée due à une augmentation du nombre de porteurs de charges. Cette diminution montre également le caractère réversible de la réponse du capteur. Notons que le temps de désorption (qui correspond au temps nécessaire pour désorber toutes les molécules d'ammoniac pour que le capteur retrouve sa valeur de résistance initiale R<sub>0</sub>) est plus long que le temps d'exposition du capteur à l'ammoniac. Ceci peut s'expliquer par le fait que lorsque l'ammoniac qui se désorbe lors du balayage du capteur sous flux d'air non pollué peut se réadsorber partiellement sur les sites amines voisins. Le polymère se dédope donc en partie en même temps qu'il se redope créant ainsi une cinétique de redopage plus lente.

#### Calcul du temps de réponse du capteur :

Parmi les performances du capteur, nous pouvons évaluer le temps de réponse à partir du graphique représentant la pente instantanée dR/dt en fonction du temps. Pour déterminer ce temps de réponse, nous établissons la réponse du capteur (soir R = f(t)) pour la plus faible concentration en ammoniac et nous dérivons cette réponse afin d'obtenir dR/dt (figure 3-2) :





Ce capteur présente un temps de réponse de 51 secondes pour une exposition de 3 minutes à 10 ppm d'ammoniac.

#### Calcul de la sensibilité du capteur :

La droite d'étalonnage est obtenue en traçant la réponse du capteur (R<sub>capteur</sub> (%) calculée à partir de l'equation 2-23 donnée au chapitre 2) en fonction de la concentration en polluant (figure 3-3) :



Figure 3-3 : Droite d'étalonnage du capteur pour la mesure de l'ammoniac

Rappelons que la pente de la droite d'étalonnage correspond à la sensibilité du capteur. La réponse du capteur est proportionnelle à la concentration en ammoniac. Le capteur est donc capable de détecter et de quantifier une concentration en ammoniac. De plus, un capteur ayant une courbe d'étalonnage affine présentera une sensibilité constante. Cette sensibilité constante et la linéarité du signal démontrent la faisabilité des capteurs d'ammoniac présentant un composite de type cœur/écorce PBuA/PAni à 10 %m de PAni dopée HCl.

### Diminution de la plus petite teneur détecté par amplification électronique du signal de sortie du capteur :

Le montage de la figure 2-12 présenté au chapitre 2 sur l'amplification du signal du capteur est utilisé afin de détecter de plus faibles teneurs en ammoniac. Actuellement, la plus petite teneur

#### Chapitre 3 : Détection de l'ammoniac

détectable est de l'ordre de 10 ppm pour des temps d'exposition en ammoniac de 15 minutes. Le capteur est associé au montage électronique d'amplification du signal. Dans un premier temps, différents essais de détection ont été réalisés mais avec des gains d'amplification (G) différents. Lors de ces essais, le capteur est exposé pendant 15 minutes à une concentration fixe et connue en ammoniac et l'évolution de sa réponse est suivie et enregistrée en parallèle. Tous les essais présentés dans cette section ont été réalisés à une température de 25°C et à une humidité relative de 50%. La figure 3-4 suivante représente les variations de la tension de sortie du capteur pour différents gains d'amplification.



Figure 3-4 : Variations de la tension de sortie pour un capteur testé à 50 ppm d'ammoniac et pour différents gains d'amplification du signal

Différents gains d'amplification ont été testés :

- La courbe bleue représente la réponse du capteur obtenue sans amplification du signal de sortie (G = 1). Le saut sous ammoniac est difficilement visible. Il est de 8 mV.
- La courbe verte représente la réponse du capteur obtenue avec une amplification du signal de sortie de 207. Le saut sous ammoniac est plus important. Il atteint 1,65 V.
- La courbe rouge représente la réponse du capteur obtenue avec un gain d'amplification du signal de sortie de 663. Le saut sous ammoniac est très important puisqu'il atteint 5,30 V.

Le montage utilisant un gain d'amplification de 663 a été utilisé pour l'étalonnage d'un capteur. En effet, nous avons choisi de travailler avec le plus fort gain d'amplification afin

#### Chapitre 3 : Détection de l'ammoniac

d'optimiser la détection à des faibles teneurs. De plus, le montage réalisé est autonome et fonctionne avec l'alimentation d'une pile 9 V qui limite la tension de sortie que nous pouvons mesurer. Le gain d'amplification ne doit également pas être trop important afin d'éviter de saturer trop rapidement le signal à de faibles teneurs. Le capteur de type cœur/écorce PBuA/PAni à surface sensible épaisse sur support époxy a été connecté au montage d'amplification et a été testé sous différentes concentrations en ammoniac allant de 10 à 1 ppm. Les résultats sont présentés sur la figure 3-5 :



Figure 3-5 : Variations de la tension de sortie du capteur pour des concentrations en ammoniac variant de 10 à 1 ppm

L'amplification du signal de sortie permet d'observer les variations de tension du capteur pour de faibles concentrations en ammoniac. Ce graphique montre que l'amplitude du signal varie en fonction de la concentration en ammoniac. La droite d'étalonnage est obtenue en traçant la réponse du capteur (V<sub>capteur</sub> (V) calculée à partir de l'equation 2-24 donnée au chapitre 2) en fonction de la concentration en polluant (figure 3-6) :



Figure 3-6 : Droite d'étalonnage obtenue après amplification du signal de sortie

Ce graphique montre qu'il y a une relation linéaire entre la réponse du capteur et la concentration en ammoniac. Le capteur détecte l'ammoniac et permet d'évaluer le niveau de concentration. L'amplification du signal a permis de diminuer la plus petite teneur détecté qui est passé de 10 à 1 ppm. Le montage électronique d'amplification du signal a été utilisé pour les capteurs à surface sensible épaisse mais il peut être appliqué à tous les capteurs développés dans cette thèse.

#### I.1.2. Films minces sur peignes interdigités

La solution de composite de type cœur/écorce PBuA/PAni utilisée se présente sous la forme d'un liquide assez visqueux et épais qu'il est difficile à mettre en œuvre pour la formation de films minces. Pour pallier à cette difficulté, la solution a été diluée avec de l'eau déminéralisée avant de réaliser les films minces par spin-coating. Deux dilutions ont été réalisées :

- une dilution par 2 (film D2)
- une dilution par 4 (film D4)

#### > Morphologie de la surface sensible :

Des images de MEB de la surface sensible des capteurs ont été réalisées. Sur la figure 3-7(a), la surface sensible est homogène et la structure en cœur/écorce est clairement observée. Sur la

figure 3-7(b), des cœur/écorce isolés présentant un diamètre variant de 260 à 480 nm ont été appréciés.



Figure 3-7 : Images MEB de films minces de type cœur/écorce PBuA/PAni. (a) Structure en cœur/écorce (× 5000) et (b) cœur/écorce isolés (× 70000)

L'épaisseur des dépôts a été évaluée à l'aide du système d'imagerie 3D STIL-DUO.



Figure 3-8 : Images de la surface du film du capteur D2



Figure 3-9 : Images de la surface du film du capteur D4

#### Chapitre 3 : Détection de l'ammoniac

Le dépôt réalisé à partir de la solution diluée 2 fois (film D2) présente un dôme en son centre. La solution reste assez visqueuse et s'étale difficilement. La position du dôme indique la zone de dépôt de la solution avant le démarrage du spin-coater. Dans ce cas, l'épaisseur moyenne a été estimée à 6 µm. Le film réalisé avec la solution diluée 4 fois (film D4) est plus fluide et se répartit mieux sur le support d'électrodes interdigitées. L'épaisseur est de 1 µm. D'après la morphologie des deux dépôts et de leur épaisseur respective nous pouvons nous attendre à obtenir une meilleure sensibilité pour le film le plus fin (sites déprotonables plus accessible).

#### > Réponses des films minces de type cœur/écorce PBuA/PAni à l'ammoniac :

Ces deux capteurs sont testés sous ammoniac puis comparés aux capteurs précédents dont la surface sensible présente une épaisseur plus importante (60 µm).

Dans un premier temps, les capteurs ont été testés sous 10 ppm d'ammoniac. Les essais ont été réalisés durant 3 minutes d'exposition à 25°C et 50% d'humidité relative. La figure 3-10 et la figure 3-11 présentent l'évolution de la résistance électrique en fonction du temps pour le capteur à surface sensible épaisse sur support époxy étudié précédemment et pour les capteurs ayant des surfaces sensibles fines sur peignes interdigités (films D2 et D4).



Figure 3-10 : Variations de résistance des capteurs PBuA/PAni à film épais (courbe rouge) et à film mince (courbe bleue) exposés à 10 ppm d'ammoniac

Les deux capteurs (capteur à film épais et capteur à film mince D2) présentent une réponse qui est du même ordre de grandeur alors que l'épaisseur du film sensible a été divisée par 10 à savoir de 60  $\mu$ m à 6  $\mu$ m. En revanche, lorsque l'épaisseur est encore diminuée (jusqu'à 1  $\mu$ m), la réponse du capteur est beaucoup plus importante comme le montre la figure 3-11 :



Figure 3-11 : Variations de résistance des deux capteurs PBuA/PAni à film mince D4 (courbe verte) et D2 (courbe bleue) exposés à 10 ppm d'ammoniac

Pour les trois capteurs, la réversibilité est démontrée avec le retour à la valeur d'origine de la résistance lorsque le capteur n'est plus exposé à de l'ammoniac. Les deux capteurs (D4 et D2) ont ensuite été exposés à des teneurs croissantes en ammoniac et leur droite d'étalonnage a été tracée (figure 3-12) :



Figure 3-12 : Droites d'étalonnage pour les trois capteurs PBuA/PAni à film épais (courbe rouge), à films minces D2 (courbe bleue) et D4 (courbe verte)

Pour chaque capteur, la sensibilité, le temps de réponse et la limite de détection sont estimés. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

	Film épais (60 μm)	Film mince D2 (6 μm)	Film mince D4 (1 μm)
Sensibilité (%.ppm <sup>-1</sup> )	3,44.10 <sup>-2</sup>	4,89.10 <sup>-2</sup>	10,32
Temps de réponse (défini à 10 ppm)	51 s	120 s	27 s
Limite de détection (ppb)	10 000	≤ 500	≤ 250

Tableau 3-3 : Sensibilité, temps de réponse et limite de détection évalués pour les trois capteurs de type cœur/écorce PBuA/PAni

En comparant les films minces sur peignes interdigités D2 et D4, il est clair que la diminution de l'épaisseur de la surface sensible améliore les performances que ce soit en termes de sensibilité, de temps de réponse et de limite de détection. La mesure des variations de résistance du capteur à film épais se fait en surface sur deux points de collecte. La comparaison avec les films fins où la mesure des variations de résistance se fait sous le film avec de nombreux points de collecte est alors plus délicate. Une diminution de l'épaisseur du film d'un facteur 10 tend à
donner des sensibilités du même ordre de grandeur. L'amélioration de la sensibilité est nettement observée lorsque l'épaisseur du film est réduite d'un facteur 60.

### I.2. Cœur/écorce de type PVDF/PAni

Le composite de type cœur/écorce à base de polyaniline et de polyfluorure de vinylidène a été testé lors des travaux réalisés en collaboration avec le professeur Valery Bliznyuk de l'université du Michigan.

#### > Morphologie de la surface sensible :

Deux capteurs ont été réalisés et les épaisseurs des surfaces sensibles de ces deux capteurs ont été estimées à l'aide du système d'imagerie 3D STIL-DUO.



Figure 3-13 : Images de la surface du film du capteur PVDF/PAni

Les deux dépôts réalisés avec cette synthèse présentent les mêmes images de surface. Les bords sont plus épais que le centre du dépôt. Ceci s'explique par le fait que la solution est très fluide. Lors de l'activation du spin-coater, la majorité de la quantité de la solution utilisée s'échappe vers les bords pour laisser un centre quasi dépourvu de matière. Les épaisseurs calculées pour les deux dépôts sont de 40 µm et 30 µm.

#### > Réponses des films minces de type cœur/écorce PVDF/PAni à l'ammoniac :

Les capteurs ont été testés sous 1 ppm d'ammoniac. Les essais ont été réalisés durant 3 minutes d'exposition à 25°C et 50% d'humidité relative. La figure 3-14 présente l'évolution de la résistance des capteurs à 1 ppm d'ammoniac en fonction du temps pour les deux dépôts réalisés.



Figure 3-14 : Variations de résistance des deux capteurs PVDF/PAni 40 μm (courbe rouge) et 30 μm (courbe bleue) exposés à 1 ppm d'ammoniac

Après l'exposition à l'ammoniac, la résistance des capteurs retourne à sa valeur d'origine. La réponse est réversible pour les deux films testés. La réponse est plus importante pour le capteur présentant une surface sensible de 40 µm d'épaisseur que pour le capteur présentant une surface sensible de 30 µm d'épaisseur. Avant de poursuivre sur les explications, ces deux capteurs sont exposés à des teneurs en ammoniac comprises entre 40 ppm et 100 ppb afin d'évaluer leur sensibilité, leur limite de détection et leur temps de réponse. Les droites d'étalonnage obtenues sont les suivantes :



Figure 3-15 : Droites d'étalonnage obtenues pour les deux capteurs PVDF/PAni 40 μm (points rouges) et 30 μm (points bleus)

Pour les deux capteurs, les résultats concernant la sensibilité, le temps de réponse et la limite de détection sont présentés dans le tableau 3-4 suivant :

	e = 40 μm	e = 30 μm
Sensibilité (%.ppm <sup>-1</sup> )	10,36	8,43.10 <sup>-1</sup>
Temps de réponse (défini à 1 ppm)	65 s	31 s
Limite de détection (ppb)	100	$\leq 1000$



La surface sensible la plus fine présente le meilleur temps de réponse tandis que la surface sensible la plus épaisse présente la meilleure sensibilité et la limite de détection la plus faible. La finesse du film n'est pas dans ce cas le paramètre permettant d'améliorer la sensibilité des capteurs. Rappelons que, lors de leur conception, les films sont recuits à 180°C pendant 3 minutes dans un four ce qui permet d'améliorer leur conductivité [2]. Dans cet article, Neelgund montre que les particules cœur/écorce de type PVDF/PAni, à l'origine sphériques, fondent et s'aplatissent progressivement lorsqu'ils sont recuit à 180°C pendant 3 minutes. Le film reste très poreux et la

surface de contact entre les particules cœur/écorce augmente après le recuit. Les connexions entre les particules étant plus importantes, la conduction au sein du film est améliorée. Ainsi, le film qui possédera la plus faible résistance électrique initiale R<sub>0</sub> présentera la meilleure sensibilité. Dans les tests qui ont été réalisés, le capteur possédant une surface sensible de 40 µm présente une R<sub>0</sub> de 12 k $\Omega$ , sa sensibilité est 12 fois supérieure à celle du film sensible de 30 µm d'épaisseur dont la R<sub>0</sub> est de 25 k $\Omega$ .

#### I.3. Fibres pures de PAni

#### > Morphologie de la surface sensible :

La solution de PAni pure dans le mélange d'acide CSA/DAA est très fluide et déborde très rapidement en dehors du support lors de l'activation du spin-coater et ceci même à faible vitesse. Ainsi, des films fins et homogènes sont assez difficiles à obtenir. Pour contrer cette difficulté, nous avons choisi de déposer directement une goutte de la solution de PAni pure dans CSA/DAA sur le substrat peignes interdigités et de faire évaporer ensuite directement le solvant au four. Deux dépôts ont été réalisés et les épaisseurs de ces dépôts ont été estimées à l'aide du système d'imagerie 3D STIL-DUO.



Figure 3-16 : Images de la surface d'un des deux films de PAni pure

Les deux dépôts réalisés à partir de la solution de PAni dans le mélange CSA/DAA présentent une structure dite en « cuvette ». Lors de l'évaporation du solvant au four, le film se structure de cette façon laissant apparaître un dépôt avec une « couronne » de matière et un centre quasiment

vide. Les épaisseurs moyennes des deux dépôts ont été estimés à 12,8 μm et 1,5 μm. La structure en fibre n'est pas observable à partir de ces images. La figure 3-17 présente l'image d'une fibre isolée de polyaniline réalisée par le professeur V. Bliznyuk à partir de la solution de fibres pures précédente et au moyen de la technique de microscopie électronique en transmission (MET).



Figure 3-17 : Image MET d'une fibre de PAni

#### > Réponses des films de fibres pures de PAni à l'ammoniac :

Les capteurs ont été testés sous 10 ppm d'ammoniac. Les essais ont été réalisés durant 3 minutes d'exposition à 25°C et 50% d'humidité relative. La figure 3-18 suivante représente les résultats obtenus :



Figure 3-18 : Variations de résistance des deux capteurs de fibres de PAni à films fins 1,5 μm (courbe rouge) et 12,8 μm (courbe bleue) exposés à 10 ppm d'ammoniac

La réponse du capteur présentée sur la courbe rouge retourne plus difficilement à sa valeur d'origine par comparaison avec les résultats obtenus pour les films fins précédents. Cependant cette désorption reste assez courte (1 h 30 environ). Les réponses des deux capteurs sont faibles à 10 ppm d'ammoniac. Néanmoins la réponse est plus importante lorsque la surface sensible est plus fine. Pour compléter ces résultats, les deux capteurs ont été exposés à des teneurs comprises entre 10 ppm et 100 ppb en ammoniac, les droites d'étalonnage obtenues sont les suivantes (figure 3-19) :



Figure 3-19 : Droites d'étalonnage pour les deux capteurs à base de fibres de PAni pure à films minces 1,5 μm (points rouges) et 12,8 μm (points bleus)

Pour chaque capteur, la sensibilité, le temps de réponse et la limite de détection sont évalués. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

	e = 12,8 μm	e = 1,5 μm
Sensibilité (%.ppm <sup>-1</sup> )	1,64.10 <sup>-3</sup>	5,28.10 <sup>-3</sup>
Temps de réponse (défini à 10 ppm)	6 s	106 s
Limite de détection (ppb)	1900	≤ 500

Tableau 3-5 : Sensibilité, temps de réponse et limite de détection évalués pour les deux capteurs à base

de fibres de PAni

La sensibilité est meilleure et la limite de détection est plus basse lorsque le film sensible est plus fin. Cependant, les sensibilités sont beaucoup plus faibles que celles obtenues pour les composites de type cœur/écorce PBuA/PAni et PVDF/PAni. Cette différence s'explique principalement par la structure des films. Les cœur/écorce présentent une structure plus poreuse où les sites déprotonables de la PAni sont plus facilement accessibles que sur les films formés par les fibres.

#### I.4. Comparaison des trois surfaces sensibles

Toutes les surfaces sensibles testées dans cette première partie ont montré une sensibilité à l'ammoniac ainsi qu'une réponse réversible et reproductible. Le graphique suivant récapitule les valeurs de sensibilité obtenues à partir des droites d'étalonnage des différents capteurs testés.



Figure 3-20 : Sensibilités des différents capteurs testés sous ammoniac

D'une manière générale, les capteurs possédant la surface sensible la plus fine présentent les meilleures sensibilités. Les fibres sont moins sensibles à l'ammoniac à cause de la structure du film qui est moins poreux que celui des cœur/écorce. Sur ce graphique est également indiquée la valeur de la résistance initiale R<sub>0</sub> des capteurs. Nous remarquons que les capteurs dont les résistances initiales sont comprises entre 12 k $\Omega$  et 5 M $\Omega$  présentent les sensibilités les plus importantes tandis que les capteurs dont les résistances initiales sont plus faibles (comprises entre 500  $\Omega$  et 2 k $\Omega$ ) présentent les plus petites sensibilités. Une résistance initiale de l'ordre du k $\Omega$  indique un caractère plus conducteur du capteur. Le nombre de site déprotonables de la surface sensible est plus important ainsi, lors de la détection de l'ammoniac, les variations de résistance sont plus faibles contrairement à un capteur dont la résistance initiale se rapproche du domaine des semi-conducteurs.

En conclusion, pour avoir un capteur plus sensible à l'ammoniac, sa surface sensible devra être fine mais également poreuse et sa résistance initiale devra se situer dans le domaine de valeur des semi-conducteurs. Une amélioration envisagée pour la suite des essais serait d'améliorer la conductivité des films fins à base de cœur/écorce de type PBuA/PAni. L'idée serait alors de faire évaporer le solvant (l'eau) de la surface sensible à 180°C pendant une courte période comme cela a été fait pour les cœur/écorce de type PVDF/PAni. Par cet essai, nous espérons augmenter la sensibilité de plusieurs ordres de grandeur. Sur le graphique suivant nous pouvons comparer la limite de détection des capteurs en fonction de leur sensibilité :



Figure 3-21 : Limite de détection des différents capteurs testés en fonction de leur sensibilité (lorsque LD  $\leq$  x, la valeur affichée est x)

Les capteurs présentant une sensibilité élevée et une limite de détection faible se situent en bas à droite du graphique. A l'inverse, les capteurs ayant une faible sensibilité et une limite de détection élevée se situent en haut à gauche du graphique. Ainsi, les différents capteurs testés lors de cette étude peuvent être regroupés en trois catégories :

- Les bons capteurs :
  - Cœur/écorce de type PVDF/PAni (e = 40  $\mu$ m)
  - Cœur/écorce de type PBuA/PAni (e = 1  $\mu$ m).
- Les capteurs intermédiaires :
  - Cœur/écorce de type PVDF/PAni (e =  $30 \mu m$ )
  - Cœur/écorce de type PBuA/PAni (e = 6  $\mu$ m)
  - o Fibres PAni (e = 1,5 μm)
  - Cœur/écorce de type PBuA/PAni (e = 60 μm)
- Les mauvais capteurs :
  - o Fibres PAni (e = 12,8 μm)

## II. Etude des facteurs d'influence sur la réponse des capteurs

Les grandeurs d'influence sont des grandeurs physiques ou chimiques qui sont susceptibles d'affecter la réponse des capteurs. Les grandeurs d'influence à étudier dans le cas des capteurs sont la température, l'humidité et la vitesse du vent [3].

#### *II.1. La température et l'humidité relative*

La figure 3-22, issue de la thèse de Bouhadid [4], montre l'influence de l'humidité relative et de la température sur la réponse des capteurs à base de polyaniline :



Figure 3-22 : Influence de l'humidité relative et de la température sur la résistance électrique du capteur

R<sub>0</sub> correspond à la résistance mesurée à une température de 25°C et à une humidité relative de 50% (résistance de référence). R/R<sub>0</sub> représente donc le ratio de la résistance mesurée par rapport à la référence. Sur ce graphique, nous pouvons observer que la température influence peu la résistance relative du capteur dans la gamme étudiée. En effet, à une humidité relative fixe et à une température variable, R/R0 n'évolue pratiquement pas ( $\Delta$ R/Ref = 0,2 %.°C<sup>-1</sup>). Par contre, une grande influence de l'humidité relative sur la résistance du capteur est observée. Nous parlerons d'une allure en « cuvette » pour qualifier l'évolution de la résistance en fonction du taux d'humidité. La résistance minimale est atteinte pour des humidités relatives proches de 50% pour l'ensemble des températures étudiées allant de 10°C à 30°C.

Le graphique suivant représente l'évolution de la résistance relative du capteur lors de changement d'humidité relative en absence d'ammoniac.



Figure 3-23 : Influence de l'humidité relative sur la résistance du capteur

Dans la littérature, Jain [5] et Taka [6] observent une diminution de la résistance de films composite à base de polyaniline dopée par des acides dans une gamme allant de 10 à 95% d'humidité relative pour Jain [5] et de 0 à 80% d'humidité relative pour Taka [6]. Les auteurs expliquent cette diminution par un transfert de protons entre le film conducteur et les molécules d'eau. Ce transfert rend la conductivité des films meilleure par la création de porteurs de charges. Les résultats obtenus présentés ci-dessus montrent un comportement similaire de la surface sensible du capteur entre 0 et 50% d'humidité relative. Cependant, les interprétations sont différentes. En effet, la déprotonation annoncée plus haut du sel d'éméraldine conducteur donne l'éméraldine base qui est isolante et c'est une perte de conductivité qui serait observée.

Sur ce graphique nous pouvons distinguer deux zones :

#### > La zone A :

Lorsque l'humidité relative diminue de 50 à 0%, une augmentation de la résistance du capteur est observée. Cette augmentation est rapide et importante. La réponse du capteur est de 90%. Lors du retour à 50% d'humidité relative, la diminution de la résistance du capteur est rapide et totalement réversible. Cette réversibilité indique qu'il n'y a pas eu de réaction de dégradation du composite. Le modèle « variable size metallic island » exposé par Kahol en 1997 [7] explique l'augmentation de la résistance entre 50 et 0% d'humidité relative. Ce modèle propose une

organisation du matériau en zones dopées et conductrices séparées par des zones non dopées dont l'étendue dépend de la quantité d'eau. Une augmentation de la quantité d'eau (augmentation de l'humidité relative) fait augmenter par gonflement les zones conductrices et par conséquent améliore la conductivité. Le composite conducteur employé est constitué de polyaniline conductrice et hydrophile ainsi que de polyacrylate de butyle isolant et hydrophobe. En présence d'humidité, les zones riches en polyaniline sont solvatées et la conduction est améliorée.

#### > La zone B :

Lorsque l'humidité relative augmente de 50 à 100%, une augmentation de la résistance du capteur est également observée. Cette augmentation, qui est de 23%, est plus faible que précédemment. Lors du retour à 50% d'humidité relative, la diminution de la résistance du capteur n'est pas observée. Une réaction de dégradation du composite est alors possible. Cette dégradation fut observée par Taka [6]. L'augmentation de la résistance du composite au-delà de 50% d'humidité relative peut s'expliquer par une déprotonation du polymère. En effet, la polyaniline étant sensible au pH (pH du composite autour de 2), serait dédopée par l'eau dont le pH est généralement compris entre 6 et 7.

Il est également nécessaire de vérifier si l'humidité relative et la température influencent la résistance du capteur lorsque ce dernier est exposé à de l'ammoniac. La thèse réalisée précédemment [4] a permis de montrer que la résistance du capteur, pour une durée d'exposition très courte à l'ammoniac (3 minutes), a le même comportement que la résistance du capteur sans ammoniac. En effet, il est aussi observé un phénomène en « cuvette » avec un minimum de la résistance relative du capteur pour des taux en humidité relative proche des 50%. Par contre, une atténuation de l'influence de l'humidité relative est observée pour des temps d'exposition en ammoniac plus long (10 minutes). Cette même étude a également montré que la température n'influençait pas la réponse du capteur en présence d'ammoniac dans la gamme de température étudiée (de 10 à 30°C).

#### II.2. La vitesse du vent

Une augmentation de la vitesse de l'air à la surface du matériau sensible augmente la vitesse de transfert du composé dans la phase gazeuse en réduisant la couche limite de diffusion qui se crée à la surface du polymère. Cette augmentation de la vitesse de l'air peut augmenter la cinétique de transfert du composé de la phase gazeuse à la phase solide et par conséquent faire augmenter la réponse du capteur.

L'idée est alors de placer le capteur dans un volume sans mouvement d'air (« coque » protectrice) pour limiter l'influence de la vitesse de transfert du composé gazeux présent dans l'air vers le matériau sensible. Cette coque protectrice en plastique présente une membrane semiperméable (perméable aux gaz mais pas aux liquides) en polypropylène.





Figure 3-24 : Images de la coque protectrice du capteur

Pour réaliser cette étude, nous exposons un capteur de type cœur/écorce PBuA/PAni à une concentration en ammoniac de 100 ppm durant 15 minutes et à différentes vitesses du vent comprises entre 0,02 et 1,06 m.s<sup>-1</sup>. Afin de comparer les résultats entre eux, nous réalisons des essais d'exposition sans membrane et avec membrane. Le graphique de la figure 3-25 représente l'évolution de la sensibilité du capteur pour différentes vitesses du vent avec et sans membrane. La température est de 25°C et l'humidité relative de 50%.



Figure 3-25 : Evolution de la sensibilité du capteur à différentes vitesses du vent

Sans membrane, la sensibilité du capteur diminue lorsque la vitesse du vent augmente. L'adsorption des molécules d'ammoniac sur la surface sensible du capteur est limitée par leur temps de séjour. Ainsi, dans cette configuration, les processus limitant sont le transfert gaz-solide (soit l'adsorption) et la diffusion de l'ammoniac dans le matériau. Deux processus qui deviennent de plus en plus limitant lorsque la vitesse de vent augmente (lorsque le temps de séjour diminue).

Avec membrane, la sensibilité du capteur reste quasi-constante. La membrane permet de créer une zone de diffusion régulée à l'intérieure de la coque ce qui permet d'atténuer les perturbations au contact de la surface sensible. Dans ce cas, le processus limitant est la diffusion dans la phase gazeuse c'est-à-dire la diffusion de l'ammoniac au travers des pores de la membrane et dans la coque. L'augmentation de la sensibilité du capteur au dernier point peut s'expliquer par la diminution de la longueur de diffusion dans la phase gazeuse à la surface de la membrane par augmentation de la vitesse du vent .Cette diminution de la longueur de diffusion tend à faire augmenter le transfert de l'ammoniac au travers de la membrane et par conséquent à augmenter la sensibilité.

En conséquence, l'utilisation d'une membrane permet de s'affranchir de l'influence de la vitesse du vent tout en ayant peu de pertes de sensibilité. Cependant les vitesses du vent testées restent très faibles (force 0 d'après l'échelle de Beaufort comptant 12 forces). L'augmentation de la sensibilité au dernier point tend à penser que cette dernière ne sera plus constante si la vitesse

du vent augmente. Ainsi l'utilisation d'une « coque » protectrice comprenant une membrane semi-perméable pour le capteur est à réfléchir suivant le lieu d'utilisation du capteur.

# III. Etude de l'influence des gaz interférents sur la réponse du capteur de type cœur/écorce PBuA/PAni

En laboratoire les conditions sont idéales, en effet la composition de l'atmosphère à laquelle la surface sensible du capteur est exposée est aisément contrôlée. A l'inverse, lors de tests sur site, nous ne sommes pas en mesure de contrôler la composition de l'air et certains composés présents peuvent interférer avec la détection de l'ammoniac. C'est pourquoi nous devons réaliser une étude de l'influence des gaz interférents présents dans les atmosphères extérieures ou ambiantes ou potentiellement sur les lieux de travail. Différents interférents chimiques ont été choisis : le monoxyde de carbone, le dioxyde d'azote, l'ozone et le sulfure d'hydrogène. Les principales sources d'émission, les caractéristiques de concentrations dans l'air ambiant, VLE, VME ainsi que les différents paramètres métrologiques et opératoires utilisés dans l'étude de l'influence des gaz interférents sont résumés dans le tableau 3-6 suivant :

со	NO2	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S				
Les appareils de combustion (chauffage, cheminée, four à gaz). L'utilisation de moteurs à explosion.	La combustion de combustibles fossiles par les véhicules, les centrales thermiques	Tous les appareils ou les phénomènes naturels qui transforment l'oxygène en ozone par rayonnement UV, laser, haute tension, réaction chimique	La fermentation anaérobie de matières organiques (dépotoir, eaux usées, industrie d'équarrissage, fosses à lisier)				
C <sub>amb</sub> ≤20 ppm VME = 50 ppm	C <sub>amb</sub> ≤0,3 ppm VLE = 3 ppm Seuil d'alerte = 0,3 ppm	5 < C <sub>amb</sub> < 50 ppb VME = 100 ppb VLE = 200 ppb	0,1 < C <sub>amb</sub> < 90 ppb VME = 5 ppm VLE = 10 ppm				
50 ppm	0,3 ppm	580 ppb	5 ppm				
15 minutes d'exposition - 25°C - 50% d'humidité relative							
Sonde spécifique au monoxyde de carbone (Testo n° 0632 3331)	/	Analyseur d'ozone (Corporation $O_3$ 49c Analyser)	/				
[8, 9]	[10]	[11]	[12, 13]				
-	CO Les appareils de combustion (chauffage, cheminée, four à gaz). L'utilisation de moteurs à explosion. C <sub>amb</sub> ≤ 20 ppm VME = 50 ppm 50 ppm Sonde spécifique au monoxyde de carbone (Testo n° 0632 3331) [8, 9]	CO NO2   Les appareils de combustion (chauffage, cheminée, four à gaz). L'utilisation de moteurs à explosion. La combustion de combustibles fossiles par les véhicules, les centrales thermiques   C <sub>amb</sub> ≤ 20 ppm VME = 50 ppm C <sub>amb</sub> ≤ 0,3 ppm VLE = 3 ppm Seuil d'alerte = 0,3 ppm   50 ppm 0,3 ppm   15 minutes d'exposition - 25°C   Sonde spécifique au monoxyde de carbone (Testo n° 0632 3331) /   [8, 9] [10]	CO     NO2     O3       Les appareils de combustion (chauffage, cheminée, four à gaz). L'utilisation de moteurs à explosion.     La combustion de combustibles fossiles par les véhicules, les centrales thermiques     Tous les appareils ou les phénomènes naturels qui transforment l'oxygène en ozone par rayonnement UV, laser, haute tension, réaction chimique       C <sub>amb</sub> ≤ 20 ppm VME = 50 ppm     C <sub>amb</sub> ≤ 0,3 ppm VLE = 3 ppm Seuil d'alerte = 0,3 ppm     5 < C <sub>amb</sub> < 50 ppb VME = 100 ppb       50 ppm     0,3 ppm     5 80 ppb       50 ppm     0,3 ppm     580 ppb       15 minutes d'exposition - 25*C - 50% d'humidité relative     Sonde spécifique au monoxyde de carbone (Testo n° 0632 3331)     /       [8, 9]     [10]     [11]				

Tableau 3-6 : Caractéristiques des polluants et paramètres métrologiques et opératoire de l'étude

Pour chaque interférent testé, un même mode opératoire a été suivi :

- ① Le capteur est exposé à l'ammoniac (15 min d'ammoniac puis 15 min d'air zéro) afin de déterminer sa réponse initiale (réponse à l'ammoniac).
- ② Le capteur est exposé au polluant souhaité (15 min de CO ou NO<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub>S puis 15 min d'air zéro) afin de déterminer sa réponse à l'interférent.

③ Le capteur est exposé de nouveau à l'ammoniac à la même concentration qu'au point ① (15 min d'ammoniac puis 15 min d'air zéro) afin d'évaluer l'effet mémoire relatif à l'exposition du capteur à l'interférent.

#### > Monoxyde de carbone :

La concentration dans l'air ambiant dépassant rarement les 20 ppm, nous avons choisi de nous placer à une concentration supérieure, celle de la VME qui est de 50 ppm. Dans ce cas d'étude, un mélange contenant 50 ppm d'ammoniac et 50 ppm de monoxyde de carbone est également testé afin d'évaluer l'influence de la présence du monoxyde de carbone sur la réponse du capteur à l'ammoniac.



Figure 3-26 : Variations de la résistance du capteur exposé à 50 ppm de monoxyde de carbone (gauche) et réponses du capteur pour différentes expositions à l'ammoniac et au monoxyde de carbone (droite)

Ce graphique montre une insensibilité du composite organique conducteur à 50 ppm de monoxyde de carbone. La valeur de la réponse du capteur est quasi-nulle (0,0065%). Les résultats obtenus montrent également que la réponse du capteur à l'ammoniac est semblable avant et après l'exposition au monoxyde de carbone. Nous avons également réalisé une mesure avec un mélange contenant 50 ppm d'ammoniac et 50 ppm de monoxyde de carbone afin de vérifier si la présence de monoxyde de carbone n'interfère pas sur la détection de l'ammoniac. La réponse que nous obtenons est du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de l'exposition à l'ammoniac seul. Nous pouvons déjà en conclure que le monoxyde de carbone n'interfère pas sur la détection de l'ammoniac et ne modifie pas sa réponse dans la limite d'une exposition ne dépassant pas 50 ppm.

#### > Dioxyde d'azote :

Le dioxyde d'azote ne présentant pas de VME, nous avons choisi pour les essais de nous placer au seuil d'alerte en moyenne horaire qui est de 0,3 ppm. Notons que le seuil d'alerte correspond à la valeur limite en dioxyde d'azote qui est tolérée sur une heure avant d'en informer la population. Ce seuil est rarement dépassé. Les résultats obtenus sont comparés à ceux de l'ammoniac à 50 ppm, car les capteurs à surface sensible épaisse sur support époxy ne permettent pas de détecter 0,3 ppm d'ammoniac sur une période de 15 minutes.



Figure 3-27 : Variations de la résistance du capteur exposé à 0,3 ppm de dioxyde d'azote (gauche) et réponses du capteur pour différentes expositions à l'ammoniac et au dioxyde d'azote (droite)

Ce graphique montre une insensibilité du capteur à 0,3 ppm de dioxyde d'azote. La variation de la résistance du capteur ne se distingue pas du bruit de fond. La réponse du capteur à 50 ppm d'ammoniac après exposition au dioxyde d'azote est supérieure de 43,4% à celle avant l'exposition au dioxyde d'azote. Pour le moment, il est difficile de conclure quant aux résultats obtenus. Cependant, nous pouvons supposer que le dioxyde d'azote a oxydé la polyaniline pour former un état moins conducteur et donc plus sensible à l'ammoniac. De plus, l'exposition au dioxyde d'azote n'a visiblement pas modifié la sensibilité du capteur à l'ammoniac.

Dans la littérature, Xie [14] et Yan [15] ont obtenu des variations significatives de résistance, sous dioxyde d'azote, de leurs films purs de polyaniline non dopées ou dopées par des acides. Dans chaque cas, une augmentation de la résistance est observée, les auteurs expliquent ce phénomène par le caractère oxydant du gaz qui au contact du polymère conducteur lui arrache des électrons le rendant alors moins conducteur. Dans le cas de la polyaniline pure non dopée, Yan [15] explique le phénomène d'augmentation de résistance par un changement d'état d'oxydation

du polymère. Ce dernier passerait alors de la forme éméraldine base à la forme pernigraniline base qui, selon l'auteur, est une forme moins conductrice que l'éméraldine base. Les explications des articles précédents soutiennent notre hypothèse sur la formation d'un état moins conducteur de la polyaniline et de l'amélioration de la réponse à l'ammoniac. Les surfaces sensibles développées dans ces articles sont similaires au composite que nous utilisons mais leurs concentrations en polluant sont 10 fois supérieures à notre limite. Cet élément peut expliquer pourquoi nous n'observons pas de réponse du capteur sous dioxyde d'azote.

#### > Ozone :

La résistance du capteur est stable dans l'air du laboratoire. L'ozone présent initialement dans la chambre d'exposition, dont la concentration est de l'ordre de 20 ± 5 ppb, n'influence pas la résistance du capteur. Cependant, le capteur a été exposé à une concentration plus importante en ozone afin d'observer d'éventuelles variations de résistance. Les essais ont été réalisés à 580 ppb. D'après le montage expérimental, 580 ppb est la concentration maximale que nous pouvons générer avec le montage expérimental employé.



Figure 3-28 : Variations de la résistance du capteur exposé à 580 ppb d'ozone (gauche) et réponses du capteur pour différentes expositions à l'ammoniac et à l'ozone (droite)

Sur le graphique de gauche, la résistance du capteur diminue lors de l'exposition à l'ozone. L'ozone est un gaz très oxydant. Une hypothèse envisageable serait de supposer une oxydation de la polyaniline par l'ozone. Il y aurait ainsi transfert d'électrons du polymère conducteur vers l'ozone, la création de paires électron-trou au sein de la matrice polymère augmente la conduction et une diminution de la résistance du capteur est observée. Cependant, la réponse obtenue est très faible comparée à la réponse du capteur à l'ammoniac. La réponse à l'ozone reste néanmoins inférieure (en valeur absolue) à la réponse associée au bruit de fond. Une exposition du capteur à une teneur élevée en ozone n'a pas modifié la surface sensible car la réponse obtenue sous ammoniac après l'exposition à l'ozone est très proche de la réponse obtenue avant l'exposition à l'ozone.

Des phénomènes similaires ont été observés par Nowaczyk [16] sur des films de polythiophène et par Cataldo sur des films de polyacétylène [17] et de polyaniline [18]. Les auteurs expliquent le rôle de dopant que peut avoir l'ozone grâce à son action en tant qu'oxydant. En effet, la conductivité de leurs films est augmentée sous l'action du gaz par la formation de charges dues au transfert d'électrons du polymère vers l'ozone. Les auteurs expliquent également que les réactions sont réversibles et non destructives si les concentrations en ozone ne sont pas trop élevées, ce qui est également le cas d'après nos essais réalisés au laboratoire.

#### > Sulfure d'hydrogène :

Les concentrations en sulfure d'hydrogène sont assez inhomogènes suivant les lieux où nous nous plaçons. La dernière étude [13] datée de 2006 donne des concentrations dans l'air ambiant comprises entre 0,1 et 0,3 ppb. Les teneurs dans les sites urbains ne dépassent pas 1 ppb tandis que les sources émettrices importantes peuvent générer jusqu'à 90 ppb de sulfure d'hydrogène. Pour les essais, nous avons choisi une concentration plus importante et nous nous sommes placés à la VME qui est de 5 ppm.



Figure 3-29 : Variations de la résistance du capteur exposé à 5 ppm de sulfure d'hydrogène (gauche) et réponses du capteur pour différentes expositions à l'ammoniac et au sulfure d'hydrogène (droite)

La réponse du capteur à l'ammoniac avant et après l'exposition au sulfure d'hydrogène est du même ordre de grandeur. Le capteur a donné une réponse au sulfure d'hydrogène qui n'est pas négligeable puisque sa valeur dépasse de plus de 3 fois celle du bruit de fond. Une augmentation de la résistance du capteur est observée or le sulfure d'hydrogène est un gaz acide, une diminution de la résistance du capteur correspondant à un dopage du film conducteur aurait donc dû être observée. Afin d'expliquer ce phénomène, nous proposons un mécanisme de réaction entre le sulfure d'hydrogène et la polyaniline.

L'éméraldine base est utilisée comme polymère conducteur pour la synthèse des particules cœur/écorce de type PBuA/PAni utilisés lors de cette étude. Cette forme particulière de la polyaniline est oxydée à 50% (50% de sites amines et 50% de sites imines). Le dopage de l'éméraldine base par des réactions acido-basiques consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines par des acides. Les pKa de 2,5 et 5,5 correspondant respectivement aux motifs benzène diamines (-NH-) et quinone diimines (-N=) favorisent la protonation des sites imines par des acides forts. Le sulfure d'hydrogène n'étant pas un acide fort (pKa<sub>H2S</sub> > pKa<sub>H3O</sub>+) et l'humidité relative proche des 50% régnant dans la chambre d'exposition tendent à favoriser une réaction entre ces deux composés. En regardant les échelles des pKa suivantes, la réaction prédominante est alors évidente :





L'eau réagit, dans un premier temps, avec le sulfure d'hydrogène pour former l'ion sulfhydryl HS<sup>-</sup> qui va réagir, dans un second temps, avec le sel d'émaraldine (PAni,H<sup>+</sup>) en lui arrachant un proton.

Ces réactions pourraient expliquer l'augmentation de résistance du capteur lorsqu'il est exposé au sulfure d'hydrogène. Afin de compléter ces résultats, des essais supplémentaires ont été réalisés en atmosphère sèche. Le film conducteur du capteur a été asséché par balayage sous air zéro sec pendant 3 heures (voie d'air humide fermée) puis il a été exposé à 5 ppm de sulfure d'hydrogène. Pour cette expérience, les conditions sont 25°C et 0% d'humidité relative. La figure 3-31 présente les résultats obtenus :



Figure 3-31 : Variations de la résistance du capteur exposé à 5 ppm de sulfure d'hydrogène sous atmosphère sèche

En absence d'eau, le sulfure d'hydrogène peut doper la polyaniline. Cependant, comme il a été mentionné dans la partie précédente sur l'étude de l'influence de l'humidité, une diminution de l'humidité relative fait diminuer par assèchement les zones conductrices à base de polyaniline. La réaction de dopage de la polyaniline par le sulfure d'hydrogène se trouve alors en concurrence avec le gonflement des zones conductrices des cœur/écorce induite par l'incorporation du sulfure d'hydrogène. Ces deux phénomènes sont indissociables et produisent le même effet c'est-à-dire la diminution de la résistance électrique du capteur.

d'hydrogène et l'eau lors des expériences réalisées à 50% d'humidité relative.

> Conclusion sur l'étude des gaz interférents :

modifiée.

Malgré cette observation, cette expérience valide l'hypothèse d'une réaction en le sulfure

La figure 3-32 présente la sensibilité normalisée des capteurs testés sous les différents

interférents. Le composite organique conducteur est sensible aux gaz acido-basiques tel que

l'ammoniac mais également au sulfure d'hydrogène via sa réaction avec l'humidité ambiante. Il



Figure 3-32 : Sensibilité normalisée du capteur pour les différents gaz testés

Seul le sulfure d'hydrogène fait figure d'interférent et peut être un problème lors des essais en porcherie. Ce composé est présent en porcherie mais reste en grande partie à l'intérieur du lisier sous forme de petites bulles en suspension. Ces bulles s'échappent rapidement dans l'air lors du brassage du lisier. Cependant, dans les conditions normales de gestion, les fosses sont vidées régulièrement et les concentrations en sulfure d'hydrogène dans l'air de la porcherie sont très basses (inférieures à la ppm) et ne sont donc pas une menace pour la sécurité humaine ou animale.

# IV. Application campagnes terrain en porcherie

#### IV.1. Contexte

L'ammoniac est le plus abondant parmi les polluants rencontrés en porcheries. Ces dernières constituent donc des sites d'études privilégiés pour la validation du capteur d'ammoniac. Par ailleurs, aucun suivi sur plusieurs jours du taux d'ammoniac n'est actuellement effectué. Un suivi en continu permettrait de commander la régulation de la ventilation lorsque les teneurs dépassent un seuil défini. Par contre, ceci n'est pas envisageable avec les cellules électrochimiques qui satureraient trop vite.

Les deux premières campagnes de mesures dans les porcheries se sont faites en collaboration avec l'unité épidémiologique porcine de l'ANSES (Agence Nationale de SEcurité Sanitaire) de Ploufragan en Bretagne. Les sites de l'ANSES implantés en Bretagne, disposent de laboratoires d'études et de recherches avicoles, porcines et piscicoles qui concourent à l'amélioration de la santé et du bien-être des animaux ainsi qu'à la qualité sanitaire des denrées d'origine animale. Une étude à grande échelle menée de 2004 à 2008 a été réalisée sur 144 élevages porcins. Cette étude a montré que 80% des porcs arrivent à l'abattoir avec un problème respiratoire (type pneumonie) qui est principalement causé par les conditions d'élevage. En effet, 90% des élevages de porcs se font en intérieur, les animaux sont nombreux dans des espaces clos et petits. La formation d'ammoniac résulte principalement de la dégradation de l'urée (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) présente dans l'urine selon le processus suivant [19] :

 $CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + HCO_3^- + OH^ NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_{3 \text{ solution}} + H_2O + H^+$  $\downarrow$ 

#### NH<sub>3 gazeux</sub>

Equation 3-2 : Mécanisme de formation de l'ammoniac gazeux à partir de l'urée

#### IV.2. Présentation des porcheries

Les porcheries où les capteurs ont été testés sont en claustration totale. Elles se divisent en trois types de salles : la salle de maternité, la salle de post-sevrage et la salle d'engraissement.

#### > La salle de maternité.

Dans cette salle se trouvent les truies avec leurs porcelets de la naissance jusqu'à un mois de vie environ. Cette salle compte 25 cases. Dans chaque case se trouve une truie avec ses petits. Le volume de la pièce est de 425 m<sup>3</sup> et un seul point de ventilation consistant en un simple trou d'évacuation sans ventilateur situé au plafond du centre de la pièce est présent.



Figure 3-33 : Schéma de la salle de maternité

#### > La salle de post-sevrage.

Dans cette salle se trouvent les porcs âgés de un à trois mois et demi environ. 8 cases composent cette salle avec dans chaque case une trentaine de porcs. Cette salle présente un volume de 215 m<sup>3</sup> et deux points de ventilation situés au plafond de la pièce. La première ventilation est hors service, elle ne se constitue donc que d'un trou d'évacuation de l'air tandis que la seconde évacuation est équipé d'un ventilateur.



Figure 3-34 : Schéma de la salle de post-sevrage

#### > La salle d'engraissement.

Dans cette salle se trouvent les porcs âgés de trois mois et demi à six mois environ (âge où ils partent à l'abattoir). Les teneurs en ammoniac ont été mesurées dans trois salles d'engraissement différentes. La première salle se compose de 7 cases comptant 10 à 13 porcs par case. Cette salle présente un volume de 165 m<sup>3</sup> et deux points d'extraction d'air munis de ventilateurs et situés au fond des cases sur le mur. La seconde salle se compose de 8 cases comprenant une dizaine de porcs par case. Cette salle présente un volume de 182 m<sup>3</sup> et un seul point d'extraction d'air équipé d'un ventilateur et situé au fond de la case n°2 sur le mur. La troisième salle se compose de 6 cases présentant chacune 14 porcs. Le volume de la salle est de 205 m<sup>3</sup>. Quatre points d'aération au plafond permettent l'entrée d'air extérieur. L'extraction est dite « basse », un ventilateur situé au bout du couloir au niveau de la pré-fosse permet l'extraction de l'air vers l'arrière du bâtiment.



Salle n°1 d'engraissement

Salle n°2 d'engraissement



Salle n°3 d'engraissement

Figure 3-35 : Schémas des salles d'engraissement

# IV.3. 1<sup>ère</sup> campagne (25 - 28 mai 2010)

IV.3.1. Choix des méthodes de mesure

Trois types de mesures ont été choisis et comparés lors de cette 1<sup>ère</sup> campagne de mesure de l'ammoniac en porcherie. Une méthode de référence normalisée [20] par prélèvements actifs sur filtres imprégnés d'acide sulfurique et des mesures en résistance et en tension (amplification du signal) par les capteurs de type cœur/écorce PBuA/PAni (10% de PAni dopée HCl) à surface sensible épaisse sur support époxy.

Les prélèvements sur filtres sont réalisés à un débit de 100 mL.min<sup>-1</sup> pendant 30 minutes dans le centre du couloir de chaque pièce. Après les prélèvements, les filtres sont conservés dans une cassette étanche et dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire où ils sont analysés.

Certains capteurs ont été étalonnés avec le montage d'amplification du signal. Ces capteurs permettent de détecter les faibles teneurs en ammoniac, ils présentent de bonnes sensibilités mais risquent de saturer.

D'autres capteurs ont été étalonnés en résistance (sans amplification du signal). Ces capteurs permettent de détecter les fortes teneurs en ammoniac et ils ne saturent pas. Les capteurs ainsi que les filtres sont placés à 30 cm du sol ce qui correspond au niveau où les porcs évoluent et respirent.

#### IV.3.2. Mode opératoire et planning des prélèvements

Les mesures avec les capteurs et les mesures par la méthode active sur filtres ont été réalisés dans chaque type de salle et uniquement dans la salle d'engraissement n°1. Le planning des mesures et des prélèvements s'est déroulé sur deux jours et deux nuits de la manière suivante :



#### Journée

Les mesures débutent dans la salle de maternité. Un prélèvement sur filtres imprégné d'acide sulfurique est effectué puis 8 mesures ponctuelles sont réalisées par les capteurs PBuA/PAni de la manière suivante :

- Centre de la pièce : 3 mesures en résistance en parallèle avec 3 mesures en tension

- Entrée ou fond de la pièce : 1 mesure en résistance en parallèle avec 1 mesure en tension.

Le planning est suivi également pour les salles de post-sevrage et d'engraissement.

Pour chaque mesure, le même mode opératoire est suivi. Les capteurs sont enfermés dans une boîte étanche lorsqu'ils ne sont pas exposés. Ce mode opératoire est le suivant :



#### Figure 3-37 : Mode opératoire des mesures

Ce protocole permet ainsi de se référer aux courbes d'étalonnage des capteurs établies pour 3 minutes d'exposition.

#### > Nuit

Les mesures de nuit en continu sont réalisées dans la salle de post-sevrage. Cette salle a été choisie car c'est celle qui présente la plus grande densité de porcs au m<sup>3</sup>. Le volume d'air attribué à chaque porc est plus faible que dans les autres salles ce qui induit des teneurs en ammoniac plus importantes. Pour réaliser ce suivi, un capteur étalonné en résistance est choisi préférentiellement

à un capteur étalonné en tension afin d'éviter la saturation du système de mesure. Le capteur est placé au niveau du premier box et en hauteur pour éviter que les porcs ne le dégradent. La photographie suivante montre la position du capteur :



Figure 3-38 : Photographie de la position du capteur lors du suivi de la concentration en ammoniac durant la nuit

Au terme de la première nuit, le planning recommence pour la seconde journée en salle de maternité. La campagne de mesure en porcherie se termine après les essais durant la seconde nuit.

#### IV.3.3. Résultats obtenus

Dans cette partie, sont présentés les résultats obtenus pour les trois salles durant les deux journées et pour la salle de post-sevrage durant les deux nuits ainsi que les différentes observations sur ces résultats. Nous expliquerons les causes des différents problèmes rencontrés ainsi que les possibilités d'amélioration des systèmes de mesure. La température et l'humidité relative sont enregistrées avec la sonde Testo.

#### Journée

#### o En salle de maternité

Le graphique de la figure 3-39 illustre un exemple de résultats obtenus en salle de maternité.



Figure 3-39 : Variations de la tension de sortie du capteur exposé en salle de maternité

Sur ce graphique, la tension (qui est directement reliée à la résistance du capteur) augmente lorsque le capteur est exposé à l'atmosphère de la salle de maternité. Pour l'analyse des résultats, nous traçons la courbe moyenne entre 1 et 4 minutes lors de l'exposition à l'atmosphère polluée de la salle. La droite d'étalonnage obtenue en laboratoire ainsi que l'équation de la courbe moyenne permettent de remonter à la teneur en ammoniac présente dans la salle. Cette procédure est suivie pour tous les résultats obtenus et exploitables. Le graphique de la figure 3-40 présente le bilan des concentrations obtenues lors des deux jours par les deux capteurs (tension et résistance) ainsi que par les mesures obtenues par la méthode active sur filtres :



Figure 3-40 : Bilan des concentrations en ammoniac mesurées en salle de maternité

Les concentrations données par le capteur en tension sont plus importantes que celles données par le capteur en résistance. La présence d'une forte humidité dans la salle (> 80% d'humidité relative) est responsable de cette différence. L'eau se condense sur la surface sensible des capteurs et le système d'amplification du signal accroît également la réponse donnée par l'humidité en plus de la réponse donnée par l'ammoniac. Les valeurs de concentration données par l'analyse des filtres sont inférieures à celles données par les capteurs cependant elles se rapprochent le plus des concentrations fournies par le capteur en résistance. En comparant l'évolution des teneurs en ammoniac sur les deux journées, nous remarquons que les concentrations sont plus importantes la seconde journée que la première et cette tendance est observée pour les trois méthodes de mesure.

#### • En salle de post-sevrage

Le graphique suivant représente le bilan des concentrations obtenues pour les deux jours par les deux capteurs et par les prélèvements sur filtres :



Figure 3-41 : Bilan des concentrations en ammoniac mesurées en salle de post-sevrage

Nous rappelons que nous avons réalisé trois essais au centre de la pièce et un essai près de la porte d'entrée de la salle. Lors de la seconde journée, les résultats sont très différents et ont été séparés en essai 1, moyenne entre l'essai 2 et l'essai 3 et porte.

Lors de la seconde journée, nous observons une décroissance de la concentration en ammoniac au cours des essais quelque soit le capteur employé (tension et résistance). Cette décroissance peut s'interpréter par une perte de la sensibilité des capteurs due à une mauvaise désorption entre les essais. Les concentrations évaluées à partir des mesures fournies par le capteur en tension sont deux fois plus importantes que celles obtenues par le capteur en résistance. L'explication précédente sur l'amplification de la réponse à l'humidité est également valable dans ce cas.

L'analyse des filtres montre une augmentation de la teneur en ammoniac la seconde journée. Ce qui est également le cas pour les capteurs. Comme pour la salle de maternité, les valeurs de concentration données par la méthode active sur filtres sont inférieures à celles données par les capteurs. L'eau se condense sur la surface sensible et améliore la conduction par gonflement des zones conductrices de polyaniline. La réponse est donc plus importante.

#### • En salle d'engraissement (n°1)

Le graphique suivant représente le bilan des concentrations obtenues pour les deux jours par les deux capteurs et par les prélèvements sur filtres :





Un problème d'enregistrement des données n'a donné aucun résultat pour le capteur en résistance sur la première journée.

Pour le premier jour, la mesure par la méthode active sur filtres se rapproche de la valeur obtenue près de la porte d'entrée de la salle. Avec les mesures du capteur en tension, nous obtenons une teneur en ammoniac plus importante au centre de la pièce que près de la porte. En effet, l'air est plus souvent brassé près de l'entrée par l'ouverture et la fermeture de la porte ce qui explique la teneur en ammoniac plus faible.

Lors de la seconde journée, les mesures données par les trois méthodes sont assez proches. Les concentrations fournies par le capteur en tension ne sont pas aberrantes comparées à celles données par le capteur en résistance. La teneur donnée suite à l'analyse du filtre se rapproche le plus de la teneur donnée par le capteur en tension au centre de la pièce.

En résumé, lors des différentes mesures de l'ammoniac réalisées dans les trois salles pour les deux journées nous avons obtenu :

#### > Des résultats parfois différents entre les capteurs et les prélèvements actifs sur filtres.

Les résultats montrent, qu'en général les concentrations données par la méthode active sur filtres sont inférieures aux concentrations données par les capteurs. Il semble qu'il y ait une influence non négligeable de l'humidité et des poussières sur les capteurs. En effet, nous avons montré au début de ce chapitre que l'humidité est un facteur d'influence et qu'elle fait varier la conductivité de la surface sensible à base de polyaniline. Dans les salles, l'humidité relative est importante, elle est supérieure à 80% en maternité, supérieure à 70% en post sevrage et supérieure à 65% en salle d'engraissement. En laboratoire, les capteurs sont étalonnés à 50% d'humidité relative. Ainsi, en plus d'une augmentation de la résistance induite par l'ammoniac, nous avons une augmentation de résistance induite par l'humidité. Les deux phénomènes sont combinés.

#### > Des résultats différents entre le capteur en tension et le capteur en résistance.

Pour la majorité des résultats, les teneurs mesurées par le capteur en tension sont plus importantes que celles mesurées par le capteur en résistance et hors gamme de concentrations mesurées par la méthode active sur filtres. Ces différences s'expliquent par la présence d'une humidité importante dans les salles. Lors de la condensation de l'eau à la surface des capteurs, le système d'amplification du signal du capteur amplifie la réponse donnée par l'humidité en plus de la réponse donnée par l'ammoniac. Les réponses du capteur en tension sont donc plus importantes que les réponses données par le capteur en résistance.

# Des résultats différents entre les différents essais pour un même jour et un même capteur.

En plus des variations de concentration qui sont observées sur un même lieu pendant une courte période, les différences entre les concentrations obtenues pour deux essais par un même capteur et pour une même salle peuvent s'expliquer par un temps de désorption trop court entre les essais. En effet, les capteurs sont désorbés en extérieur sur une période de 30 minutes au maximum. Période qui est probablement trop courte si nous considérons que la surface sensible du capteur est saturée en eau à cause de l'humidité importante des salles.

Précisons également que les capteurs sont exposés dans un environnement assez poussiéreux. Les particules en suspension dans les salles se déposent sur les surfaces sensibles et rendent la détection plus difficile. Les dernières détections sont alors moins sensibles à cause de l'encrassement progressif des capteurs. De plus lors des essais, nous nous déplacions régulièrement dans les salles afin de mettre en place les capteurs et entre les salles afin de déplacer les systèmes de mesure et désorber les capteurs. Nous brassions alors naturellement l'air et modifions sans doute la teneur en ammoniac dans la pièce. D'autres soucis, tels que la mauvaise étanchéité de la boîte du capteur, la condensation de l'eau sur la surface sensible, la saturation des capteurs à cause d'une mauvaise désorption ont contribué à éliminer une partie des résultats obtenus. Ainsi, 44% des données ont été supprimées en salle de maternité, 31% en salle de post-sevrage et 38% en salle d'engraissement lors des essais en journée.

#### > Nuit

#### • Post-sevrage

La mesure est réalisée en continu durant la nuit. Etant donné que l'étalonnage du capteur en laboratoire a été réalisé sur une période de 3 minutes, le calcul de la concentration n'est pas approprié pour de longues périodes d'exposition. Afin de remonter plus précisément aux teneurs en ammoniac dans cette salle, de retour au laboratoire, nous effectuons un étalonnage du capteur sur une plus longue période. Le graphique suivant montre l'évolution de la résistance du capteur lors d'une exposition à 10 ppm d'ammoniac pendant 63 heures.



Figure 3-43 : Evolution de la résistance du capteur (courbe bleue) exposé à 10 ppm d'ammoniac pendant 63 h et pente instantanée (courbe rouge)

Sur ce graphique, la valeur de la pente devient constante sur une longue période d'exposition pour une même concentration en ammoniac. D'après les résultats obtenus expérimentalement, après 2 heures d'exposition à une teneur fixe en ammoniac, la pente est considérée comme constante et sa valeur moyenne au-delà de ces deux heures est utilisée pour établir la droite d'étalonnage du capteur. Ensuite, à partir de cette droite d'étalonnage, nous pouvons déterminer un profil de concentration en ammoniac durant les deux nuits. Cependant, nous devons respecter la même période d'intégration pour le calcul de la moyenne de la pente du signal que celle faite pour la courbe d'étalonnage (soit 2 heures dans les cas présents). Le graphique suivant montre les résultats obtenus :



Figure 3-44 : Suivi de la concentration en ammoniac mesurée dans la salle de post-sevrage durant les deux nuits

Un pic de concentration en ammoniac apparaît entre 20 h et 22 h puis la concentration en ammoniac décroît et devient stable vers 2 h du matin jusqu'à 7 h. L'évolution des concentrations correspond aux différentes périodes d'activités et d'inactivités des animaux dans cette salle. Les concentrations sont plus importantes en soirée à cause de l'accumulation de l'ammoniac durant la journée. Puis au début de la nuit, les concentrations diminuent correspondant à un ralentissement de l'activité porcine. Ces concentrations sont dans une gamme logique de valeurs cependant nous devons rester prudent sur les teneurs annoncées étant donné qu'aucune méthode de référence n'est associé en parallèle.

En perspective, pour la seconde campagne de mesure, nous avons réfléchi à un système qui permet de détecter l'ammoniac en continu sur une journée et en limitant la condensation de l'eau et les interventions de l'opérateur. Etant donné que seuls les résultats obtenus durant les deux nuits sont pertinents, nous avons choisi d'étalonner les prochains capteurs sur de longues périodes (4 heures). Ainsi nous pouvons laisser les capteurs durant toute une journée ou durant toute une nuit dans les salles et obtenir alors un point de concentration toutes les 2 heures. De plus, les capteurs seront placés dans une boîte contenant un petit ventilateur qui va permettre de faire circuler l'air et limiter la condensation de l'eau sur la surface sensible. Par ces deux méthodes, nous espérons obtenir des résultats en adéquation avec la méthode active sur filtres.

# *IV.4. 2<sup>nde</sup> campagne (26 - 29 octobre 2010)*

#### IV.4.1. Choix des méthodes de mesure

Lors de la seconde campagne de mesure de l'ammoniac en porcherie nous avons également utilisé la méthode d'échantillonnage actif sur filtres imprégnés comme méthode de référence. Des détecteurs d'ammoniac fonctionnant avec des cellules électrochimiques (GasBadge Pro de Industrial Scientific) ont été placés en parallèle des capteurs et du prélèvement actif sur filtres. Ces détecteurs permettent de détecter l'ammoniac dans une gamme de concentration allant de 0 à 100 ppm avec une résolution de 1 ppm. Ils ont été utilisés afin de faire un suivi en continu de la concentration en ammoniac durant toute la campagne de mesure et font office de second point de référence. Etant donné que les capteurs en tension n'ont pas donné de résultats satisfaisants lors de la première campagne de mesure et que les teneurs en ammoniac dans les salles de porcherie sont généralement supérieures à la ppm, nous avons choisi de ne garder que les capteurs dont l'étalonnage a été réalisé en résistance (capteurs de type cœur/écorce PBuA/PAni, 10% de PAni dopée HCI). Afin de protéger les capteurs de la condensation de l'eau et des poussières, des boîtiers équipés de petits ventilateurs ont été utilisés comme le montre les photographies suivantes :



Figure 3-45 : Photographies du boîtier utilisé pour protéger les capteurs

L'air entre dans le boîtier grâce à un petit ventilateur (puissance de 0,7 watts) et ressort par les trous d'aérations situés sur le côté du boîtier. Le capteur est positionné sur la partie supérieure interne du boîtier afin de limiter le dépôt des poussières.
#### Chapitre 3 : Détection de l'ammoniac

#### IV.4.2. Mode opératoire et planning des prélèvements

Les mesures avec les capteurs et les mesures à l'aide de la méthode d'échantillonnage actif sur filtres ont été réalisés dans la salle de post-sevrage et dans la salle d'engraissement n°2. Lors de cette campagne, les capteurs ont été exposés en continu durant les journées et les nuits. Le planning des mesures et des prélèvements s'est déroulé sur deux jours et trois nuits de la manière suivante :



Figure 3-46 : Planning des mesures – 2<sup>nde</sup> campagne

Contrairement à la campagne de mesure précédente, les essais ont été réalisés en parallèle dans la salle de post-sevrage et dans la salle d'engraissement. La campagne débute le premier soir par un prélèvement sur filtres imprégnés d'acide sulfurique dans la salle de post-sevrage puis dans la salle d'engraissement. Ensuite, un capteur à base de polyaniline et un des deux détecteurs d'ammoniac sont placés au centre et en hauteur de la case n°1 dans la salle de post-sevrage. Un second capteur à base de polyaniline et le second détecteur d'ammoniac sont placés également en hauteur entre le couloir et la case n°2 de la salle d'engraissement n°2. L'enregistrement des variations de la résistance électrique des capteurs est réalisé de 20 h jusqu'à 8 h le lendemain matin où un nouveau prélèvement sur filtres imprégnés est réalisé en salle de post-sevrage puis en salle d'engraissement. A 9 h, les capteurs à base de polyaniline sont changés dans les deux salles par des capteurs neufs et leurs variations de résistance est enregistrée jusqu'à 19 h. Ce planning de mesure est tenu jusqu'à la fin de la campagne de mesure c'est-à-dire jusqu'à la fin de la troisième nuit.

#### IV.4.3. Résultats obtenus

Dans cette partie, sont présentés les résultats obtenus pour les salles de post-sevrage et d'engraissement n°2 durant les journées et durant les nuits ainsi que les différentes observations sur ces résultats. La température et l'humidité relative sont enregistrées avec la sonde Testo.

#### > Salle de post-sevrage :

L'étalonnage des capteurs a été réalisé sur une période de 2 h après stabilisation de la pente de la réponse du capteur sous ammoniac. Ainsi, en exploitant les résultats obtenus par les capteurs exposés dans les salles de la porcherie, nous obtenons un point de mesure toutes les 2 h ce qui représente, pour la salle de post-sevrage, 24 données. Le graphique de la figure 3-47 montre les résultats obtenus par les capteurs à base de polyaniline, les prélèvements sur filtres ainsi que les mesures avec les détecteurs.



Figure 3-47 : Résultats obtenus pour les capteurs à base de PAni, les mesures par prélèvements actifs sur filtres et les détecteurs électrochimiques dans la salle de post-sevrage

Il y a un bon accord entre les concentrations en ammoniac données par les prélèvements sur filtres (points bleus) et les concentrations en ammoniac données par les détecteurs à cellules électrochimiques (carrés rouges). Parmi les 24 concentrations obtenues suite à l'exploitation des données des capteurs à base de polyaniline, seulement 9 restent acceptables. En effet, plus de

#### Chapitre 3 : Détection de l'ammoniac

60% des concentrations calculées ont été écartées à cause de l'accumulation de poussières sur la surface sensible des capteurs (concentrations calculées négatives ou supérieures à 100 ppm). L'intégration du capteur dans un boîtier équipé d'un ventilateur a permis de limiter l'influence de la condensation de l'eau mais a aggravé le dépôt des poussières à sa surface comme le montre les photographies suivantes :





Capteur avant exposition



Capteur après exposition

Figure 3-48 : Photographies présentant l'accumulation de poussières sur les boîtiers ainsi que sur les capteurs

Par cette accumulation de poussières, la surface sensible du capteur est modifiée, l'étalonnage n'est plus valable et les mesures présentent des déviations importantes.

#### > Salle d'engraissement n°2

En salle d'engraissement, nous avons obtenus 21 données en concentration par les capteurs à base de polyaniline. Le graphique suivant affiche les résultats obtenus par les capteurs à base de polyaniline, les prélèvements sur filtres ainsi que les mesures avec les détecteurs.



Figure 3-49 : Résultats obtenus pour les capteurs à base de PAni, les mesures par prélèvements actifs sur filtres et les détecteurs électrochimiques dans la salle d'engraissement n°2

Les concentrations données par la méthode d'échantillonnage actif sur filtres sont, pour certains points de mesure, en dessous des concentrations données par les détecteurs électrochimiques. Cette différence s'explique difficilement étant donné que les mesures et les prélèvements ont été réalisés au même endroit. Les concentrations données par les capteurs à base de polyaniline sont plus basses que celles obtenues en salle de post-sevrage. Dans la salle d'engraissement, seulement 2 concentrations ont été écartées (concentrations calculées négatives ou supérieures à 100 ppm). L'environnement est moins poussiéreux et les capteurs saturent moins rapidement.

L'intégration des capteurs dans une boîte équipée d'un ventilateur a permis de limiter la condensation de l'eau sur la surface sensible. Par contre, le petit ventilateur amplifie le dépôt des poussières sur les capteurs. Une baisse de sensibilité est alors observée. Pour limiter ce phénomène, une membrane poreuse pourra être intégrée au boîtier avant le ventilateur et sur les sorties latérales d'air si nous voulons continuer à utiliser les capteurs à surface épaisse. Cette perspective semble toutefois impossible en raison du possible colmatage des pores de la membrane par les poussières.

L'étalonnage sur des longues périodes a permis de laisser les capteurs dans les salles durant toutes les journées et toutes les nuits ainsi l'expérimentateur perturbe moins les mesures par des entrées et sorties répétées dans les salles.

Afin d'améliorer encore les résultats, une campagne supplémentaire de mesure à été réalisée à l'aide de capteurs de type cœur/écorce PBuA/PAni à surface sensible fine sur peignes interdigités.

# IV.5. $3^{eme}$ campagne (28 juin – $1^{er}$ juillet 2011)

### IV.5.1. Choix des méthodes de mesure

Les filtres en fibres de quartz imprégnés d'acide sulfurique ainsi que les détecteurs équipés de cellules électrochimiques servent de mesures de référence. Afin de s'assurer de l'exactitude de leur mesure, les détecteurs ont été vérifiés en laboratoire avant la campagne.

Pour cette troisième campagne de mesure, nous avons choisi de détecter l'ammoniac au moyen des capteurs à surface sensible fine déposée sur peignes interdigités (capteurs de type cœur/écorce PBuA/PAni, 10% de PAni dopée HCl). Leur étalonnage a été réalisé en résistance sur de courtes périodes d'exposition (3 minutes). Les boîtiers équipés de petits ventilateurs ne sont pas utilisés lors de cette campagne. Afin d'éviter une éventuelle accumulation de poussières, les capteurs sont exposés « nu » dans la salle.

#### IV.5.2. Mode opératoire et planning des prélèvements

Les mesures avec les capteurs, les détecteurs et les prélèvements sur filtres ont été réalisés dans la salle d'engraissement n°3. Lors de cette campagne, les capteurs ainsi que les détecteurs ont été exposés en continu durant 60 h. Le planning des mesures et des prélèvements s'est déroulé sur deux jours et trois nuits de la manière suivante :

#### Chapitre 3 : Détection de l'ammoniac



Figure 3-50 : Planning des mesures -3<sup>ème</sup> campagne

Les essais sont réalisés uniquement dans la salle d'engraissement n°3. Deux capteurs à base de polyaniline ainsi que les deux détecteurs électrochimiques sont déposés dans un panier placé en hauteur entre la case n°2 et la case n°3 de la salle.

Trois prélèvements sur filtres sont réalisés durant la journée selon le planning précédent. L'exposition des capteurs est continue. Des enregistrements de l'évolution de la résistance des capteurs sont réalisés le matin pour les données de la nuit et le soir pour les données de la journée. Contrairement à la campagne précédente, il n'y a pas de changement de capteurs entre la journée et la nuit. Ce planning de mesure est tenu jusqu'à la fin de la campagne de mesure c'est-à-dire jusqu'à la fin de la troisième nuit.

## IV.5.3. Résultats obtenus

Dans cette partie, sont présentés les résultats obtenus pour la salle d'engraissement n°3 durant les journées et durant les nuits ainsi que les différentes observations sur ces résultats. La température et l'humidité relative sont enregistrées avec la sonde Testo.

#### > Résultats obtenus par les méthodes de référence :

Le graphique suivant représente l'évolution de la concentration en ammoniac dans la salle d'engraissement donnée par un des deux détecteurs électrochimiques ainsi que par les mesures de prélèvements actifs sur filtres.



Figure 3-51 : Concentrations en ammoniac mesurées par les détecteurs électrochimiques et par la méthode active de prélèvement sur filtres

Afin de commenter correctement ces résultats, nous devons tenir compte du fait que lors de fortes chaleurs en extérieur (ce qui était le cas lors de cette campagne), la température dans les salles augmente très rapidement. Pour pallier à ce problème, l'éleveur laisse la porte d'entrée de la salle ouverte et applique un brumisateur afin de « rafraichir » l'air entrant dans la salle. Les variations de la concentration en ammoniac observées correspondent donc à des périodes d'aération de la salle induites suite à l'ouverture de la porte d'entrée ou à l'activation du ventilateur.

Les concentrations données par la mesure de l'ammoniac par la méthode active sur filtres sont inférieures à celles données par les détecteurs. Probablement parce que le couloir est davantage aéré, les concentrations restent donc faibles. Cependant les tendances restent du même ordre de grandeur entre les détecteurs et les prélèvements sur filtres. Pour la suite du traitement des données, les réponses des capteurs PAni seront comparées uniquement aux détecteurs électrochimiques car ces deux dispositifs ont été placés au même endroit et donc exposés aux mêmes concentrations.

#### > Résultats obtenus par les capteurs PAni et les détecteurs électrochimiques :

Le graphique suivant met en évidence l'évolution de la concentration en ammoniac fournie par les deux capteurs PAni, les concentrations mesurées par les détecteurs électrochimiques ainsi que les variations d'humidité relative dans la salle d'engraissement étudiée :



Figure 3-52 : Evolution de la concentration en ammoniac mesurée par les capteurs PAni et les détecteurs électrochimiques

En première remarque, nous observons que les concentrations fournies par les deux détecteurs électrochimiques sont équivalentes (courbes vertes).

En seconde remarque, nous observons que les concentrations obtenues par les capteurs PAni sont assez fidèles à celles données par les détecteurs cependant les capteurs ont tendance à suivre également les variations d'humidité relative.

Les résultats obtenus lors de cette troisième campagne de mesure sont nettement meilleurs que ceux obtenus lors des deux premières campagnes. Le tableau suivant résume les caractéristiques des capteurs, leur étalonnage ainsi que leur mise en œuvre sur sites lors des trois campagnes en porcherie et nous informe du pourcentage de données validées restant après traitement des fichiers bruts. Les données validées sont considérées comme étant des valeurs de concentrations comprises entre 0 ppm et 100 ppm :

	1 <sup>ère</sup> campagne	2 <sup>nde</sup> campagne	3 <sup>ème</sup> campagne
Type et nature de la surface sensible	Cœur/écorce PBuA/PAni		
Proportion de PAni et dopant	10% dopée HCl		
Type de film et support	Films épais sur support époxy		Films fins sur peignes interdigités
Durée de l'exposition	Exposition courte	Exposition longue	Exposition longue
Durée de l'étalonnage	Etalonnage court Etalonnage long		Etalonnage court
Pourcentage de données validées	71%	62 %	93 %

Tableau 3-7 : Tableau comparatif des trois campagnes de mesure de l'ammoniac en porcherie

Lors de la première campagne de mesure, nous avons réalisé des expositions courtes des capteurs dans les salles de la porcherie. De nombreux problèmes ont été rencontrés. Les salles présentaient une humidité relative importante ce qui faussait la réponse des capteurs et saturait la surface sensible (condensation). Des temps de désorption des capteurs trop courts entre les différentes expositions ont entraîné une perte de sensibilité à l'ammoniac. Le dépôt de poussières sur la surface sensible a également été une source de déviation de la réponse du capteur. Ces différents problèmes ont conduit à un pourcentage de données validées de 71%. Afin d'améliorer cette valeur, nous avons choisi de protéger les capteurs par un boîtier équipé d'un ventilateur et de laisser le tout dans les salles pour suivre en continu l'évolution des teneurs en ammoniac. Par cette méthode, l'influence de l'humidité relative a été diminué cependant l'utilisation d'un ventilateur a amplifié le phénomène de dépôt des poussières. De nombreuses données ont du être écartées et le pourcentage de données validées a chuté à 62%. Pour la troisième campagne de mesure, nous avons choisi un support différent et des capteurs à surface sensible plus fine donc plus sensible à l'ammoniac d'après les résultats obtenus en laboratoire. Les valeurs de concentrations obtenues par les capteurs PAni suivent les mêmes évolutions que celles données par les détecteurs électrochimiques. Cependant, les variations d'humidité relative restent un facteur de déviation de la réponse des capteurs. Pour s'affranchir de ce problème, une des solutions envisageable serait d'utiliser une surface sensible à base de polyaniline de type fibres par exemple à la place des cœur/écorce. L'idée est de travailler avec un matériau moins sensible à l'humidité relative afin d'améliorer les résultats tout en gardant la sensibilité à l'ammoniac.

# V. Conclusions

Tous les capteurs étudiés dans ce chapitre ont montré une sensibilité à l'ammoniac. Leur résistance varie sous ammoniac par déprotonation des sites amines du polymère conducteur. L'amplification du signal de sortie du capteur de type cœur/écorce PBuA/PAni à surface sensible épaisse a permis de diminuer la plus petite teneur en ammoniac détectable de 10 à 1 ppm. D'autres surfaces sensible plus fines sur peignes interdigités de type cœur/écorce PBuA/PAni, cœur/écorce PVDF/PAni et fibres pures de PAni ont été testés sous ammoniac afin de déterminer la formulation la plus appropriée à la détection de faibles concentrations. Les résultats obtenus ont montré que les surfaces sensibles devaient être fines, poreuses et présenter une résistance initiale de l'ordre de celle des semi-conducteurs (supérieure à  $10 \text{ k}\Omega$ ) afin de détecter de teneurs en ammoniac de l'ordre de la centaine de ppb. Par cette méthode, le capteur de type cœur/écorce PVDF/PAni présente une limite de détection de 100 ppb.

L'étude des facteurs d'influence a montré que la température n'avait pas d'influence sur la réponse des capteurs dans une gamme allant de 10 à 30°C. Les capteurs sont sensibles à l'humidité cependant lorsqu'ils sont exposés longtemps à l'ammoniac cette influence diminue. Nous avons également montré que la vitesse du vent avait une influence sur la réponse des capteurs à l'ammoniac. D'après les résultats, plus le temps de séjour des molécules d'ammoniac à proximité du capteur est grand (faible vitesse du vent) et plus la sensibilité à l'ammoniac est importante. Si le capteur est enfermé dans une coque avec une membrane poreuse, la tendance s'inverse c'est-à-dire que l'augmentation de la vitesse du vent accroît la vitesse de transfert des molécules d'ammoniac au travers de la membrane et améliore la sensibilité au gaz. L'étude des interférents a montré une insensibilité au monoxyde de carbone, à l'ozone et au dioxyde d'azote à des concentrations de seuils d'alerte ou de VME. Par contre, le capteur est sensible au sulfure d'hydrogène avec une réponse à 5 ppm proche de celle à 50 ppm d'ammoniac. Cet interférent est un polluant à ne pas négliger dans le sens où il peut être présent en porcherie. Ainsi et afin de s'affranchir d'incertitudes supplémentaires, des mesures des teneurs en sulfure d'hydrogène devront être effectuées lors des prochaines campagnes en porcherie.

Le capteur de type cœur/écorce PBuA/PAni a été testé lors de trois campagnes de mesure en porcherie. Les deux premières campagnes ont été réalisées avec les capteurs à surface sensible épaisse sur support époxy tandis que la troisième campagne à été réalisée avec les capteurs à

#### Chapitre 3 : Détection de l'ammoniac

surface sensible fine sur peignes interdigités. Les résultats obtenus ont montré que les capteurs à surface sensible fine étaient plus sensibles aux variations de concentrations en ammoniac dans la porcherie et qu'un étalonnage sur de courtes périodes (3 min) était suffisant. L'intégration du capteur dans un boîtier équipé d'un ventilateur a permis de limiter la condensation de l'eau sur la surface sensible mais a amplifié le phénomène de dépôt des poussières. Une amélioration possible serait d'utiliser une membrane poreuse qui sera intégrée au boîtier et empêchera l'accumulation des poussières. Cependant, cette idée semble limitée par la perspective d'un colmatage rapide des pores de la membrane par les poussières. La perspective principale afin d'améliorer les détections de l'ammoniac sur site serait de travailler avec une surface sensible de capteur moins réactive aux variations d'humidité relative. Nous avons vu que de forts taux d'humidité relative ainsi que de nombreuses variations d'humidité relative perturbaient fortement la résistance électrique des capteurs. L'idée de travailler avec des fibres de polyaniline en préférence aux cœur/écorce est une option envisageable. Cependant des études sur le comportement des fibres sont nécessaires afin de s'assurer de la stabilité et de la sensibilité à l'ammoniac de ces dernières.

#### Bibliographie

- Yang L-Y. and Liau W-B., Environmental responses of polyaniline inverse opals: Application to gas sensing, Synthetic Metals 160 2010 609-614.
- [2] Neelgund G.M., Bliznyuk V.N., Pud A.A., Fatyeyeva K.Yu., Hrehorova E., Joyce M., Formation of nanostructured composites with environmentally-dependent electrical properties based on poly(vinylidene fluoride)-polyaniline core-shell latex system, Polymer 51 2010 2000-2006
- [3] Bouhadid M., Redon N., Plaisance H., Desbrières J., Reynaud S., Effect of humidity on ammonia gas sensitivity of intrinsically conducting composite films, Macromolecular Symposia 268 2008 9-13.
- [4] Bouhadid M., Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques, thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour novembre 2008.
- Jain S., Chakane S., Samui A.B., Krishnamurthy V.N., Bhoraskar S.V., Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites, Sensors and Actuators B 96 2003 124-129.
- [6] Taka T., Humidity dependency of electrical conductivity of doped polyaniline, Synthetic Metals 57 1993 5014-5019.
- [7] Kahol P.K., Dyakanov A.J., McCormick B.J., An electron-spin-resonance study of polymer interactions with moisture in polyaniline and its derivatives, Synthetic Metal 89 1997 17-28.
- [8] INRS, Fiche toxicologique n° 47 : *oxyde de carbone*, **édition 2009**.
- [9] AFSSET, Intoxication au monoxyde de carbone, janvier 2006.
- [10] INRS, Fiche toxicologique n° 133 : *Monoxyde d'azote, Peroxyde d'azote*, édition 2006.
- [11] INRS, Fiche toxicologique n° 43 : *Ozone*, édition 1997.
- [12] INRS, Fiche toxicologique n° 32 : *Sulfure d'hydrogène*, **édition 2009**.
- [13] INERIS, Fiche de données toxicologique et environnementales des substances chimiques :
  Sulfure d'hydrogène, édition 2009.
- [14] Xie D., Jiang Y., Pan W., Li D., Wu Z., Li Y., *Fabrication and characterization of polyanilinebased gas sensor by ultra-thin film technology*, Sensors and Actuators B 81 **2002** 158-164.

- [15] Yan X.B., Han Z.J., Yang Y., Tay B.K., NO2 gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization, Sensors and Actuators B 123 2007 107-113.
- [16] Nowaczyk J., Olszowy P., Cysewski P., Nowaczyk A., Czerwinski W., Ozonization of electronic conducting polymers, Part III : The action of ozone on poly[3-pentylthiophene] film, Polymer Degradation and Stability 93 2008 1275-1283.
- [17] Cataldo F., Ozone interaction with conjugated polymers I. Polyacetylene, Polymer
  Degradation and Stability 60 1998 223-231.
- [18] Cataldo F., On the action of ozone on polyaniline, Polymer Degradation and Stability 752002 93-98.
- [19] Degré A., Verhève D., Debouche D., *Emissions gazeuses en élevage porcin et modes de réduction : revue bibliographique*, Biotechnology, Agronomy, Society and Environment 5 (3) 2001 135-143.
- [20] INRS, Fiche MétroPol 013, *Ammoniac et sels d'ammonium*, mars 2008.

Le formaldéhyde est un irritant des yeux, du nez et de la gorge et est classé comme cancérogène certain chez l'homme depuis juin 2004. C'est un composé organique très volatil abondamment retrouvé dans les environnements intérieurs dont les sources principales sont les produits à bois compressé (contreplaqué, médium, ...) utilisés dans la construction et la décoration, les isolants à base d'urée-formol, les produits d'entretien, les produits d'hygiène corporelle et les cosmétiques mais également les sources de combustion englobant la fumée de tabac, les bougies, les cuisinières à gaz, les poêles à pétrole ... La toxicité de ce composé et sa forte présence dans les environnements intérieurs en font un composé prioritaire à mesurer.

Dans ce chapitre sont exposés les résultats de faisabilité de la mesure du formaldéhyde à l'aide des capteurs développés à base de composite de type cœur/écorce PBuA/PAni comme surface sensible. Les capteurs ont été testés en atmosphère contrôlée en concentration de formaldéhyde, température et humidité relative. Etant donné l'écart constaté entre les concentrations générées et mesurées pour le formaldéhyde, les concentrations d'exposition en formaldéhyde sont déduites des mesures obtenues par prélèvements actifs sur filtres imprégnés dont les résultats sont exposés dans le chapitre 2.

# I. Détection par voie directe

## *I.1. Principe de la détection par voie directe*

Dans le cadre de la détection par voie directe, le formaldéhyde réagit potentiellement avec la polyaniline par réaction d'oxydoréduction. Le pouvoir réducteur du formaldéhyde est utilisé pour réduire le sel d'éméraldine (film dopé et conducteur) selon la réaction suivante :



Equation 4-1 : Réaction de réduction du sel d'éméraldine

Nous avons testé les capteurs à base de cœur/écorce de type PBuA/PAni avec une surface sensible épaisse (60 µm) sur support époxy dont la mise en œuvre est détaillée dans le chapitre 2. Lors de la thèse de Bouhadid [1], différentes formulations présentant différents dopants (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et différents taux de polyaniline dans le composite (10, 15 et 20%) ont été réalisés. Le tableau suivant récapitule les formulations que nous avons utilisées pour la détection par voie directe du formaldéhyde :

		<u>Dopant</u>		
		HCI	$H_2SO_4$	H₃PO₄
.—1	10 %	×	×	×
PAn	15 %	×	×	×
%	20 %	×		×

Tableau 4-1 : Tableau récapitulatif des différents capteurs testés

Huit capteurs différents ont été exposés durant 15 minutes au formaldéhyde. Les essais sont réalisés à 25°C et 50% d'humidité relative.

## I.2. Résultats

Le graphique suivant représente un exemple de résultats obtenus pour le composite à 10% de PAni dopée HCl et exposé à 400 ppb de formaldéhyde durant 15 minutes.



Figure 4-1 : Evolution de la résistance du capteur à 10% de PAni dopée HCl sous 400 ppb de formaldéhyde

Sur ce graphique, nous observons une augmentation de la résistance du capteur lorsqu'il est exposé au formaldéhyde. La réponse est faible et est seulement de 8,86.10<sup>-2</sup> %. Après exposition au formaldéhyde, la valeur de la résistance du capteur dérive dans le temps sous air zéro et ne retourne pas à sa valeur de résistance initiale R<sub>0</sub>. De plus, ces résultats ne sont pas reproductibles que se soit pour un même capteur ou d'un capteur à l'autre. Les essais réalisés avec les autres composites présentant un taux de PAni de 10, 15 ou 20% et dopées par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> n'ont pas montré de résultats concluants. Dans certains cas, nous avons observé des sauts de la résistance électrique de la polyaniline lors de l'exposition au formaldéhyde. Après vérification par d'autres expériences, ces variations de résistance sous formaldéhyde correspondent en majorité à des variations d'humidité relative au sein de la chambre d'exposition causées par des modifications de débits en amont de la chambre d'exposition.

La réduction du sel d'éméraldine donne le sel de leuco éméraldine. La leuco éméraldine présente une mauvaise stabilité dans les conditions normales de température, d'humidité et de pression. La réduction du sel d'éméraldine peut induire une détérioration de la surface sensible et par conséquent une irréversibilité de la réponse du capteur (le retour à R<sub>0</sub> est alors impossible). En admettant que la surface sensible ne se détériore pas ou peu, il est peu probable qu'une variation de résistance puisse être détectée à des teneurs proches de la ppm sachant que les sels d'éméraldine sont tous les deux des états conducteurs de la polyaniline.

En résumé, nous n'avons pas observé de résultats montrant une détection du formaldéhyde par voie directe et ceci quel que soit le composite et quel que soit le dopant employé. L'objectif est alors de réaliser un dopage ou dédopage de la polyaniline par l'intermédiaire d'une réaction sélective faisant intervenir le formaldéhyde.

# II. Détection par voie indirecte

Comme la détection du formaldéhyde par voie directe donne des résultats peu convaincants, nous avons envisagé de détecter le formaldéhyde par voie indirecte. C'est-à-dire que le formaldéhyde réagit dans un premier temps avec un composé présent dans le film de polyaniline et dans un second temps, le (les) produit(s) de la réaction vont doper ou dédoper la polyaniline. Deux méthodes de détection par voie indirecte ont été testées. La première méthode met en jeu les enzymes FALDH et NAD<sup>+</sup> tandis que la seconde méthode utilise le fluoral-p.

## II.1. Utilisation des enzymes FALDH/NAD $^{+}$

#### II.1.1. Principe de la détection par la réaction enzymatique

La réaction enzymatique suivante est sélective au formaldéhyde et produit deux protons qui vont servir au dopage de la polyaniline.

$$CH_2O + NAD^+ + H_2O \xrightarrow{FALDH} HCOO^- + 2H^+ + NADH$$

#### Equation 4-2 : Réaction enzymatique entre NAD<sup>+</sup> et le formaldéhyde sous l'action de la FALDH



Equation 4-3 : Réaction de protonation de l'éméraldine base imprégnée par NAD<sup>+</sup> et FALDH

La polyaniline passerait donc d'un état isolant (éméraldine base) à un état conducteur (sel d'éméraldine) et une diminution de la résistance des films composites devrait alors être observée. Avant de réaliser les essais de détection, nous avons vérifié que cette réaction enzymatique fonctionne en milieu liquide.

#### II.1.2. Test de la réaction enzymatique en milieu liquide

Pour vérifier que la réaction se produit en milieu liquide (en solution aqueuse), nous avons suivi l'évolution de l'absorbance du produit de la réaction, la NADH, à 340 nm (UV) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. La concentration d'un composé étant directement proportionnelle à son absorbance, une augmentation de l'absorbance en fonction du temps nous indiquera qu'il y a formation de la NADH ainsi que de l'ion formiate et des deux protons.

Après avoir fait un blanc en absence de formaldéhyde, nous suivons l'évolution de l'absorbance en fonction du temps à partir de l'introduction du formaldéhyde dans la cuvette. La figure 4-2 présente ces résultats :



Figure 4-2 : Evolution de l'absorbance de NADH à 340 nm en fonction du temps

Nous observons une augmentation progressive de l'absorbance de la NADH en fonction du temps. La réaction enzymatique se produit donc bien dans le sens de formation de la NADH et des deux protons en solution aqueuse.

## II.1.3. Rôle et influence de la solution tampon

Le protocole utilisé recommande l'emploi d'une solution tampon de phosphate de potassium à pH = 7,5 [2]. En effet, la réaction enzymatique précédente forme des protons qui vont modifier le pH, la solution tampon permet de stabiliser le pH et de ne pas dégrader les enzymes. Cette solution tampon peut être une contrainte dans l'optique d'utiliser la réaction enzymatique pour la détection du formaldéhyde via le capteur. En effet, les protons formés risquent d'être neutralisés par la solution tampon avant de pouvoir doper la polyaniline. Toutefois, nous avons étudié l'influence du pH sur la réaction enzymatique. Pour cela, deux solutions tampons ont été réalisées : une solution tampon de phosphate de potassium et une solution tampon ammoniac. Le schéma suivant représente l'échelle des pKa pour les deux tampons ainsi que les pH testés :



Figure 4-3 : Echelles des pKa pour le tampon phosphate et pour le tampon ammoniac

L'évolution de l'absorbance de la NADH dans les mélanges aqueux contenant différentes solutions tampons a été suivie. La figure 4-4 montre les résultats obtenus pour les 5 solutions tampons testées :



Figure 4-4 : Evolution de l'absorbance en fonction du temps pour différentes solutions tampons et différentes valeurs de pH

Nous remarquons que la réaction la plus rapide est celle utilisant une solution tampon de phosphate de potassium à pH = 9,5. En revanche, la réaction ne se produit pas avec une solution tampon ammoniac à pH = 7,5. Des essais ont été réalisés sans solution tampon (le pH de la solution est alors de 7) et avec une solution tampon d'un mélange de citrate/acide chlorhydrique de pH = 2. Dans les deux cas, aucun changement de l'absorbance n'a été observé ce qui signifie que la réaction n'a pas eu lieu. Pour que la réaction enzymatique se produise, il est nécessaire que le milieu soit basique et plutôt à un pH proche du pKa du coupe acide/base employé. Malgré la contrainte d'utiliser une solution tampon, quelques essais ont été réalisés avec les capteurs afin de vérifier si la polyaniline ne peut pas se substituer à la solution tampon et neutraliser les protons.

#### II.1.4. Résultats de détections à l'aide des capteurs

Les capteurs utilisés sont ceux présentant une surface sensible épaisse (60 µm) sur support époxy. Le tableau suivant récapitule les différentes formulations qui ont été testées :

			<u>Dopant</u>	
		HCI	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Dédopé
•—1	10 %	×		×
PAn	15 %	×	×	
%	20 %	×	×	

Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif des différents capteurs testés

Nous avons cinq capteurs qui ont été préalablement imprégnés de la solution d'enzymes avant d'être exposés au formaldéhyde et un capteur qui a été dédopé par trempage dans une solution de soude avant d'être imprégné de la solution d'enzymes et exposé au formaldéhyde.

Les essais de détection ont été réalisés à 25°C et à soit 50% soit 0 % d'humidité relative. Parmi tous les capteurs testés, nous avons observé une chute de la résistance électrique de la polyaniline sous formaldéhyde uniquement pour le composite à 15% de polyaniline dopée par HCl et sous air sec (humidité relative nulle). Ce capteur avait été imprégné de la solution d'enzymes puis asséché durant 10 jours dans la chambre d'exposition. La figure 4-5 représente l'évolution de la résistance de ce capteur exposé durant 15 minutes à 1 ppm de formaldéhyde :



Figure 4-5 : Variation de la résistance du capteur à 15% de PAni dopée HCl et exposé à 1 ppm de formaldéhyde (0% HR)

Une diminution de la résistance est observée durant les 5 premières minutes de l'exposition au formaldéhyde. Cette diminution de résistance est due au formaldéhyde et non à l'humidité car son taux est resté stable dans la chambre d'exposition. Au bout de 10 jours, nous supposons que l'activité enzymatique est quasiment voire totalement nulle. Cette diminution est difficile à interpréter étant donné qu'elle n'est pas continue sur la durée d'exposition au formaldéhyde. Nous pouvons cependant supposer que le formaldéhyde a réagi directement avec la polyaniline en recréant des chemins conducteurs. Ce résultat est intéressant, cependant il n'a pas pu être ré-observé lors des essais suivants.

Outre le résultat précédent, nous n'avons pas observé de résultats satisfaisants pour conclure quant à une détection du formaldéhyde par les capteurs et la réaction enzymatique et ceci quel que soit le composite et quel que soit le taux de dopage (et le dopant). Nous avions montré que la réaction se produisait en milieu liquide cependant la présence d'un tampon pH basique dans la solution utilisée pour l'imprégnation de la surface sensible des capteurs est un obstacle à la protonation de la polyaniline. Le tampon pH consomme les protons formés par la réaction. C'est pourquoi aucune diminution de la résistance des capteurs n'est observée sur les films imprégnés d'enzymes.

#### II.2. Utilisation du fluoral-p

La seconde méthode mise en œuvre pour la détection du formaldéhyde par voie indirecte consiste à utiliser le fluoral-p. Le fluoral-p est intégré à la solution de polyaniline juste avant la formation du film fin conducteur sur peignes interdigités.

#### II.2.1. Morphologie de la surface sensible

Des images de MEB ont été réalisées sur des films fins de composite à base de cœur/écorce PBuA/PAni sans et avec fluoral-p incorporé dans la matrice. La figure 4-6 montre la surface sensible d'un capteur PBuA/PAni sans fluoral-p (figure 4-6(a)) et la surface sensible d'un capteur PBuA/PAni avec fluoral-p (figure 4-6(b)).



Figure 4-6 : Images de MEB de films de polyaniline (a) Sans fluoral-p. Structure sous forme de cœur/écorce (b) Avec fluoral-p. Structure sous forme de cristaux en baguettes

Sur la figure 4-6(a), le film est homogène et la structure en cœur/écorce est parfaitement reconnaissable. Sur la figure 4-6(b), la structure en cœur/écorce n'est plus observée. Elle est remplacée par une répartition homogène de cristaux de fluoral-p dont la longueur varie de quelques centaines de nm à plusieurs dizaines de µm. Les cœur/écorce se sont agglomérés sur les cristaux de fluoral-p comme le montrent les images de la figure 4-7 :



Figure 4-7 : Images de MEB de films de polyaniline avec le fluoral-p

Les cristaux de fluoral-p ont également été caractérisés par le MEB. Des cristaux pouvant mesurer jusqu'à 150 µm ont été observés comme le montre la figure 4-8 :



Figure 4-8 : Image de MEB de cristaux de fluoral-p

Ces images montrent que la polyaniline est compatible avec le fluoral-p car cette dernière a tendance à s'agréger sur les cristaux de fluoral-p et n'est pas dégradée. Par contre, la polyaniline recouvre quasiment totalement le fluoral-p. Le potentiel de détection du formaldéhyde risque donc d'être altéré.

## II.2.2. Principe de la détection par la réaction avec le fluoral-p

#### > Réaction entre le formaldéhyde et le fluoral-p

Le principe de la détection du formaldéhyde par le fluoral-p se déroule en deux étapes. La première est basée sur la réaction de Hantzsch où le formaldéhyde réagit avec le fluoral-p pour former le 3,5-diacetyl-1,4-dihydro-2,6-lutidine (DDL) et de l'ammoniac.



Equation 4-4 : Réaction chimique entre le formaldéhyde et le fluoral-p

De nombreux auteurs emploient cette réaction pour détecter le formaldéhyde *via* la mesure de la fluorescence de la DDL à la longueur d'onde de 410 nm [3]. Dans ce travail, nous nous

sommes focalisés sur la production d'ammoniac qui, comme mentionné dans le chapitre précédent, dédope la polyaniline par transfert de protons et tend à faire augmenter la résistance du matériau sensible.

#### > Vérification de la réaction en milieu liquide et vitesse de réaction

Avant de réaliser les essais de détection, des mesures de variation de l'absorbance de la DDL à la longueur d'onde de 410 nm ont été réalisées afin de vérifier l'efficacité de la réaction. La figure 4-9 montre l'évolution de l'absorbance de la DDL en fonction du temps pour quatre solutions de concentrations différentes en fluoral-p et en présence de la même concentration en formaldéhyde :



Figure 4-9 : Evolution de l'absorbance de la DDL en fonction du temps pour 1,3 g.L<sup>-1</sup> de formaldéhyde et (a) 2,0 g.L<sup>-1</sup> de fluoral-p synthétisé, (b) 57,5 g.L<sup>-1</sup> de fluoral-p commercial (c) 12,3 g.L<sup>-1</sup> de fluoral-p commercial et (d) 6,2 g.L<sup>-1</sup> de fluoral-p commercial

Une augmentation de l'absorbance est observée en fonction du temps pour les quatre solutions testées. La coloration jaune de la solution dans la cuve d'analyse permet également de confirmer que la réaction se déplace dans le sens de la formation de la DDL. La réaction a une cinétique assez lente pour les quatre conditions testées. La réaction la plus rapide a été obtenue avec la solution de fluoral-p synthétisée. Cet écart serait dû à des différences de pH. La solution synthétisée a un pH de 6,3 tandis que les solutions commerciales ont des pH de 8,6. Nash (1953) a montré que le rendement de la réaction était de 100% pour une solution avec un pH autour de 6. Ce rendement tombe à 87% pour un pH de 8 [4]. En tenant compte du fait que le rendement de la réaction est un paramètre important en vue de l'application aux capteurs chimiques et afin d'optimiser la détection du formaldéhyde, nous avons choisi de travailler avec des solutions de fluoral-p synthétisées au laboratoire.

#### > Production d'ammoniac

Dans ce travail, la stratégie consiste à mesurer des concentrations en formaldéhyde *via* la détection de l'ammoniac libéré lors de la réaction avec le fluoral-p. Comme le montre l'éEquation 4-4 précédente, la quantité d'ammoniac et de DDL produite correspond à la quantité de formaldéhyde consommée. Dans une approche préliminaire, la production d'ammoniac est évaluée par la quantification de l'ammonium par chromatographie ionique en phase aqueuse après réaction. Etant donné que la synthèse du fluoral-p implique l'utilisation d'un excès d'acétate d'ammonium, les tests ont été réalisés avec une solution de fluoral-p commerciale à 1,01.10<sup>-6</sup> mol. Le formaldéhyde a été ajouté en excès. Ces quantités impliquent une réaction limitée par le fluoral-p. Toujours en accord avec l'equation 4-4, deux moles de fluoral-p sont nécessaires pour former une mole d'ions ammonium. Si la réaction était totale, la quantité maximale d'ion ammonium produite serait de 5,05.10<sup>-7</sup> mol. Par les expériences en chromatographie ionique, une quantité de 4,86.10<sup>-7</sup> mol a été estimée ce qui correspond à un rendement de 96%, 5h après le mélange. Ces essais ont démontré que la réaction entre le formaldéhyde et le fluoral-p produit de l'ammoniac avec un rendement proche de 100%.

#### Réaction entre l'ammoniac et la PAni

La seconde étape de la détection implique la réaction entre l'ammoniac et la polyaniline comme rappelée par l'équation chimique suivante :





L'ammoniac réagit avec la polyaniline par transfert réversible de protons du polymère au gaz impliquant une augmentation de la résistance électrique de la polyaniline. Dans un premier temps, cette seconde réaction a été testée en exposant un capteur de type PBuA/PAni avec du fluoral-p à l'ammoniac afin de s'assurer que la présence de fluoral-p dans la matrice composite à base de polyaniline n'altère pas la sensibilité du capteur à l'ammoniac. Les mesures ont été réalisées sous concentrations d'ammoniac variant de 4,8 à 16,7 ppm à 25°C et 50% d'humidité relative. Les résultats obtenus sont les suivants :



Figure 4-10 : Réponses du capteur de type PBuA/PAni avec fluoral-p à différentes concentrations en ammoniac (de 4,8 à 16,7 ppm)

La droite d'étalonnage obtenue à partir du calcul des réponses du capteur est présentée à la figure 4-11 :



Figure 4-11 : Droite d'étalonnage du capteur de type PBuA/PAni avec fluoral-p pour la mesure de l'ammoniac

La sensibilité, le temps de réponse et la limite de détection sont évalués pour ce capteur et comparés aux performances obtenues pour les capteurs à surface sensible fine exposés à l'ammoniac et étudiés dans le chapitre précédent. Les résultats sont présentés dans le tableau 4-3 :

	Sensibilité	Temps de réponse	Limite de détection
	(%.ppm⁻¹)	(défini à 4,8 ppm)	(ppb)
Capteur PBuA/PAni 6 μm	4,89.10 <sup>-2</sup>	120 s	≤ 500
Capteur PBuA/PAni + fluoral-p 10 μm	15,55.10 <sup>-2</sup>	102 s	470
Capteur PBuA/PAni 1 μm	10,32	27 s	≤ 250

Tableau 4-3 : Sensibilité, temps de réponse et limite de détection évalués pour les capteurs PBuA/PAni avec fluoral-p et PBuA/PAni (sans fluoral-p) sur peignes interdigités exposés à l'ammoniac

Les performances évaluées pour le capteur à base de polyaniline et de fluoral-p sont proches de celles obtenues pour les capteurs de type cœur/écorce à base de polyaniline sans fluoral-p. Ces résultats indiquent que l'intégration du fluoral-p dans la matrice polymère n'interfère pas sur la détection de l'ammoniac et donc que la détection du formaldéhyde via la réaction avec le fluoral-p et la production d'ammoniac est envisageable.

## II.2.3. Détection du formaldéhyde

Les capteurs ont été testés en atmosphère contrôlée en concentration de formaldéhyde, température et humidité relative. Le débit total d'air (débit de dilution) est fixé à 1 L.min<sup>-1</sup>. L'ajout de formaldéhyde se fait par ouverture de débits variant de 50 à 200 ml.min<sup>-1</sup> ce qui permet de faire varier les concentrations en formaldéhyde de 7,1 à 24,9 ppm. Cependant, l'ajout d'une voie supplémentaire en gaz provoque des variations d'humidité relative dans la chambre d'exposition de 2,3 L (de 8%). En utilisant la chambre d'exposition de 30 L, nous minimisons considérablement ces modifications de l'humidité relative (qui ne sont plus que de 3%). Le temps de renouvellement de l'air est par contre plus long (30 minutes). Les capteurs ont été exposés au formaldéhyde durant 45 minutes à 25°C et 50% d'humidité relative. Deux types de capteurs ont été testés :

- Un capteur avec une surface sensible à base de polyaniline et de fluoral-p (PBuA/PAni + fluoral-p)
- Un capteur avec une surface sensible à base de polyaniline sans fluoral-p (PBuA/PAni)

Le capteur PBuA/PAni + fluoral-p a été exposé sous air non pollué en formaldéhyde puis sous air pollué en formaldéhyde afin de démontrer si sa réponse est bien due au formaldéhyde. Ensuite le capteur PBuA/PAni (sans fluoral-p) a été exposé sous air pollué en formaldéhyde afin de démontrer si sa réponse est bien induite par l'action du fluoral-p. Les résultats sont présentés sur la figure 4-12 :



Figure 4-12 : Variations de la résistance des capteurs PBuA/PAni + fluoral-p et PBuA/PAni (sans fluoral-p) exposés sous air pollué en formaldéhyde (24,9 ppm) et du capteur PBuA/PAni + fluoral-p sous air non pollué dans la chambre d'exposition de 30 L

Sur ce graphique, nous observons un important saut de la résistance du capteur PBuA/PAni + fluoral-p exposé au formaldéhyde (courbe rouge). Le même capteur exposé sous air non pollué en formaldéhyde montre une variation de résistance beaucoup plus faible (courbe verte). Ce petit saut est associé à une faible variation de l'humidité relative dans la chambre d'exposition (de 8% environ). En comparant ces deux réponses, nous pouvons affirmer que le capteur répond bien au formaldéhyde.

Le second capteur à base de polyaniline sans fluoral-p (capteur PBuA/PAni) montre également une faible variation de résistance électrique sous formaldéhyde (courbe bleue). En comparant cette réponse à celle du capteur à base de polyaniline avec fluoral-p sous formaldéhyde (courbe rouge), nous pouvons affirmer que c'est bien la présence de fluoral-p qui réagit avec le formaldéhyde et produit de l'ammoniac qui est utilisé pour dédoper la polyaniline.

Ces essais ont permis de valider dans un premier temps la faisabilité de la détection du formaldéhyde via le fluoral-p par des capteurs à base de polyaniline. Afin de compléter ces résultats, le capteur PBuA/PAni + fluoral-p a été exposé à cinq niveaux différents de concentration en formaldéhyde. La figure 4-13 présente les résultats obtenus de ces expositions :



Figure 4-13 : Variations de la résistance du capteur PBuA/PAni + fluoral-p exposé à différentes concentrations en formaldéhyde (de 10,5 à 22,3 ppm) dans la chambre d'exposition de 30 L

Ce graphique montre que les variations de la résistance électrique du capteur augmentent de façon proportionnelle avec la concentration en formaldéhyde présente dans la chambre d'exposition.

#### II.2.4. Performances du capteur

Les résultats précédents ont montré que le capteur PBuA/PAni + fluoral-p était en mesure de détecter le formaldéhyde et que la réponse mesurée augmentait avec la teneur en formaldéhyde. Cependant les temps de détection sont trop longs en raison du temps de renouvellement de l'air de la chambre d'exposition de 30 L qui est trop long (30 min), le capteur a tendance à saturer (épuisement du fluoral-p) et le retour à la valeur de la résistance initiale R<sub>0</sub> est difficile. Pour pallier à cette difficulté, nous avons choisi d'utiliser une chambre d'exposition plus petite. Dans la petite chambre d'exposition (2,3 L), l'humidité relative varie lors de l'ouverture du débit de formaldéhyde. Afin de reproduire les variations d'humidité relative lorsque les capteurs sont exposés au formaldéhyde, nous avons choisi de remplacer le flux d'air avec le formaldéhyde par un flux d'air sans formaldéhyde de même débit. Le protocole utilisé pour éliminer l'influence de l'humidité relative est le suivant :

- Ie capteur PBuA/PAni + fluoral-p est exposé à un flux d'air non pollué en formaldéhyde afin d'obtenir la réponse due à la variation de l'humidité relative.
- ② le capteur PBuA/PAni + fluoral-p est exposé à un flux d'air pollué en formaldéhyde (de même débit) afin d'obtenir la réponse combinée au formaldéhyde et à l'humidité
  Dans les deux cas, les variations d'humidité relative sont identiques.

La figure 4-14 présente la réponse du capteur PBuA/PAni + fluoral-p exposé 15 minutes à un débit constant de 200 ml.min<sup>-1</sup> d'air non pollué en formaldéhyde (courbe en pointillé) ainsi que la réponse du même capteur exposé 15 minutes à un débit constant de 200 ml.min<sup>-1</sup> (24,9 ppm) d'air pollué en formaldéhyde (courbe pleine).



Figure 4-14 : Variations de la résistance du capteur PBuA/PAni + fluoral-p sous 200 ml.min<sup>-1</sup> d'air pollué en formaldéhyde (courbe pleine) et sous 200 ml.min<sup>-1</sup> d'air non pollué en formaldéhyde (courbe en pointillé) dans la chambre d'exposition de 2,3 L

La soustraction des deux réponses (la réponse sous air pollué en formaldéhyde moins la réponse sous air non pollué en formaldéhyde) permet d'obtenir la réponse du capteur uniquement pour le formaldéhyde. La figure 4-15 présente le graphique obtenu.



Figure 4-15 : Variations de la résistance du capteur PBuA/PAni + fluoral-p après soustraction des variations de la résistance du capteur sous air non pollué en formaldéhyde dans la chambre d'exposition de 2,3 L

Sur ce graphique, cinq zones nommées de A à E apparaissent :

**Zone A, de 0 à 5 min :** les flux d'air avec et sans formaldéhyde sont coupés. Le capteur est exposé uniquement à un flux constant d'air purifié (flux de dilution dont le débit est de 1 L.min<sup>-1</sup>). L'humidité relative est constante et est proche de 50%. La résistance du capteur est stable  $(R/R_0 = 1)$ .

**Zone B, de 5 à 7 min :** la réponse du capteur diminue. La cinétique de la réaction entre le matériau sensible du capteur et l'eau est plus grande que la cinétique de la réaction entre le matériau sensible du capteur et le formaldéhyde. La réaction entre le formaldéhyde et le fluoral-p n'est pas le phénomène dominant à cause de la lenteur de la diffusion du formaldéhyde à l'intérieur du matériau et du temps de renouvellement de l'air dans la chambre d'exposition (138 s).

**Zone C, de 7 à 20 min :** la réponse du capteur augmente. La cinétique de la réaction entre le fluoral-p et le formaldéhyde est plus grande que la cinétique de la réaction entre le matériau sensible et l'eau. Cette augmentation de résistance du capteur est le résultat de la réaction entre

l'ammoniac, produit par la réaction entre le formaldéhyde et le fluoral-p, et la polyaniline. La réponse du capteur est calculée uniquement dans cette zone à partir de l'equation 2-23 donnée au chapitre 2.

**Zone D, de 20 à 21 min :** nous observons un saut de la résistance du capteur. Une augmentation de l'humidité relative est produite suite à la fermeture de la voie de formaldéhyde, la réaction entre l'eau et le matériau sensible du capteur devient la réaction dominante.

**Zone E, de 21 à 35 min :** lorsque l'humidité relative se stabilise, la résistance du capteur commence à diminuer ce qui correspond à la désorption de l'ammoniac. Dans cette dernière zone, nous pouvons clairement identifier la réversibilité de la réaction entre l'ammoniac et la polyaniline par la diminution de la résistance du capteur sous air zéro.

Pour compléter, le capteur PBuA/PAni + fluoral-p est exposé à sept niveaux de concentration en formaldéhyde variant de 7,1 à 24,9 ppm durant 15 minutes par exposition dans la chambre d'exposition de 2,3 litres. La méthode permettant de s'affranchir de la réponse aux variations d'humidité relative est appliquée pour les 7 niveaux de concentration en formaldéhyde. Le graphique de la figure 4-16 présente les résultats obtenus :



Figure 4-16 : Variations de la résistance du capteur PBuA/PAni + fluoral-p exposé à sept niveaux de concentration en formaldéhyde dans la chambre d'exposition de 2,3 L

La courbe d'étalonnage résultante est la suivante :



Figure 4-17 : Droite d'étalonnage du capteur PBuA/PAni + fluoral-p sous formaldéhyde dans la chambre d'exposition de 2,3 L

Les performances du capteur PBuA/PAni + fluoral-p à l'ammoniac ainsi qu'au formaldéhyde sont évaluées et résumées dans le tableau 4-4 suivant :

Polluant	Sensibilité	Temps de réponse	Limite de détection
Formaldéhyde	2,67.10 <sup>-3</sup> %.ppm <sup>-1</sup>	42 s (à 7,1 ppm)	6,4 ppm
Ammoniac	1,56.10 <sup>-1</sup> %.ppm <sup>-1</sup>	102 s (à 4,8 ppm)	0,47 ppm

Tableau 4-4 : Performances du capteur PBuA/PAni + fluoral-p évaluées au formaldéhyde et à l'ammoniac

La sensibilité du capteur est logiquement plus importante sous ammoniac (générée directement) que sous formaldéhyde. Ce phénomène peut être expliqué par la réaction lente entre le formaldéhyde et le fluoral-p produisant alors l'ammoniac plus lentement que s'il était mis directement en contact avec la polyaniline. La structure du film peut également influer sur la sensibilité du capteur. La polyaniline s'agglomère sur les cristaux de fluoral-p, ce qui tend à rendre le fluoral-p moins accessible pour le formaldéhyde et réduit significativement la sensibilité du capteur.

La présente étude montre la faisabilité de la détection du formaldéhyde par un capteur à base de polyaniline et de fluoral-p. Ce capteur possède une sensibilité de 2,67.10<sup>-3</sup> %.ppm<sup>-1</sup> et une limite de détection de 6,4 ppm. Il est possible d'améliorer les performances du capteur. La synthèse de la polyaniline peut être modifiée de manière à obtenir des fibres de préférence aux cœur/écorce. Avec les fibres, nous espérons obtenir un film plus structuré où la polyaniline ne s'agglomère pas sur le fluoral-p. Nous pouvons également augmenter la proportion de fluoral-p à l'intérieur du film de polyaniline afin d'améliorer la sensibilité du capteur au formaldéhyde.

# **III.** Conclusions

Différents tests ont été réalisés sur les capteurs à base de polyaniline pour la détection du formaldéhyde. Les capteurs de type cœur/écorce PBuA/PAni seuls n'ont pas montré de résultats intéressants sous formaldéhyde que ce soit par voie directe ou indirecte via l'imprégnation de la surface sensible par les enzymes.

Les capteurs de type cœur/écorce PBuA/PAni + fluoral-p possédant une surface sensible fine sur peignes interdigités se sont montrés plus prometteurs. En effet, les différents essais réalisés ont montré que les capteurs répondaient au formaldéhyde par l'intermédiaire de la détection de l'ammoniac produit par la réaction entre le formaldéhyde et le fluoral-p. Différentes voies sont envisagées afin d'améliorer la sensibilité mais également la limite de détection de ce type de capteurs. Des essais porteront sur le développement de nouvelles phases sensibles à base de fibres de polyaniline afin de structurer la couche active et permettre, au formaldéhyde, un accès plus facile au fluoral-p. Des essais complémentaires seront également envisagés avec des proportions en fluoral-p plus importantes dans le film afin d'accélérer la vitesse de la réaction et ainsi obtenir une amélioration de la limite de détection.
#### Bibliographie

- [1] Bouhadid M., Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques, thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour novembre 2008.
- [2] Ando M., Yoshimoto T., Ogushi S., Rikitake K., Shibata S., and Tsuru D., Formaldehyde Dehydrogenase from Pseudomonas putida: Purification and Some Properties, Journal of Biochemistry 85 1979 1165-1172.
- [3] Paolacci H., Dagnelie R., Porterat D., Puizzi F., Lepetit F. and Tran-Thi T.-H., *A ppb formaldehyde gas sensor for fast indoor air quality measurements*, Sensors and Transducers 82 **2007** 1423-1430.
- [4] Nash T., *The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction*, Biochemical Journal 55 **1953** 416-421.

## Conclusion générale et perspectives

Les précédents travaux de thèse de Bouhadid ont permis d'élaborer un capteur chimique d'ammoniac dont la surface sensible, synthétisée de manière propre pour l'environnement, se compose principalement d'un polymère conducteur intrinsèque : la polyaniline. La résistance électrique de la surface sensible qui est de type cœur/écorce PBuA/PAni varie proportionnellement avec la concentration en gaz. Les résultats de Bouhadid ont montré que ce capteur avait une réponse réversible et reproductible avec une durée de vie supérieure à 3 ans et une teneur minimale détectable en ammoniac de 10 ppm. Suite à ces résultats, l'objectif de mes travaux de thèse était double. Dans un premier temps, nous avons évalué et amélioré les performances du capteur d'ammoniac et, dans un second temps, nous avons travaillé sur le développement d'un capteur de formaldéhyde dont la surface sensible, à l'origine identique à celle du capteur d'ammoniac, a été modifié pour permettre la détection du formaldéhyde.

Pour le premier objectif, différents paramètres d'influence tels que la température, l'humidité relative, la vitesse du vent ainsi que les gaz interférents ont été évalués pour le capteur d'ammoniac. Lors de la thèse de Bouhadid, il avait été conclu que la température influence peu la réponse du capteur dans une gamme allant de 10 à 30°C que ce soit avec ou sans ammoniac. L'humidité relative est un paramètre influent, la résistance du capteur évolue en « cuvette » avec un minimum atteint autour des 50 % d'humidité relative avec ou sans ammoniac. Il a été observé également que cette influence diminuait lorsque les temps d'intégration de la réponse étaient plus importants (> 10 minutes).

L'influence de la vitesse du vent a également été évaluée à l'aide d'une membrane semi-perméable permettant de protéger le capteur a été testée. Suite à ces travaux, nous avons démontré que sans membrane les processus limitant sont le transfert gaz-solide (soit l'adsorption) et la diffusion de l'ammoniac dans le matériau. Lorsque la vitesse du vent augmente c'est-à-dire lorsque le temps de séjour des molécules d'ammoniac à proximité du capteur diminue, l'adsorption et la diffusion sont de plus en plus limitées. Avec membrane, le processus limitant est la diffusion dans la phase gazeuse c'est-à-dire la diffusion de l'ammoniac au travers des pores de la membrane et dans la coque. La membrane permet de créer une zone de diffusion sans mouvement d'air à l'intérieure de la coque ce qui atténue les perturbations au contact de la surface sensible. Sans membrane, la vitesse du vent a une influence sur la détection de l'ammoniac. Cependant, il faut veiller à ne pas obstruer les pores de la membrane lors de l'utilisation en porcherie (à cause de l'accumulation des poussières). Ainsi, l'utilisation d'une membrane se fait au cas par cas selon les besoins de la détection.

L'étude des gaz interférents a été réalisée en utilisant différents interférents que nous retrouvons aussi bien en industrie, en porcherie ou émis par la pollution automobile. Parmi ces interférents : le monoxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, l'ozone qui est un gaz très réactif et parfois présent en quantité importante dans la basse atmosphère et enfin le dioxyde d'azote ont été testés. Cette étude a permis de montrer une insensibilité du capteur jusqu'à 50 ppm de monoxyde de carbone (VLE) et jusqu'à 0,3 ppm de dioxyde d'azote (seuil d'alerte). L'influence de l'ozone a été considérée comme négligeable étant donné que la concentration testée était trois fois supérieure à celle habituellement rencontrée en air ambiant. A contrario, le capteur a montré une sensibilité au sulfure d'hydrogène proche de celle obtenue en ammoniac. Le sulfure d'hydrogène produit, lors de sa réaction avec l'humidité ambiante, l'ion sulfhydryl responsable du dédopage du polymère conducteur. La polyaniline est sensible aux gaz acido-basiques et le sulfure d'hydrogène, qui est un gaz acide, représente donc un interférent dont il faut tenir compte en fonction du lieu de mesure.

Dans le cadre de l'amélioration des performances du capteur, nous avons travaillé sur la diminution des seuils de détection. Cet objectif a été atteint car la limite de détection a été divisée d'un facteur 10 par simple montage électronique d'amplification du signal de sortie associé au capteur puis, par la suite, la limite de détection a de nouveau été divisée d'un facteur 10 par la réalisation de couches minces de polyaniline sur des supports de type peignes interdigités (LD = 100 ppb). Suite à ce travail nous avons conclu sur la nécessité d'obtenir des films minces, poreux et dont la résistance initiale se situe dans le domaine de valeur des semi-conducteurs pour améliorer la sensibilité des capteurs.

La robustesse de ces capteurs a été évaluée lors de trois campagnes terrains en porcherie. Lors de ces trois campagnes, nous avons fait varier trois paramètres caractéristiques de fonctionnement des capteurs afin de déterminer la méthode la plus efficace pour la détection de l'ammoniac sur site. Les trois paramètres étaient les suivants :

- L'utilisation ou non d'un boitier de protection équipé d'un ventilateur.
- La durée d'exposition des capteurs en porcherie.

• Le type de capteur et le support (capteur à surface sensible fine sur peignes interdigités ou à surface sensible épaisse sur support époxy).

Le boitier équipé d'un ventilateur a été utilisé afin d'éviter la condensation de l'eau à la surface des capteurs, cependant son utilisation a été proscrite car le dépôt des poussières est amplifié et la sensibilité des capteurs s'en trouve diminuée.

L'exposition des capteurs en continu dans les salles de porcherie permet de suivre les variations de la teneur en ammoniac sur toute la durée de la campagne. De plus, cette méthode évite à l'expérimentateur de « perturber » l'environnement des capteurs par des passages répétés dans les salles et par le transport des capteurs en extérieur (lors de la phase de désorption de l'ammoniac).

Au terme des trois campagnes, il a été conclu que l'utilisation de capteurs présentant une surface sensible fine sur peignes interdigités et exposés en continu dans la porcherie fournissaient les meilleurs résultats avec 93% de données validées. Cependant, les forts taux d'humidité restent un réel problème dont nous devons nous affranchir. Une des solutions envisagées pour améliorer les résultats serait d'utiliser une surface sensible moins réactive à l'humidité. Des essais sur des fibres de polyaniline utilisées à la place des cœur/écorce pourraient corriger ce problème dans un premier temps.

Pour le second objectif, nous devions mettre au point un capteur à base de polyaniline permettant de détecter sélectivement le formaldéhyde. Trois capteurs dont la surface sensible est de type cœur/écorce PBuA/PAni ont été testés :

 un capteur à surface sensible épaisse a été exposé directement au formaldéhyde. Les essais réalisés n'ont pas été concluants en raison de la faible sensibilité de la polyaniline au formaldéhyde

• un capteur dont la surface sensible épaisse a été imprégnée du mélange d'enzymes FALDH/NAD<sup>+</sup> a été une idée exploitée. Malgré la réaction sélective, la nécessité d'utiliser une solution tampon afin de conserver l'activité enzymatique a été un frein pour le développement de tels capteurs. La solution tampon neutralise les protons produits entre le formaldéhyde et les enzymes et empêche le dopage de la polyaniline. Ceci explique sans doute qu'aucune diminution de la résistance des capteurs n'a été observée sur les films imprégnés d'enzymes exposés au formaldéhyde

#### Conclusion générale et perspectives

un capteur présentant une surface sensible à base de polyaniline et de fluoral-p a montré 0 des résultats plus prometteurs. Les différents essais de détection réalisés ont dévoilé des réponses au formaldéhyde par l'intermédiaire de la détection de l'ammoniac produit par la réaction entre le formaldéhyde et le fluoral-p. Ces travaux, menés depuis la fin de l'année 2010, ont fait l'objet d'une publication acceptée en aout 2011 par IEEE Sensors Journal. Pour la suite, différentes voies peuvent être envisagées afin d'améliorer la sensibilité mais également la limite de détection de ce type de capteurs (actuellement à 6,4 ppm). Des essais pourront porter sur le développement de nouvelles phases sensibles à base de fibres de polyaniline. L'utilisation des fibres de polyaniline en préférence aux cœur/écorce permettra de structurer sans doute la couche active et d'éviter une agglomération des cœur/écorce sur le fluoral-p. De ce fait, l'accès du formaldéhyde au fluoral-p sera plus aisé. Dans l'optique d'améliorer la sensibilité des capteurs, des essais complémentaires pourront également être envisagés avec des proportions en fluoral-p beaucoup plus importantes dans la surface sensible. Par ailleurs, lors de l'évaporation du solvant (eau) au four à 60°C durant l'étape de mise en œuvre de la surface sensible du capteur à base de cœur/écorce de type PBuA/PAni + fluoral-p, le fluoral-p risque de s'évaporer avec le solvant. Ainsi la quantité de fluoral-p réellement présente sur le film est probablement plus faible que celle initialement présente en phase aqueuse. Pour limiter ce phénomène et pour obtenir un dépôt plus homogène c'est-à-dire afin d'éviter l'agglomération des cœur/écorce sur le fluoral-p, une évaporation sous vide de la solution contenant le fluoral-p peut être envisagée.

Ces travaux sont innovants et ouvrent une perspective intéressante dans le cadre de la mesure des polluants gazeux en air intérieur.

# Valorisation des résultats

#### Publications

- Carquigny S., Redon N., Plaisance H., Reynaud S., *Development of a Polyaniline/Fluoral-P Chemical Sensor for Gaseous Formaldehyde Detection*, IEEE Sensors Journal in Press **2011**.
- Wojkiewicz J.L., Bliznyuk V., Carquigny S., Elkamchi N., Redon N., Lasri T., Pud A.A., Nanostructured PANI-based composites for ppb range ammonia sensing, sensors and Actuators B 160 2011 1394-1403.

#### **Communication orale**

 Redon N., Carquigny S., Plaisance H., Bouhadid M., Reynaud S., Desbrieres J., Ammonia sensors using intrinsically conducting polymers as sensitive materials: an efficient solution to air pollution measurements, Indoor Air Quality: Monitoring, Prediction Assessment and Cleaning, Nantes, **31 mai-3 juin 2010.**

#### Communications par affiches

- Wojkiewicz J.L., Bliznyuk V., Carquigny S., El Kamchi N., Redon N., Lasri T., Preparation of nanostructured PANI-based composites for ppb range ammonia sensing, 2<sup>nd</sup> International Symposium Frontiers in Polymer Science, Lyon, 29 31 mai 2011.
- Carquigny S., Redon N., Plaisance H., Reynaud S., Développement d'un capteur de chimique à base de polyaniline et de fluoral-p pour la détection du formaldéhyde, Journée Des Doctorants, Douai, 9 mai 2011.
- Carquigny S., Redon N., Plaisance H., Bouhadid M., Reynaud S., Utilisation de composites organiques pour le développement de capteurs de gaz, Matériaux et Nanostructures piconjugués 2009, Arcachon, 20-23 octobre 2009.
- Carquigny S., Redon N., Plaisance H., Reynaud S., Bouhadid M., Utilisation de composites organiques conducteurs pour le développement de capteurs de gaz d'ammoniac, Club microcapteurs chimiques, Besançon, 28 mai 2009

### <u>Résumé</u>

Dans le cadre de la thématique de recherche du Département Chimie-Environnement de l'Ecole des Mines de Douai portant sur le développement de capteurs de polluants gazeux, de précédents travaux de thèse avaient permis la mise au point d'un capteur chimique d'ammoniac présentant une teneur minimale détectable de 10 ppm, une réponse réversible et une durée de vie supérieure à 3 ans, répondant ainsi au défaut majeur des cellules électrochimiques du marché. La surface sensible du capteur synthétisée de manière propre pour l'environnement, se compose principalement d'un polymère conducteur intrinsèque dont la résistance électrique varie proportionnellement à la concentration en gaz.

L'objectif visé dans cette thèse est double : d'une part améliorer les performances métrologiques du capteur d'ammoniac, d'autre part modifier sa surface sensible par une méthode appropriée à la détection spécifique du formaldéhyde.

Pour le premier objectif, différents paramètres d'influence tels que la température, l'humidité relative, la vitesse de vent et les composés gazeux interférents ont tout d'abord été évalués, puis le seuil de détection a été réduit d'un facteur 100 par la réalisation de couches minces sur peignes interdigités. Les performances des différentes synthèses ont été comparées et enfin, la robustesse de ces capteurs a été testée lors de campagnes terrains en élevages porcins, qui sont parmi les contributeurs majeurs des émissions d'ammoniac. Pour le second objectif, plusieurs composés sensibles et sélectifs au formaldéhyde ont été introduits dans la surface sensible du capteur et testés. Le fluoral-p a finalement été retenu. Les premiers résultats obtenus ont montré une sensibilité au formaldéhyde proportionnelle à sa concentration, avec une limite de détection de quelques ppm et un temps de réponse inférieur à la minute. Le concept utilisé ici est innovant et montre la faisabilité de la détection du formaldéhyde basé sur la mesure simple des variations de la résistance électrique du film réalisé. La limite de détection reste cependant à diminuer afin de répondre à la problématique de la mesure du formaldéhyde en air intérieur.

Mots clés : Capteurs chimiques, polyaniline, ammoniac, formaldéhyde, fluoral-p

## <u>Abstract</u>

As part of the research topic of the Department of Chemistry and Environment at Ecole des Mines de Douai on the development of sensors for gaseous pollutants, previous thesis had enabled the development of a chemical sensor of ammonia with a minimum detectable concentration of 10 ppm, a reversible response and a lifetime of more than 3 years, responding to the major flaw of the electrochemical cells of the market. The sensitive surface of the sensor synthesized in a clean way for the environment, consists mainly of an intrinsically conductive polymer whose electrical resistance varies in proportion to gas concentration.

The objective in this thesis is double: on the one hand improve the metrological performance of the ammonia sensor, on the other hand change its sensitive surface by an appropriate method for the specific detection of formaldehyde.

For the first objective, different influence parameters such as temperature, relative humidity, wind speed and interfering gases were first evaluated, then the detection threshold was reduced by a factor of 100 by the realization of thin films on interdigitated electrodes. The performances of different syntheses were compared and finally, the robustness of these sensors has been tested in piggeries, which are among the major contributors of ammonia emissions. For the second objective, more sensitive and selective compounds to formaldehyde were introduced into the sensitive surface of the sensor and tested. The fluoral-p was finally selected. The first results showed sensitivity to formaldehyde proportional to its concentration, with a detection limit of a few ppm and a response time less than one minute. The concept used here is innovative and demonstrates the feasibility of formaldehyde detection based on the simple measure of changes in electrical resistance of the sensitive film made. The detection limit must still be decreased to respond to the problem of measuring formaldehyde indoor.

Keywords: Chemicals sensors, polyaniline, ammonia, formaldehyde, fluoral-p