



**HAL**  
open science

# Développement d'un système de préconcentration miniaturisé pour la détection de gaz à l'état de trace/ Application à la détection de COV et d'explosifs

Frank James

► **To cite this version:**

Frank James. Développement d'un système de préconcentration miniaturisé pour la détection de gaz à l'état de trace/ Application à la détection de COV et d'explosifs. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2015. Français. NNT : 2015EMSE0778 . tel-01172700

**HAL Id: tel-01172700**

**<https://theses.hal.science/tel-01172700v1>**

Submitted on 7 Jul 2015

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

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



NNT : 2015 EMSE 0778

## THÈSE

présentée par

Frank JAMES

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des procédés

### DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME DE PRECONCENTRATION MINIATURISE POUR LA DETECTION DE GAZ A L'ETAT DE TRACE / APPLICATION A LA DETECTION DE COV ET D'EXPLOSIFS

soutenue à Saint-Etienne, le 06 Mars 2015

#### Membres du jury

Président :	Gaëlle LISSORGUES	Professeur, ESIEE, Paris
Rapporteurs :	Franck BERGER	Maitre de Conférence, Univ de Fr-Cté, Besançon
	Khalifa AGUIR	Professeur, Univ d'Aix-Marseille, Marseille
Examineurs :	Franck BACO-ANTONIALLI	Responsable de Département, IDEEL, Solaize
Directeurs de thèse :	Christophe PIJOLAT	Professeur, EMSE, Saint-Etienne
	Philippe BREUIL	Ingénieur de Recherche, EMSE, Saint-Etienne

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur	INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
GENIE DES PROCEDES	F. Gruy, Maître de recherche	IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. Pinoli, Professeur
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche	GENIE INDUSTRIEL	A. Dolgui, Professeur
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	D. Graillot, Directeur de recherche	MICROELECTRONIQUE	S. Dauzere Peres, Professeur

**EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

ABSI	Nabil	CR	Génie industriel	CMP
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BERGER DOUCE	Sandrine	PR2	Sciences de gestion	FAYOL
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
BURLAT	Patrick	PR1	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FEVOTTE	Gilles	PR1	Génie des Procédés	SPIN
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean-Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MAURINE	Philippe			CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Frank	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche		CMP
NORTIER	Patrice	PR1		SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROBISSON	Bruno	Ingénieur de recherche		CMP
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Génie industriel	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
ROUX	Christian	PR	Image Vision Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

**ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FEULVARCH	Eric	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

A mon arrière-grand-mère

Mamie Célo



# Remerciements

*Je commence par remercier mon Directeur de thèse, le Professeur Christophe Pijolat pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser une thèse de doctorat dans le Centre SPIN de la prestigieuse École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.*

*J'adresse mes remerciements à mon Co-encadrant, Monsieur Philippe Breuil pour son attention portée sur mes travaux, pour ses conseils et pour son écoute. Son apport a été très important pour la bonne réussite de ma thèse car il a su faire face à mes lacunes en instrumentation au début de cette étude. Je précise que j'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.*

*Je tiens également à remercier le Directeur de recherches Jean-Paul Viricelle, qui m'a permis de réaliser mon stage de Master et qui a rendu possible le suivi régulier de mes travaux dans le département PRESSIC.*

*Je suis très reconnaissant envers les membres de mon jury de thèse pour le temps consacré à l'évaluation de mon travail. Merci au Professeur Khalifa Aguir et au Maître de conférences Franck Berger d'avoir accepté d'être rapporteurs pour ma soutenance de thèse. Merci au Professeur Gaëlle Lissorgues d'avoir accepté d'être examinatrice et présidente du jury. Un grand merci également à Franck Baco-Antonialli pour avoir accepté d'être examinateur et pour avoir également été un important collaborateur tout au long du projet « Innoval ».*

*Je remercie Ronan Cozic et Axel Bart pour leurs compétences en chromatographie et le temps consacré aux essais pour les couplages  $\mu$ -GC/préconcentrateurs. Je remercie l'ensemble du personnel de SRA Instrument pour m'avoir accueilli durant ces campagnes de tests pour le projet « Innoval ».*

*Par ailleurs, je remercie également Malick Camara et Danick Briand de l'Institut de Microtechnologie de Neuchâtel pour le développement très important des préconcentrateurs sans lequel cette thèse n'aurait pas été possible et pour les échanges sur le projet « Sniffer ».*

*Je présente également mes remerciements à l'ensemble des membres du personnel du Centre SPIN de l'École des Mines de Saint-Étienne pour les discussions, les suggestions et les contributions, aussi bien pour le soutien logistique et moral que j'ai toujours trouvés. Je remercie tout particulièrement quelques personnes à savoir :*

- Maxime Minot et Albert Boyer pour leur aide au niveau technique,*
- Guy Tournier, pour son aide incommensurable sur la thermodésorption, et pour son « réalisme légendaire »,*
- et Nathalie Celle pour son aide au niveau administratif.*

*Je remercie aussi le personnel : Marie-Claude, Jérôme, Laetitia, Gwendoline, Coralie, Carole, ... avec qui j'ai pu passer de bons moments lors des pauses et des déjeuners à la salle du C3.*

*De plus, je remercie tous les membres de l'ASEC pour tous les évènements organisés auxquels j'ai pu participer.*

*J'adresse mes remerciements aux doctorants et docteurs que j'ai pu côtoyer au quotidien et avec qui j'ai partagé un café, un repas, un voyage ou encore un ballon de basket pendant ces années : Jinane, Thomas, Jules, Antoine, Andréa, Aurélien, Agathe, Estelle, Baptiste, Pauline, Damien, Ivan, Raquel, Mariana, Didier, Olivier, Maxym, Jie, Jessie, Xavier, Aly, Giacomo, Clotilde, ... J'ai appris à vous connaître personnellement et vous avez toujours su maintenir une très bonne ambiance. Je vous en remercie beaucoup. Pour toutes ces raisons, je n'hésiterai pas à rester en contact avec vous.*

*Je ne remercierai jamais assez Alexia pour son précieux soutien et pour sa compréhension. J'ai toujours pu compter sur toi tout au long de ces années et j'ai pu apprécier la chance de t'avoir à mes côtés. Je remercie aussi tes parents pour leur grande gentillesse.*

*Mes remerciements s'adressent enfin à mon père, sans qui je ne serais pas là aujourd'hui, ma mère, mon frère et ma sœur pour leur soutien et leur patience. Pendant ces années d'études, j'ai pu profiter de l'apport de ma famille, à qui je dois beaucoup.*



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Etat de l'art</b>	<b>5</b>
<b>Introduction</b>	<b>6</b>
<b>I.1. Intérêts et applications de la préconcentration</b>	<b>6</b>
I.1.1. Concentrations de composés organiques volatils à détecter	6
I.1.2. Détection de composés organiques volatils.	8
I.1.3. Concentrations de composés explosifs à détecter	9
I.1.4. Détection de composés explosifs	10
<b>I.2. Performances de la préconcentration</b>	<b>13</b>
I.2.1. Préconcentrateurs pour détection de traces	13
I.2.2. Influence et optimisation de la préconcentration	13
I.2.3. Facteur de préconcentration	14
I.2.4. Profil de préconcentration	16
<b>I.3. Présentation des différents préconcentrateurs</b>	<b>17</b>
I.3.1. Préconcentrateurs conventionnels et préconcentrateurs microfabriqués	17
I.3.2. Fonctions des préconcentrateurs	18
I.3.2.1. Echantillonnage de vapeurs	18
I.3.2.2. Séparation de vapeurs	19
I.3.3. Différentes structures des préconcentrateurs	20
I.3.3.1. Préconcentrateurs planaires hotplates	21
I.3.3.2. Préconcentrateurs tridimensionnels	23
I.3.3.2.i. Préconcentrateur à un adsorbant	23
I.3.3.2.ii. Préconcentrateur à plusieurs adsorbants	27
<b>I.4. Préconcentration de COV</b>	<b>29</b>
I.4.1. Propriétés des adsorbants pour les COV	29
I.4.2. Dispositifs 3D développés pour la préconcentration du benzène	32
<b>I.5. Préconcentration des explosifs</b>	<b>34</b>
I.5.1. Détection du Trinitrotoluène	34
I.5.2. Propriétés des adsorbants pour les explosifs	35
I.5.3. Dispositifs développés pour la préconcentration des explosifs	37
<b>Conclusion</b>	<b>43</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>45</b>
<b>Chapitre II. Caractérisation des matériaux adsorbants</b>	<b>49</b>
<b>II.1. Introduction</b>	<b>50</b>

<b>II.2. Généralités sur l'adsorption</b>	<b>50</b>
II.2.1. Présentation du phénomène d'adsorption	50
II.2.2. Isothermes d'adsorption	51
II.2.3. Adsorption en monocouche ou isotherme de type I	53
II.2.3.1. Etat stationnaire	53
II.2.3.2. Aspect cinétique	54
<b>II.3. Méthodes de caractérisation de surfaces adsorbantes</b>	<b>55</b>
II.3.1. Evaluation de la surface spécifique (méthode BET)	55
II.3.2. Evaluation de la porosité	56
II.3.2.1. Porosimétrie par la méthode B.J.H	58
II.3.2.2. Porosimétrie par intrusion de mercure	58
II.3.3. Evaluation de la granulométrie	59
<b>II.4. Matériaux adsorbants</b>	<b>61</b>
II.4.1. Généralités sur les matériaux adsorbants	61
II.4.1.1. Charbon actif	62
II.4.1.2. Granules de carbone commerciaux « Carbotrap® »	65
II.4.1.3. Autre poudre de carbone commerciale, « Carbopack™ »	67
II.4.2. Les polymères : le Tenax	69
II.4.3. Les Siliciums poreux	72
II.4.3.1. Anodisation électrochimique	72
II.4.3.1.i. Mécanisme de dissolution du Si	72
II.4.3.1.ii. Cellule d'anodisation	74
II.4.3.1.iii. Densité de courant	74
II.4.3.1.iv. Concentration de l'électrolyte.	76
II.4.3.1.v. Paramètres structuraux	77
II.4.3.2. Différents types de silicium poreux	77
II.4.3.2.i. Silicium macroporeux	77
II.4.3.2.i. Silicium microporeux	78
II.4.3.3. Caractérisation des siliciums macroporeux	78
II.4.4. Bilan sur les matériaux adsorbants	80
<b>II.5. Adéquation adsorbat/adsorbant</b>	<b>81</b>
II.5.1. Thermodésorption	83
II.5.2. Energie de désorption	84
II.5.3. Thermodésorption de COV	85
II.5.3.1. Nanopoudre de carbone	85
II.5.3.1.i. Pression de vapeur saturante et température de désorption	86
II.5.3.1.ii. Energie de désorption	88
II.5.3.2. Poudre de Tenax	89
II.5.3.2.i. Pression de vapeur saturante et température de désorption	89
II.5.3.2.ii. Energie de désorption	91
II.5.4. Thermodésorption d'explosifs	91

II.5.4.1. Désorption de 2,4-DNT à la surface d'« adsorbants conventionnels »	94
II.5.4.2. La poudre de Carbo-pack™ B	95
II.5.4.3. Le silicium macroporeux	96
<b>Conclusion</b>	<b>97</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>99</b>
<b>Chapitre III. Développement technologique et élaboration des préconcentrateurs</b>	<b>101</b>
<b>Introduction</b>	<b>102</b>
<b>III.1. Conception des microcomposants</b>	<b>103</b>
III.1.1. Composant IMT3	103
III.1.1.1. Dimensions et structures des IMT3	103
III.1.1.2. Simulation fluide pour IMT3	105
III.1.2. Composant IMT4	106
III.1.2.1. Dimensions et structures des IMT4	106
III.1.2.2. Simulation fluide pour composant IMT4	108
<b>III.2. Microfabrication</b>	<b>109</b>
III.2.1. Gravure de silicium : DRIE	109
III.2.2. Soudure anodique des capots en verre	111
III.2.3. Usinage du capot en verre	114
<b>III.3. Elaboration de résistance de chauffage</b>	<b>115</b>
III.3.1. Dépôt par sérigraphie	115
III.3.2. Caractérisation de la résistance par carré	118
III.3.3. Répartition de la chaleur	119
III.3.4. Résistance en fonction de la température	120
III.3.5. Problème de conduction du silicium	121
III.3.5.1. Dépôt d'une couche de silice plus importante	123
III.3.5.2. Dépôt d'une couche de nitrure de silicium	124
III.3.6. Tenue dans le temps	124
<b>III.4. Mise en place des capillaires</b>	<b>125</b>
III.4.1. Fixation des capillaires	125
III.4.2. Fuites à la jonction capillaires/MEMS	128
III.4.2.1. Test de fuites après scellement	128
III.4.2.2. Tenue à la pression.	129
III.4.3. Etude des pertes de charge	130
III.4.3.1. Pertes de charge et écoulement du gaz : Théorie	130
III.4.3.2. Pertes de charge et écoulement du gaz : Mesures	132
III.4.3.2.i. Capillaires seuls	132
III.4.3.2.ii. IMT3 vides munis de capillaires	133
III.4.3.2.iii. IMT4 vides munis de capillaires	134

III.4.3.2.iv. IMT3 et IMT4 remplis et munis de capillaires _____	135
<b>III.5. Matériaux adsorbants dans les microsystèmes _____</b>	<b>136</b>
III.5.1. Dépôt de matériau adsorbant _____	136
III.5.1.1. Dépôt dans un réacteur fermé par voie fluïdique _____	137
III.5.1.1.i. Préparation de la solution _____	137
III.5.1.1.ii. Injection de la solution _____	137
III.5.1.2. Dépôt direct dans réacteur ouvert _____	139
III.5.2. Formation de silicium poreux sur les parois du microsystème _____	140
<b>III.6. Assemblage final _____</b>	<b>142</b>
III.6.1. Propriétés physiques des microcomposants _____	142
III.6.2. Connexion du système à un banc de test _____	144
<b>Conclusion _____</b>	<b>144</b>
<b>Références bibliographiques _____</b>	<b>146</b>
<b>Chapitre IV. Instrumentations utilisées pour les tests de préconcentration _____</b>	<b>147</b>
<b>Introduction _____</b>	<b>148</b>
<b>IV.1. Développement du banc de test pour validation des essais de préconcentration _____</b>	<b>148</b>
IV.1.1. Système de génération de faibles concentrations(ppb et ppm) de vapeurs _____	148
IV.1.1.1. Principe de la perméation _____	151
IV.1.1.1.i. Equation de diffusion et calcul du taux de perméation d'un tube _____	151
IV.1.1.1.ii. Relation entre le taux de perméation et la concentration _____	152
IV.1.1.1.iii. Concentration et coefficient de diffusion en fonction de la température _____	153
IV.1.1.2. Contrôle des débits et de la dilution _____	154
IV.1.1.3. Réactifs et produits _____	155
IV.1.1.3.i. Etalonnage par gravimétrie et gamme de concentration _____	155
IV.1.1.3.ii. Concentration et pression de vapeur saturante _____	157
IV.1.2. Régulation de la température du préconcentrateur _____	158
IV.1.3. Système de détection _____	161
IV.1.3.1. Détecteur à photoionisation _____	161
IV.1.3.1.i. Principe de fonctionnement du détecteur à photoionisation _____	161
IV.1.3.1.ii. Etalonnage du détecteur à photoionisation _____	164
IV.1.3.1.iii. Limite de détection du détecteur à photoionisation _____	168
IV.1.3.2. Capteur semi-conducteur _____	169
IV.1.3.2.i. Principe de fonctionnement et méthode d'utilisation du capteur semi-conducteur _____	169
IV.1.3.2.ii. Etalonnage du capteur semi-conducteur _____	172
IV.1.4. Ensemble du système _____	173
<b>IV.2. Présentation du banc de test pour couplage préconcentrateur/micro-chromatographe _____</b>	<b>175</b>
IV.2.1. Principe de la chromatographie en phase gazeuse _____	175
IV.2.1.1. Introduction à la chromatographie en phase gazeuse (GC) _____	175

IV.2.1.2. Résultats de l'analyse par chromatographie : le chromatogramme	177
IV.2.1.3. Préconcentration pour la chromatographie	178
IV.2.2. Système de génération de faibles concentrations	179
IV.2.2.1. Sac Tedlar®	179
IV.2.2.2. Source d'émission contrôlée	179
IV.2.3. Système d'injection pour chromatographie GC	181
IV.2.3.1. Injecteur MEMS	181
IV.2.3.2. Préconcentrateur/Injecteur avec vanne 6 voies	182
IV.2.4. Système de séparation : colonne analytique	184
IV.2.5. Système de chauffage du préconcentrateur	186
IV.2.6. Système de détection : détecteur à conductivité thermique	186
IV.2.7. Ensemble du couplage préconcentrateur/micro-chromatographe	188
<b>Conclusion</b>	<b>189</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>191</b>
<b>Chapitre V. Résultats de préconcentration de COV et d'explosifs</b>	<b>193</b>
<b>Introduction</b>	<b>194</b>
<b>V.1. Etude de la préconcentration de COV</b>	<b>195</b>
V.1.1. Optimisation de la préconcentration sur banc de test	195
V.1.1.1. Rappels du profil de préconcentration	196
V.1.1.2. Influence de la durée d'adsorption	197
V.1.1.3. Influence de la rampe de montée en température	200
V.1.1.4. Influence de la température de palier	201
V.1.1.5. Influence du débit de désorption	204
V.1.2. Préconcentration des différents COV avec la poudre de carbone	206
V.1.2.1. Préconcentration du toluène	206
V.1.2.2. Préconcentration de la méthyl-isobutyl-cétone	207
V.1.2.3. Préconcentration de l'acétate de vinyle	208
V.1.2.4. Préconcentration du chloroforme	209
V.1.2.5. Répétabilité des cycles de préconcentration avec le carbone	210
V.1.2.6. Récapitulatif	211
V.1.2.7. Préconcentration des différentes vapeurs avec la poudre de Tenax TA	212
<b>V.2. Préconcentration de COV pour l'analyse en micro-chromatographie</b>	<b>214</b>
V.2.1. Analyse avec un préconcentrateur couplé à un injecteur MEMS	214
V.2.1.1. Analyse préliminaire d'un mélange	215
V.2.1.2. Influence de la durée d'adsorption	216
V.2.1.3. Influence de la durée d'injection	217
V.2.1.4. Effet mémoire	218
V.2.1.5. Reproductibilité des cycles de préconcentration	219
V.2.2. Analyse avec préconcentrateur couplé à une vanne 6 voies	220

V.2.2.1. Résultats de préconcentration pour 10 ppm de mélange _____	221
V.2.2.2. Résultats de préconcentration pour 30 ppb de mélange avec la présence d'interférents _____	222
V.2.2.3. Etude de l'effet mémoire avec chauffage à 250°C _____	224
V.2.3. Comparaison entre le préconcentrateur MEMS et un préconcentrateur récemment développé _____	224
V.2.3.1. Préconcentrateur développé par la société SRA _____	224
V.2.3.2. Conditions expérimentales _____	226
V.2.3.3. Résultats de la comparaison _____	226
<b>V.3. Préconcentration d'explosifs _____</b>	<b>228</b>
V.3.1. Préconcentration d'explosifs avec une poudre Carbopack™ B _____	229
V.3.1.1. Préconcentration à l'aide de la poudre de Carbopack™ B dans un IMT3 _____	229
V.3.1.2. Préconcentration à l'aide de la poudre de Carbopack™ B broyée dans un IMT3 _____	230
V.3.1.3. Préconcentration à l'aide de la poudre de Carbopack™ B dans un IMT4 _____	231
V.3.1.3.i. Influence de la durée d'adsorption _____	232
V.3.2. Préconcentration d'explosifs par le silicium macroporeux _____	234
V.3.2.1. Préconcentration avec le silicium macroporeux contenu dans un IMT3 _____	234
V.3.2.2. Comparaison des désorptions avec les différents matériaux adsorbant dans des IMT3 _____	235
V.3.2.3. Préconcentration avec le silicium macroporeux contenu dans un IMT4 _____	237
V.3.2.3.i. Préconcentrateur IMT4 avec canaux de 500 µm _____	237
V.3.2.3.ii. Préconcentration IMT4 avec canaux de 200 µm _____	238
<b>Conclusion _____</b>	<b>240</b>
<b>Références bibliographiques _____</b>	<b>243</b>
<b>Conclusion générale et perspectives _____</b>	<b>245</b>
<b>Communications _____</b>	<b>251</b>

# Introduction générale

Les craintes générées par la pollution atmosphérique ainsi que la nécessité de contrôler les phases gazeuses au sein d'un procédé ont permis le développement de systèmes de mesures de composés nocifs à de faibles concentrations. De plus, la détection de composés explosifs connaît un grand essor à cause du climat d'insécurité permanent engendré par les menaces terroristes qui suscitent de façon pressante le besoin de détecter et/ou de quantifier des traces de ces composés. C'est la raison pour laquelle, la tendance à la miniaturisation rendant possible l'élaboration d'appareils portables afin de réaliser des analyses sur sites et avec une faible consommation d'énergie présente un défi important.

De nombreux systèmes miniaturisés ont été développés pour la détection de très faibles concentrations de gaz et parmi ces systèmes, nous pouvons citer les micro-chromatographes ( $\mu$ -GC) ou les spectromètres à mobilité ionique (IMS).

Cependant, dans de tels dispositifs miniaturisés, le pré-conditionnement des gaz est généralement très important. La préconcentration permet d'augmenter la sensibilité du système de détection.

En effet, dans certains cas, la concentration de gaz à détecter est si faible qu'elle est en dessous de la limite de détection des capteurs usuels et donc la présence d'une unité de préconcentration en amont du détecteur devient indispensable. Le principe de cette technique repose sur un processus en deux étapes. La première est une phase d'adsorption, où le gaz à l'état de traces est injecté dans un dispositif contenant un matériau adsorbant pendant un temps relativement long (quelques minutes). La deuxième est une étape très rapide (quelques secondes) de désorption par élévation brutale de la température, ce qui contribue à générer un pic de gaz à forte concentration, donc plus aisément détectable.

Le Centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) travaille sur la préconcentration depuis 2007. Poursuivant le travail de Malick Camara, nous avons continué le développement en technologie silicium d'un système de préconcentration miniaturisé pour la détection de substances chimiques à l'état de traces en phase gazeuse comme les composés toxiques ou les explosifs.

---

Le Centre SPIN est actuellement impliqué dans plusieurs projets, dont deux en particulier qui portent sur la préconcentration :

- « Innoval », un projet mis en place dans le cadre du pôle de compétitivité AXELERA, focalisé sur l'analyse industrielle au cœur des procédés car le contrôle de ces procédés présente un enjeu majeur pour l'industrie chimique afin de garantir la qualité des produits, le contrôle des coûts, le maintien de la productivité et la maîtrise des risques,
- « Sniffer », un projet européen dont l'objectif est de développer des systèmes miniaturisés pour l'analyse des personnes, des substances illicites et des explosifs, en particulier pour les applications de sécurité aux frontières.

Pour répondre à ces objectifs, nous verrons que la présente thèse est focalisée au niveau applicatif sur deux types de détection : une partie des travaux est axée sur les Composés Organiques Volatils (COV) alors que l'autre est axée sur les composés explosifs.

Ces projets sont réalisés grâce à une collaboration entre le département PRESSIC (Procédés et Réactivité des Systèmes Solide-gaz, Instrumentation et Capteurs) du centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et l'Institut de Microtechnologie de Neuchâtel (IMT) spécialisé dans la fabrication de MEMS (Micro Electro Mechanical Systems).

Le département PRESSIC, fort de ses nombreuses années de recherche dans l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux de base pour le développement de capteurs de pollution, s'intéresse au domaine des MEMS depuis les deux thèses précédentes portant sur les microréacteurs pour la catalyse puis sur les préconcentrateurs miniaturisés. Quant à l'IMT, il s'implique depuis quelques années dans le développement de micro-capteurs de gaz physiques ou chimiques en s'appuyant sur sa longue expérience dans le domaine de la micro-fabrication aussi bien en technologie silicium que sur support flexible.

La combinaison microsystème-capteur chimique a été abordée dans le département PRESSIC pour la première fois dans les travaux de thèse de Marilyne Roumanie (2005) portant sur l'élaboration de microréacteur pour la catalyse hétérogène avec comme application le stockage d'hydrogène dans les hydrocarbures.

La thèse de Malick Camara (2009) portait sur la préconcentration de substances chimiques gazeuses à l'état de traces. Le microsystème silicium était muni d'un élément chauffant, de connectique fluïdique, d'un matériau adsorbant permettant de piéger les vapeurs et de les libérer une fois concentrées sous l'effet d'une montée rapide en température. Une porosité avait également été développée au sein du silicium formant le substrat et une utilisation de ce matériau en tant qu'adsorbant avait été envisagée.

En partant de ce dernier développement, l'objectif de la présente thèse est d'optimiser les composants pour des applications particulières, notamment pour la micro-chromatographie en phase gazeuse. A la différence de la précédente thèse, nous nous sommes attachés à la détection de différents composés cibles tels que des COV correspondant à des problématiques industrielles et à la détection d'explosifs. Le matériau adsorbant sera choisi en fonction de la nature du gaz à détecter.

Nos objectifs, et les méthodologies associées peuvent être décrits par les actions suivantes :

- démarrer l'étude à partir des microréacteurs disponibles à la fin de la thèse de Malick Camara,
- chercher à poursuivre leur miniaturisation,
- essayer de les fiabiliser,
- chercher de nouveaux adsorbants pour répondre aux deux applications,
- poursuivre le travail sur le silicium poreux,
- chercher à développer de nouvelles méthodes pour déposer les adsorbants.

Ce manuscrit de thèse sera donc structuré de la manière suivante :

- Un premier chapitre présentera les grandes avancées dans le domaine des préconcentrateurs microfabriqués.
- Un deuxième chapitre permettra de présenter les matériaux adsorbants utilisés et leurs propriétés.
- Un troisième chapitre détaillera le développement technologique des microcomposants et leur élaboration selon les applications visées.
- Un quatrième chapitre sera consacré à l'étude de l'instrumentation utilisée au cours des tests afin de mieux comprendre les résultats.

- 
- Enfin un cinquième chapitre détaillera les expérimentations réalisées pour les différents types d'applications, d'une part la préconcentration de COV et d'autre part la préconcentration d'explosifs.

## Chapitre I. Etat de l'art

## Introduction

La détection des composés toxiques et des explosifs constitue un domaine important pour la sécurité. La nécessité de détecter et de mesurer certains composés chimiques à l'état de trace a donc conduit au développement de nouveaux systèmes d'analyse d'air ambiant. Le développement de ce type de composant doit répondre à un grand nombre de critères. Ce chapitre permet de présenter les différents travaux réalisés sur le développement de préconcentrateurs pour l'amélioration de ces analyses.

### I.1. Intérêts et applications de la préconcentration

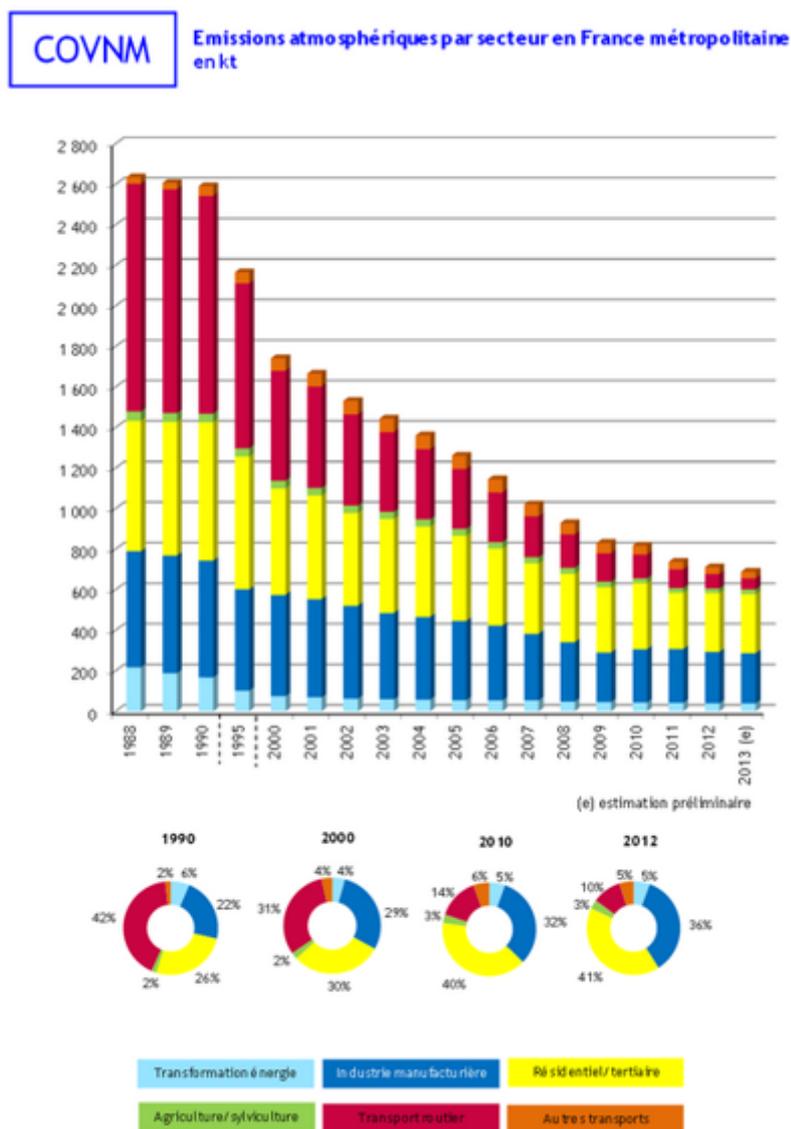
#### I.1.1. Concentrations de composés organiques volatils à détecter

Les composés organiques volatils dont la définition est présentée dans la directive Européenne 2008/50/CE, correspondent « aux composés organiques provenant des sources anthropique et biogénique, autres que le méthane, capables de produire des oxydants photochimiques par réaction avec des oxydes d'azote sous l'effet du rayonnement solaire ».

Une autre définition a été introduite par la directive 1999/13/CE et les définit comme « tout composé organique contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques, ayant une pression de vapeur saturante de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ».

L'émission dans l'atmosphère de COV provient de différentes sources comme la combustion incomplète dans des moteurs ou des centrales thermiques, l'évaporation de produits raffinés, l'usage de solvants dans l'industrie, les peintures, etc.

Le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) a répertorié les différentes sources anthropiques des émissions des COV non méthaniques dans l'atmosphère entre les années 1988 et 2013 en France métropolitaine [Figure 1].



**Figure 1 : Emissions par secteur entre les années 1988 et 2013 des COVNM en France [CITEPA, 2014]**

Nous pouvons noter une forte baisse des émissions de ces polluants provenant des sources associées au transport routier essentiellement liée aux contrôles et aux réglementations plus exigeantes en termes d'émissions dans le secteur du transport. Actuellement les plus importantes sources des émissions de COV sont les secteurs résidentiels et l'industrie.

L'industrialisation croissante autour de certaines grandes agglomérations éveille une vigilance en matière de contrôle de pollution et de prévention de catastrophes. De ce fait, la métrologie environnementale s'est développée très rapidement. Cette discipline en pleine expansion doit aujourd'hui permettre

aux organismes concernés d'apporter des solutions aux problèmes environnementaux et doit être une garantie pour évaluer la conformité avec la réglementation en vigueur. Ainsi, chaque pays par le biais d'un organe de contrôle, fixe les limites de tolérance pour des composés chimiques souvent en ppm (partie par million) [Tableau 1].

COV	VLE: Valeur limite d'exposition sous 8 heures (ppm) en France
Benzène	1
Chloroforme	2
Acétate de vinyle	5
Toluène	20
Méthyl-isobutyl-cétone	20

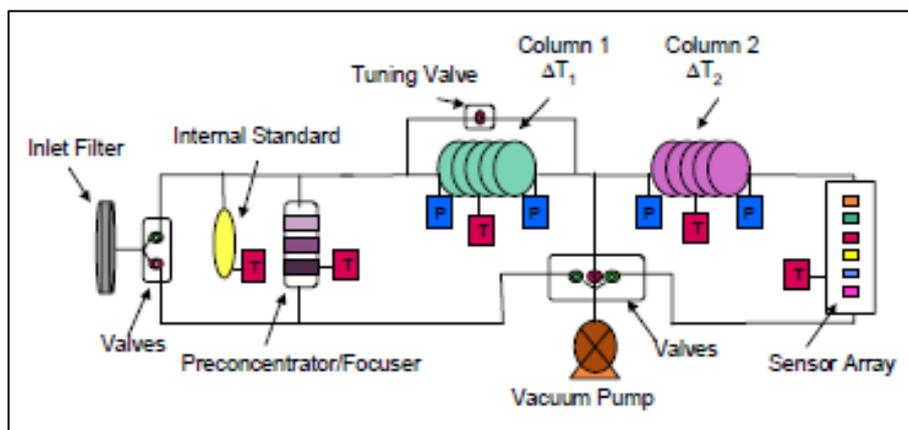
**Tableau 1 : Exemples de valeurs limites d'exposition autorisées [INRS, 2012]**

Ces valeurs, de plus en plus infimes, nécessitent la mise en œuvre d'appareils de détection très sophistiqués avec une très faible limite de détection. La préconcentration peut permettre de palier aux limites des détecteurs usuels.

### 1.1.2. Détection de composés organiques volatils.

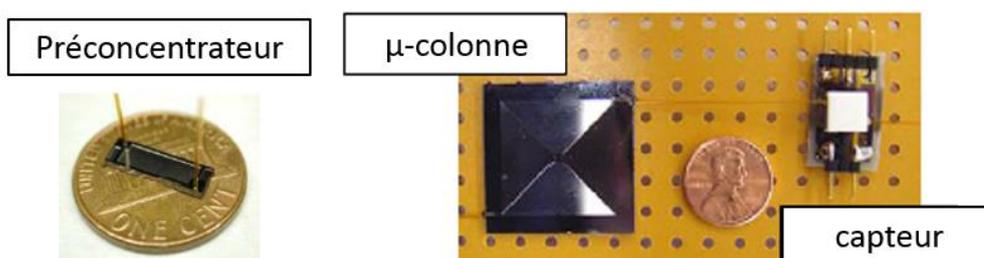
Les techniques d'analyses comme la chromatographie en phase gazeuse, sont des instruments performants et capables en particulier d'analyser les composés organiques volatils (COV). Cependant, ces appareils ont des limitations en ce qui concerne leur utilisation du fait de leur encombrement et des servitudes associées. Dans ce cas, la miniaturisation de ces techniques devient nécessaire afin de développer des systèmes de mesures miniaturisés et facilement transportables. La micro-chromatographie grâce à son aspect portatif permet l'analyse de ces gaz sur site. Cette technique permet la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène gazeuse à l'aide d'une colonne imprégnée d'un produit appelé « phase stationnaire ». La séparation s'effectue selon les affinités entre cette phase et la vapeur cible entraînée par un gaz vecteur appelé « phase mobile ».

Ainsi, le micro-chromatographe [Figure 2] développé par une équipe de l'université du Michigan [Zellers, 2002] comprend un préconcentrateur qui permet d'améliorer considérablement la limite de détection.



**Figure 2 : Diagramme schématisé d'un micro-chromatographe ( $\mu$ -GC)**  
[Zellers, 2002]

En effet un mélange de 30 à 50 composés gazeux avec des concentrations de l'ordre de la ppb (partie par milliard) a pu être analysé avec un micro-chromatographe dont le seuil initial de détection est de l'ordre de la ppm (partie par million). La miniaturisation des éléments de cette plateforme [Figure 3] constitue un avantage important pour l'analyse sur site.



**Figure 3 : Dimensions des principaux constituants d'un micro-chromatographe** [Zellers, 2002]

Au cours de cette thèse nous avons collaboré avec la société SRA instrument spécialisée dans l'analyse en chromatographie afin d'étudier les possibilités de développement du couplage d'un préconcentrateur miniaturisé à un micro-chromatographe. Ce système d'analyse peut permettre de réaliser un suivi en ligne d'un procédé chimique et fait l'objet d'une étude dans le projet « Innoval » précédemment évoqué. Cette technique fera l'objet d'une description plus précise dans les chapitres suivants.

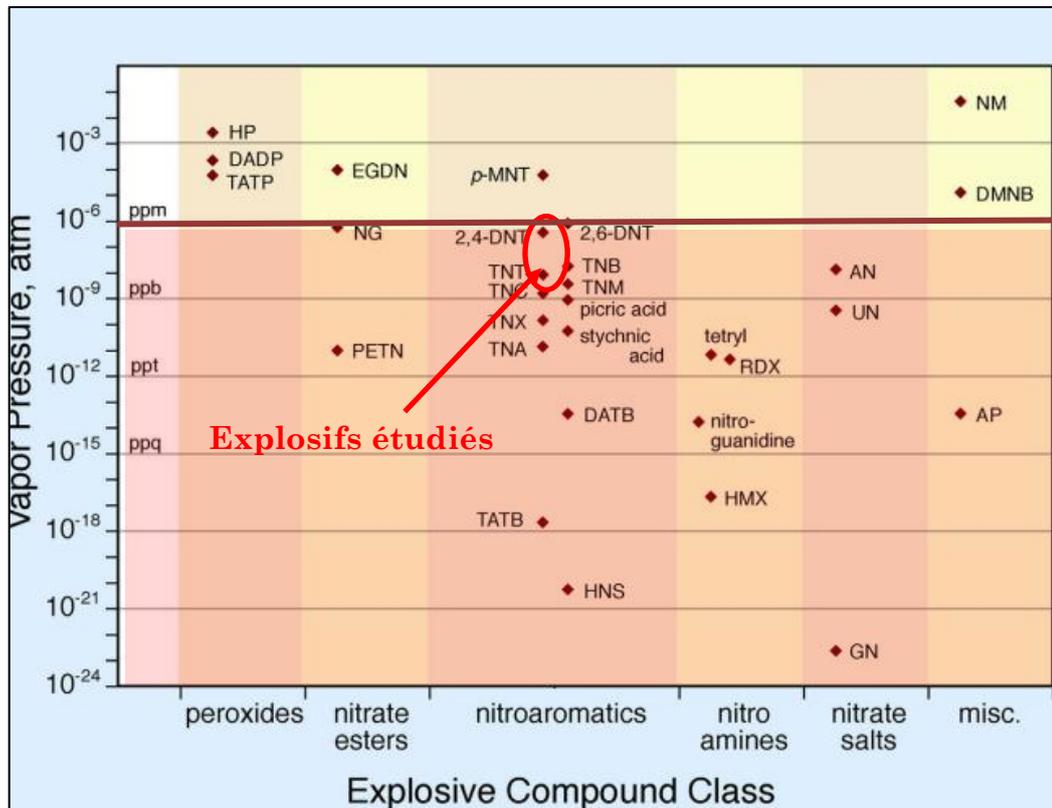
### 1.1.3. Concentrations de composés explosifs à détecter

La détection des explosifs présente un enjeu très important pour la sécurité dans des milieux sensibles. La famille des explosifs regroupe de nombreux

composés qui diffèrent selon leur groupement chimique. Cependant les composés nitro-aromatiques sont les plus utilisés.

Les méthodes de détection doivent être performantes car ces composés sont présents en très faibles concentrations en raison de leurs faibles pressions de vapeur saturante [Figure 4]. La plupart de ces composés ont des concentrations largement inférieures à la ppm à 25°C.

Ainsi la détection de traces d'explosifs dans l'environnement ou dans des zones plus confinées comme les aéroports est un sujet d'actualité sur lequel se concentrent de nombreuses équipes de recherche.



**Figure 4 : Classification des différents explosifs et valeurs de pression de vapeur saturante de ces composés à 25°C [Ewing, 2013]**

Au cours de ces travaux nous étudierons uniquement le trinitrotoluène (TNT) et le 2,4-dinitrotoluène (2-4 DNT) qui correspondent aux principaux composés compris dans les explosifs militaires.

#### 1.1.4. Détection de composés explosifs

La méthode communément employée pour la détection d'explosifs est l'utilisation de chiens entraînés. Cette méthode permet de détecter des

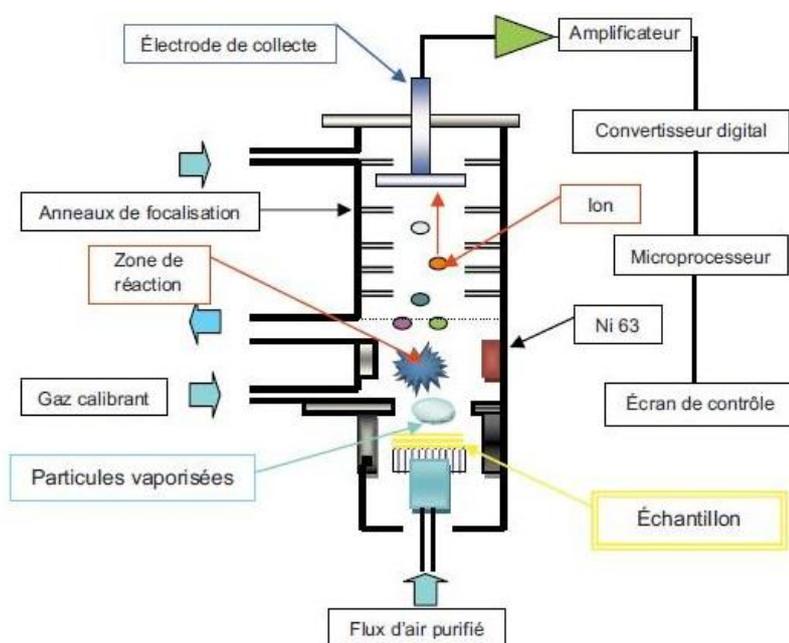
concentrations de l'ordre la ppt (partie par trillion) de composés de ce type. Ces chiens sont d'excellents détecteurs d'odeurs dans des environnements complexes [Figure 5] mais montrent des limites :

- Ils ne sont entraînés qu'à des odeurs spécifiques.
- Ils ne sont opérationnels que pendant une durée limitée.
- Et ils ne sont pas facilement tolérés par le public.



**Figure 5 : Chien entraîné pour la détection d'explosifs**

Une des techniques instrumentales développées pour la détection des composés explosifs est à la spectrométrie à mobilité ionique. Cette méthode consiste à injecter dans un champ électrique les molécules cibles ionisées à l'aide d'un gaz réactant. Le spectromètre comprend alors une zone de réaction pour la formation des ions et une électrode de collecte qui permet de récupérer le signal [Figure 6].



**Figure 6 : Schéma en coupe d'un spectromètre à mobilité ionique**  
[CulturaScience Chimie]

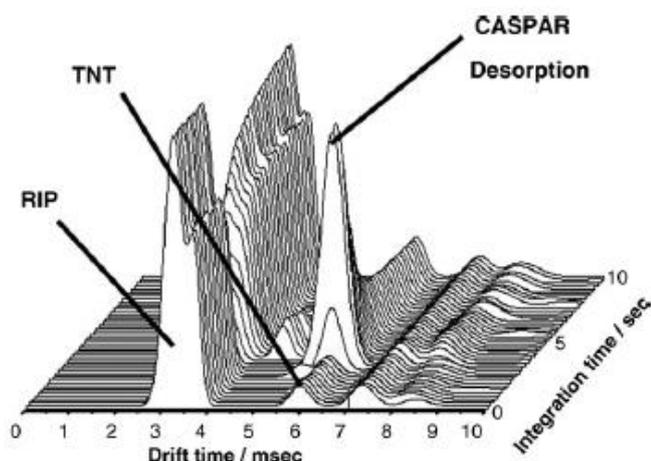
Ainsi sous l'effet d'un champ électrostatique, une petite quantité des ions formés traverse le tube jusqu'à l'électrode de collecte. La vitesse de propagation des ions dans le tube est caractéristique de la vapeur.

En arrivant sur l'électrode, chaque espèce chimique génère un signal spécifique. Un courant ionique est alors mesuré en fonction du temps. La mobilité ionique ( $K$ ) est fonction de la vitesse de propagation ( $V_d$ ) des ions dans un champ électrique faible ( $E$ ) selon la relation :

$$V_d = K \times E \quad (1)$$

En représentant le courant ionique en fonction de  $K$ , on obtient un spectre de mobilité ionique, où chaque bande correspond à une espèce d'ions unique. Le spectre est alors considéré comme une empreinte du composé analysé.

Une équipe de recherche [Martin, 2007] a abordé les avantages de cet appareil en développant un micro IMS portable muni d'un préconcentrateur. Cet appareil permet de détecter des composés comme le 2,4,6-trinitrotoluène avec des amplitudes de signal importantes. Bien que la concentration initiale ne soit pas connue, la désorption suite à l'accumulation de l'explosif dans le préconcentrateur a permis d'améliorer la limite de détection de l'IMS. Une comparaison entre le pic des ions du réactant (RIP) et celui obtenu pour le TNT témoigne de l'apport de la préconcentration [Figure 7].



**Figure 7 : Spectres pour différentes conditions de mesures obtenus par un IMS muni d'un préconcentrateur [Martin 2007]**

D'autres techniques comme la chromatographie en phase gazeuse peuvent permettre la détection de ce type de composés, mais nécessitent également une étape de préconcentration.

## I.2. Performances de la préconcentration

Le procédé de préconcentration permet comme nous l'avons déjà évoqué d'accroître les performances (la sensibilité et parfois la sélectivité) d'un système de détection. Afin de juger l'efficacité de cette étape, il est nécessaire de définir les performances de cette dernière. Il est également important de rappeler que l'intérêt même de ce procédé réside dans sa faculté à rendre possible l'analyse de composés à l'état de trace, c'est-à-dire en très faibles concentrations

### I.2.1. Préconcentrateurs pour détection de traces

Précisons, tout d'abord que d'une manière générale, le terme de « traces » correspond à des concentrations inférieures à 100 µg/g ou 100 ppm et le terme d'« ultra traces » à des concentrations inférieures à 10 ng/g ou 10 ppb.

Un préconcentrateur est un support équipé d'un élément chauffant et contenant un matériau permettant l'adsorption et la désorption de vapeurs. Ce matériau adsorbant est déposé sur une surface active adjacente à l'élément chauffant. Il adsorbe de préférence sélectivement des espèces chimiques cibles pendant une certaine période nécessaire à les concentrer. Le matériau adsorbant est ensuite chauffé rapidement afin de libérer un pic de désorption avec une concentration relativement importante vers le détecteur.

Cette étape de préconcentration a été incorporée en amont de la micro-détection afin de diminuer la limite de détection. Le préconcentrateur doit permettre de réaliser l'extraction et l'injection d'un échantillon à l'entrée du détecteur [Lewis, 2006].

Plusieurs auteurs ont développé des systèmes et ont implémenté des prototypes intégrés basés sur l'utilisation d'un préconcentrateur, avant la micro-colonne et le détecteur. Ces systèmes sont dédiés à l'analyse en phase gazeuse de mélange de gaz à l'état de trace [Lahlou, 2012].

### I.2.2. Influence et optimisation de la préconcentration

La quantité de gaz adsorbable dans un préconcentrateur dépend des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant telles que sa texture et son affinité avec le gaz cible. De plus, la nature du support de fabrication du

préconcentrateur agit sur l'accrochage des particules adsorbantes mais aussi sur la cinétique de désorption du gaz adsorbé.

Les conditions expérimentales ont des répercussions sur l'ensemble du procédé, du pré-conditionnement du gaz, allant de l'adsorption à la détection en passant par la phase de désorption. Parmi ces paramètres expérimentaux il y a :

- les débits d'adsorption et de désorption qui fixent les vitesses de circulation du gaz lors de ces deux phases,
- la pression partielle à l'intérieur du dispositif dont dépend l'isotherme d'adsorption du composé adsorbant,
- la vitesse de montée en température fixant le profil de désorption du gaz,
- et le volume du détecteur qui par dilution, agit sur la phase de détection.

### 1.2.3. Facteur de préconcentration

Il est assez difficile de comparer les performances de ces composants car les auteurs utilisent des critères différents pour les définir. Cependant, la performance des techniques de préconcentration est généralement présentée à l'aide d'un « facteur de préconcentration » (FP). Si la concentration initiale avant l'étape de préconcentration est  $C_1$  et si l'amplitude maximale de la concentration après l'étape de préconcentration est  $C_2$ , alors le facteur de préconcentration est donné par la relation [Camara, 2009] :

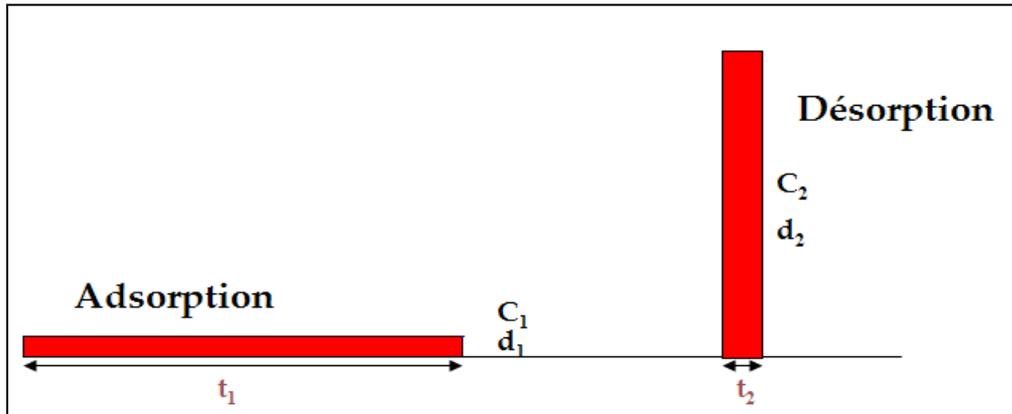
$$FP = \frac{C_2}{C_1} \quad (2)$$

D'autres définitions comparent le volume du système et le volume de désorption [Tian, 2005]. D'autres encore, définissent ce facteur comme le rapport entre l'aire des pics de réponse du détecteur avec et sans préconcentrateur [Lewis, 2006]. Cette définition est souvent utilisée en chromatographie.

De plus, il faut noter que ce facteur de préconcentration (FP) est ambigu. En effet, il dépend de la quantité de matière analysée, de la durée pendant laquelle elle a été accumulée et du débit. Ainsi, il ne s'agit pas d'une propriété intrinsèque du préconcentrateur lui-même.

Cependant, tous les auteurs sont d'accord sur un point, à savoir que la préconcentration sert à augmenter la concentration d'un gaz donné en l'adsorbant pendant un temps suffisamment long, dit temps d'intégration et en

le désorbant rapidement par chauffage. L'intérêt de la préconcentration est donc d'améliorer le rapport " mesure / limite de détection d'un système".



**Figure 8 : Diagramme schématisé d'un cycle de préconcentration**

Si nous schématisons très grossièrement l'adsorption puis la désorption suivant la Figure 8, la conservation de la matière permet facilement d'écrire [Camara, 2009] :

$$FP = \frac{C_2}{C_1} = \frac{t_1 d_1}{t_2 d_2} \quad (3)$$

où  $d_1$  et  $d_2$  sont respectivement les débits lors de la phase d'adsorption et de désorption ;  $t_1$  et  $t_2$ , respectivement les durée de l'étape d'adsorption et de l'étape de désorption et  $C_1$  et  $C_2$ , respectivement les concentrations de gaz lors de l'étape d'adsorption et de l'étape de désorption.

Cette expression du facteur de préconcentration prouve l'intérêt d'avoir entre autre :

- un débit d'adsorption  $d_1$  élevé,
- un débit de désorption  $d_2$  faible,
- un temps d'intégration  $t_1$  le plus long possible,
- une durée de désorption  $t_2$  la plus rapide courte et donc un chauffage rapide.

Comme nous l'avons évoqué nous pouvons insister sur le fait que le facteur de préconcentration sera d'autant plus important que la durée de la mesure sera longue.

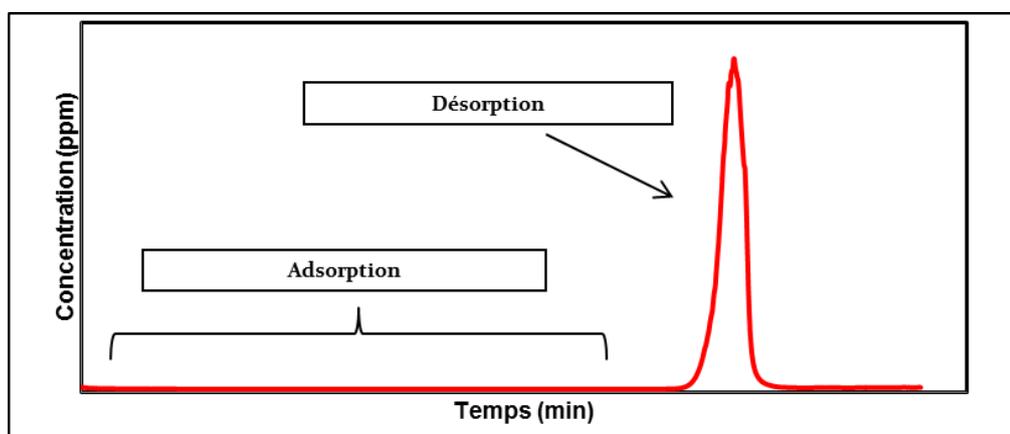
Les pistes d'amélioration pouvant être étudiées sont donc :

- une diminution de la masse (thermique) du composant afin de chauffer plus rapidement,

- un choix d'un adsorbant avec une importante capacité d'adsorption et une surface spécifique importante,
- un volume de gaz adsorbé plus important à l'aide d'un débit important (tout en limitant les pertes de charge),
- et des volumes morts faibles afin de ne pas diluer la concentration de l'échantillon analysé.

#### 1.2.4. Profil de préconcentration

Le profil de préconcentration [Figure 9] est le signal brut fourni par le détecteur en aval du préconcentrateur.



**Figure 9 : Profil de l'amplitude de la concentration lors d'un cycle**

Au cours de l'étape d'adsorption la concentration détectée est nulle, car toute la vapeur est adsorbée par le matériau compris dans le préconcentrateur dans le cas idéal. Cette phase dure un certain temps, ce qui permet d'accumuler une quantité suffisante de vapeur. Dans certains cas, après une durée d'adsorption suffisamment longue appelée « temps de perçage », le gaz polluant traversant le lit d'adsorbant n'est plus retenu et commence à être détecté à la sortie du préconcentrateur. Ce phénomène correspond au « perçage » et est lié à la capacité d'adsorption de l'adsorbant pour un gaz polluant donné.

*Au cours de ces travaux de thèse, nous éviterons ce « perçage » en réalisant des étapes d'adsorption relativement courtes avec des adsorbants présentant des capacités d'adsorption importantes.*

Après l'étape d'adsorption un pic de concentration atteint une amplitude de plusieurs centaines de ppb à plusieurs dizaines de ppm suite à une montée rapide en température. C'est en cours de cette étape que l'on peut évaluer

l'efficacité de la préconcentration. Ce profil de concentration est obtenu à l'aide d'un capteur de gaz (capteur semi-conducteur, détecteur à photoionisation, etc.)

De façon plus précise que l'équation (3), on peut écrire le bilan matière :

$$C_1 \cdot t_1 \cdot d_1 = d_2 \int_{t_1}^{t_2} C \cdot dt \quad (4)$$

Cette quantité de matière correspond à l'aire sous la courbe du pic de désorption et peut être comparée d'un cycle à un autre.

« Le rendement de la préconcentration » peut alors être défini comme le rapport des quantités de matières :

$$R = \frac{Q_2}{Q_1} \quad (5) \text{ avec } Q_1 = C_1 \cdot t_1 \cdot d_1 \text{ et } Q_2 = d_2 \int_{t_1}^{t_2} C \cdot dt$$

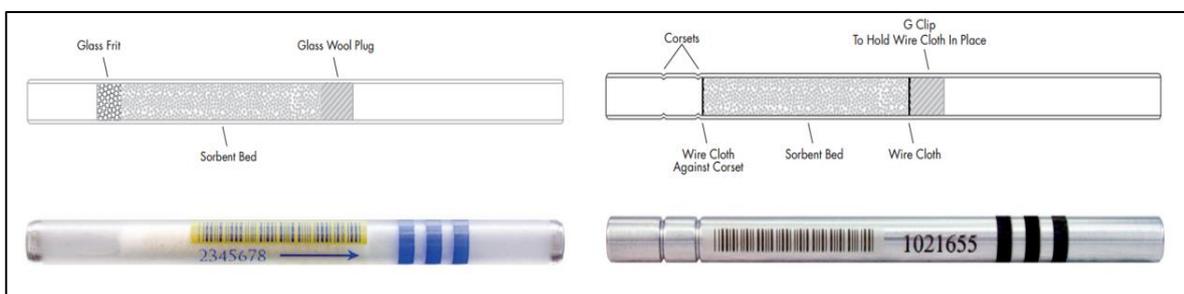
Dans le cas où il y a une parfaite étanchéité dans le système et que le système d'adsorption est parfaitement réversible, le rendement est alors égal à 1.

## I.3. Présentation des différents préconcentrateurs

### I.3.1. Préconcentrateurs conventionnels et préconcentrateurs microfabriqués

Au cours des années 70, des préconcentrateurs conventionnels, aussi appelés micro-pièges font leur apparition pour des applications d'échantillonnage. Ils sont constitués de tubes en inox ou en verre comprenant des matériaux adsorbants. Ils ont des diamètres de l'ordre de quelques millimètres et des longueurs de l'ordre de quelques centimètres [Camsco, 2010].

La société CAMSCO Inc. commercialise de tels tubes [Figure 10].



**Figure 10 : Préconcentrateurs commerciaux conventionnels [Camsco, 2010].**

Ces dispositifs sont généralement remplis avec des poudres de matériaux adsorbants sous forme de poudre (poudres de carbone comme le Carboxen 1000

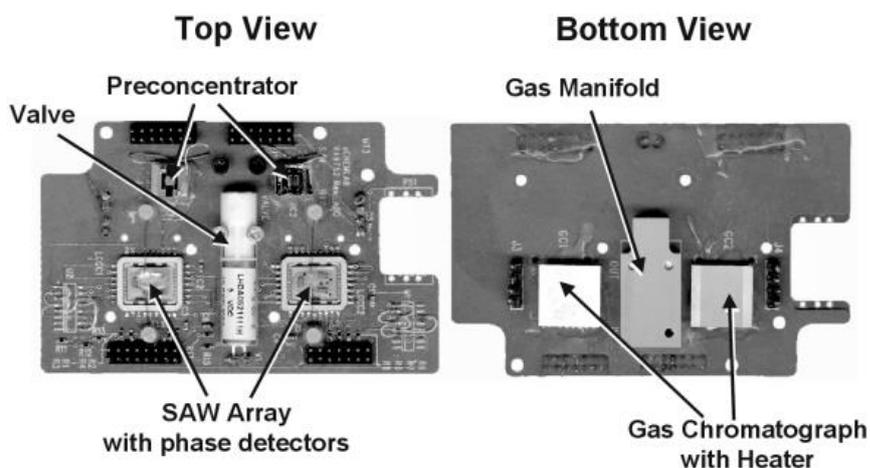
et le Carbo-pack, nanopoudres de carbone, poudres de polymères comme le Tenax TA etc.). Un fil métallique entoure le tube et permet de chauffer l'adsorbant pendant l'étape de désorption. Cependant ces dispositifs présentent des volumes morts importants et ont un chauffage limité en raison de leur masse thermique importante qui provoque une lente libération du composé accumulé.

Les technologies utilisées en micro-électronique ont permis d'élaborer des systèmes de faibles dimensions peu coûteux et qui consomment peu d'énergie. Le développement de ces dispositifs repose surtout sur la technologie MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) pour les systèmes de détection.

### 1.3.2. Fonctions des préconcentrateurs

#### 1.3.2.1. Echantillonnage de vapeurs

Un des premiers microsystèmes présentés dans la littérature [Figure 11] qui inclut un préconcentrateur microfabriqué a été réalisé au Laboratoire National de Sandia en 1999 [Frye-Mason, 1999].



**Figure 11 : Microsystème de détection «  $\mu$ chemlab » [Frye-Mason, 1999]**

Le  $\mu$ chemlab est composé de trois unités microfabriquées : le préconcentrateur, une micro-colonne en silice et un ensemble de détecteurs SAW (Surface Acoustic Wave) [Frye-Mason, 1999].

Le préconcentrateur présente un dépôt réalisé par voie sol-gel d'une fine couche d'un polymère sur sa membrane. Ce composant permet de réaliser l'échantillonnage des vapeurs à analyser [Figure 12].

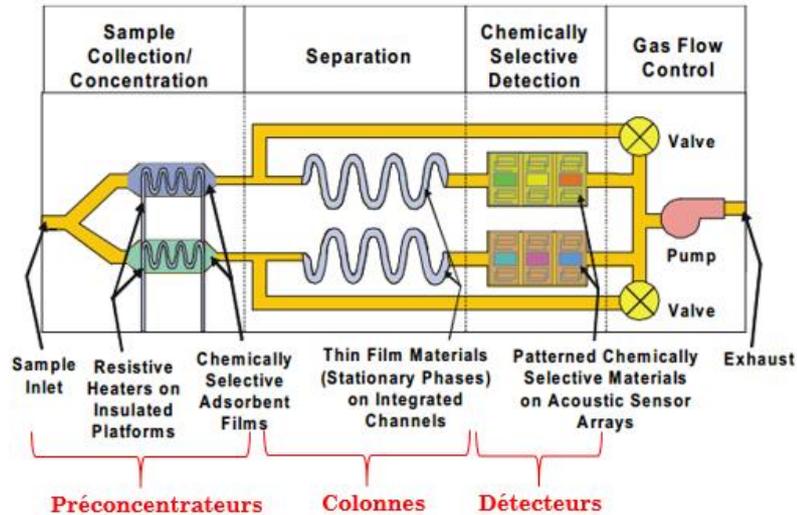


Figure 12 : Schéma du  $\mu$ chemlab avec les trois unités microfabriquées :

les préconcentrateurs, les colonnes et les détecteurs [Frye-Mason, 1999]

Depuis ces premières études, la fonction principale d'un préconcentrateur reste l'échantillonnage et il est positionné en entrée du système d'analyse.

*Dans notre cas, il s'agit de la principale fonction de notre préconcentrateur, qui agira comme échantillonneur, voire comme injecteur.*

### 1.3.2.2. Séparation de vapeurs

Dans certains cas, la séparation de mélanges de vapeurs peut être obtenue par le préconcentrateur lorsque les différents composés se désorbent à des vitesses différentes.

Dans ce cas, le préconcentrateur est couplé directement au détecteur de gaz sans le besoin d'une colonne chromatographique [Figure 13].

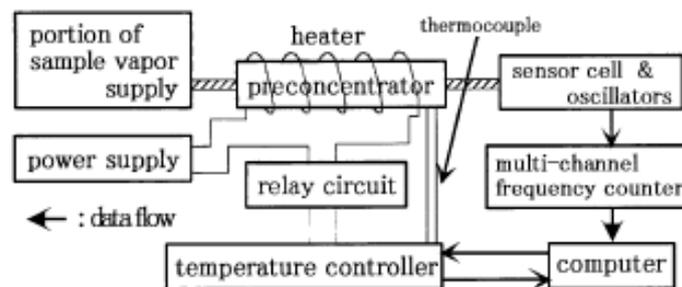
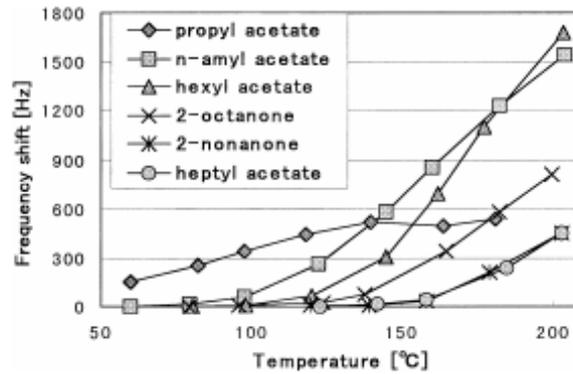


Figure 13 : Schéma d'un système d'analyse avec un préconcentrateur utilisé pour séparer les composés d'un mélange gazeux [Nakamoto, 2000]

En effet certains auteurs comme Nakamoto ont exploré des approches du préconcentrateur pour prendre avantage des différentes désorptions caractéristiques des vapeurs et inclure des méthodes pour ajuster la programmation de la température [Figure 14]. Une montée lente en température est alors appliquée.



**Figure 14 : Dépendance de la température du préconcentrateur sur la désorption de composés d'un mélange [Nakamoto, 2000]**

L'influence de la vitesse de montée en température sur la séparation partielle des mélanges de gaz est un facteur important à considérer dans la conception du système d'analyse.

L'objectif d'un préconcentrateur pour la séparation est fondamentalement différent d'un préconcentrateur utilisé dans la méthode de d'échantillonnage et d'injection. Dans ce dernier cas, qui correspond à notre étude, la désorption doit être la rapide possible dans le but d'obtenir le pic de détection le plus important possible. Cette désorption rapide permet également de minimiser l'élargissement du pic témoignant de l'amplification de la concentration.

### 1.3.3. Différentes structures des préconcentrateurs

La micro-fabrication a également permis de diversifier les structures et les volumes des composants. Ainsi les MEMS ont l'avantage de permettre l'élaboration de différentes structures favorisant les méthodes de dépôt et l'aspect microfluidique.

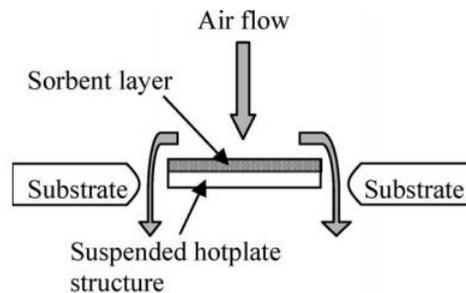
Tous ces paramètres doivent être optimisés afin de conserver et d'améliorer l'effet de l'accumulation des vapeurs au sein de ces systèmes. Les faibles volumes évitent ainsi la dilution des concentrations des composés analysés et permettent le plus souvent de désorber rapidement.

Depuis quelques années, des chercheurs travaillent ardemment sur le développement de dispositifs qui peuvent détecter des composés dont la concentration est de l'ordre de la ppb, par exemple pour la détection de traces d'explosifs ou de certains polluants.

Par rapport aux dispositifs non miniaturisés tubulaires rencontrés dans la préconcentration, les technologies MEMS ont permis le développement de structures planaires et de structures 3D. Des revues exhaustives de ces dispositifs sont disponibles dans la littérature [Voiculescu, 2008-Lalhou, 2012].

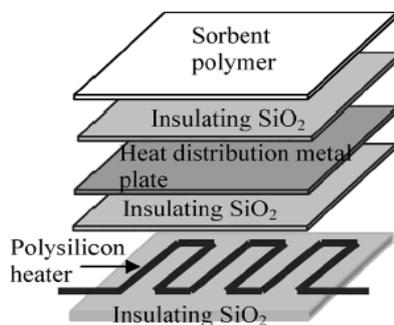
### 1.3.3.1. Préconcentrateurs planaires « hotplates »

Ces systèmes comportent une membrane chauffante appelés « hotplate » sur laquelle un matériau est déposé [Figure 15]. Ces dispositifs peuvent être réalisés en silicium ou à l'aide de plastiques avec lesquels les températures utilisées sont plus basses. L'inconvénient de ce type de préconcentrateur est que la surface limite la quantité d'adsorbant et la capacité d'adsorption. De plus, ces préconcentrateurs planaires sont généralement utilisés pour le piégeage d'un seul composé gazeux.



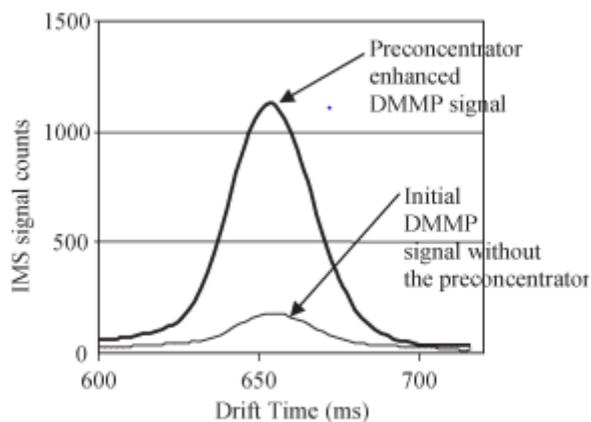
**Figure 15 : Configuration d'un préconcentrateur hotplate [Voiculescu, 2006]**

Cependant la configuration « hotplate » [Figure 16] permet une montée rapide et une distribution uniforme de la température.



**Figure 16 : Diagramme schématique des différentes couches d'un microhotplate utilisé comme préconcentrateur [Voiculescu, 2006]**

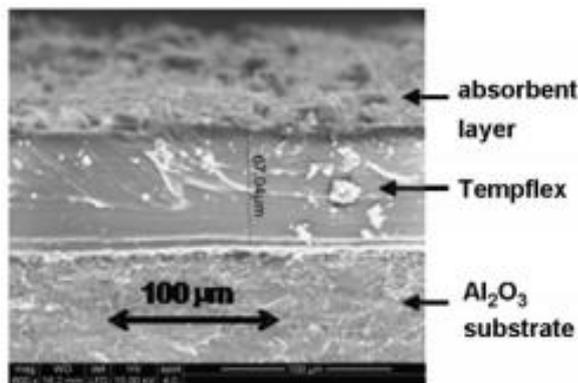
Des travaux pour la préconcentration de diméthylméthylphosphonate (DMMP) et trinitrotoluène (TNT) avec un IMS ont permis d'améliorer la détection de ces vapeurs [Figure 17].



**Figure 17 : Amplification de la concentration après accumulation de DMMP pendant 1 min [Voiculescu, 2006]**

Une équipe de l'université de Tarragone [Blanco, 2008] a développé un préconcentrateur planaire avec du carbone activé et du Carbopack commercial. Ce préconcentrateur a été mis en œuvre avec un couplage chromatographie en phase gaz/spectrométrie de masse (GC/MS) pour la détection de benzène.

Le charbon actif utilisé en tant qu'adsorbant est collé sur le support du préconcentrateur en alumine en utilisant une couche de résine [Figure 18].

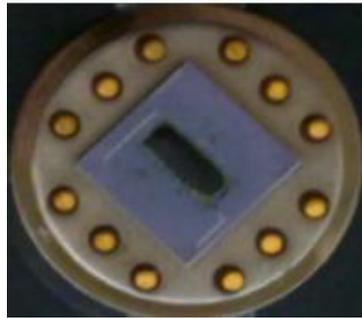


**Figure 18 : Couches formant le préconcentrateur planaire [Blanco, 2008]**

De forts facteurs de préconcentration avoisinant 600 pour 0,3 mg d'adsorbant ont été atteints. L'analyse des composés a été réalisée avec une durée d'adsorption de 5 min, un débit de 200 ml/min et une température de désorption de 200°C.

Cette même équipe a conçu des préconcentrateurs planaires sur des substrats en alumine et en silicium pour la détection du benzène et du 1,3-butadiène à l'aide de charbon actif [Lahlou, 2011].

Le préconcentrateur correspond à une membrane planaire (4,5 mm x 2 mm) équipée d'une résistance de chauffage en platine déposée par pulvérisation cathodique. Le dépôt de charbon actif a été réalisé cette fois par air brushing [Figure 19]. Des concentrations de 100 ppb de benzène et 500 ppb de 1,3 butadiène ont été testées.



**Figure 19 : Microhotplate avec une couche de carbone activé sur la membrane après traitement thermique [Lahlou, 2011]**

En général, les préconcentrateurs planaires permettent un contrôle optimal du dépôt du matériau adsorbant et une désorption thermique rapide qui permet une injection fine dans le système de détection. Cependant la faible surface du composant limite l'accumulation du gaz à détecter et par conséquent le facteur de préconcentration.

Afin d'accroître la surface active avec une bonne efficacité de chauffage et de faibles volumes morts, des structures 3D ont été développés.

### 1.3.3.2. Préconcentrateurs tridimensionnels

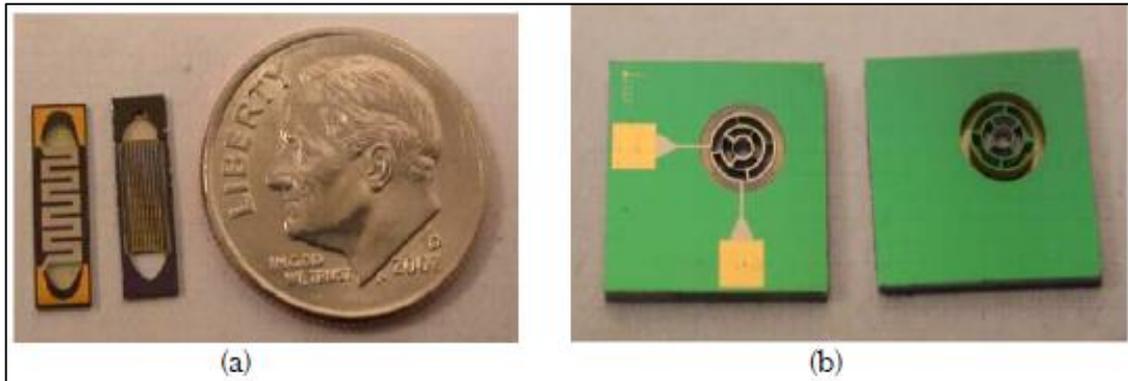
Les structures tridimensionnelles correspondent à des microcavités gravées dans un wafer silicium en utilisant le plus souvent la technique de Deep Reactive Ion Etching (DRIE). Les faibles volumes de ces cavités (quelques microlitres) permettent d'accueillir le matériau adsorbant. Nous nous attarderons sur ces dispositifs car l'objectif de nos travaux est de développer un tel préconcentrateur tridimensionnel.

#### 1.3.3.2.i. Préconcentrateur à un adsorbant

Les préconcentrateurs à un adsorbant sont utilisés pour l'adsorption spécifique de gaz cible. Dans ce cas l'adsorbant est sélectionné pour obtenir une

adsorption sélective pour le composé étudié. D'une manière générale, les préconcentrateurs peuvent être couverts d'un film de matériau adsorbant par divers méthodes.

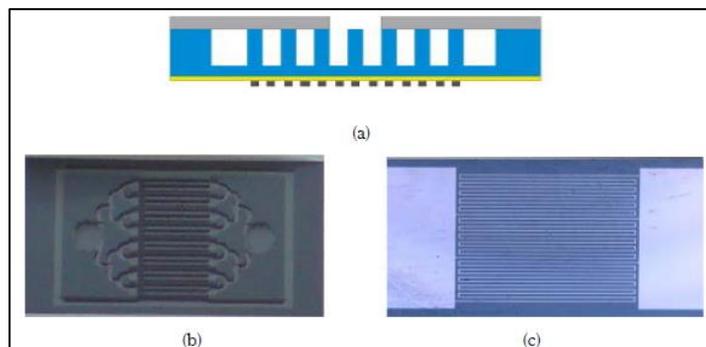
De telles structures 3D sont fabriquées par les Laboratoires Sandia [Lewis, 2006] en utilisant un procédé de DRIE. Des carbones nano-poreux ou des polymères sont utilisés comme adsorbants et testés pour la préconcentration du diméthylmethylphosphonate (DMMP). Des dispositifs permettant de faire circuler différemment le flux de gaz à analyser ont été élaborés [Figure 20].



**Figure 20 : Préconcentrateurs a) pour un débit de gaz parallèle, b) pour un débit de gaz perpendiculaire [Lewis, 2006]**

Les flux d'entrées parallèles à la surface du préconcentrateur ont montré de meilleures performances que les flux perpendiculaires.

Certains auteurs [Alamin Dow, 2010] ont développé un préconcentrateur avec 16 micro-canaux (large de  $270\ \mu\text{m}$ ) et un système micro-fluidique symétrique à l'entrée et à la sortie. Ce système possède un micro-filtre à la sortie pour garder le matériau adsorbant à l'intérieur des canaux, et une résistance de platine pour le chauffage [Figure 21].



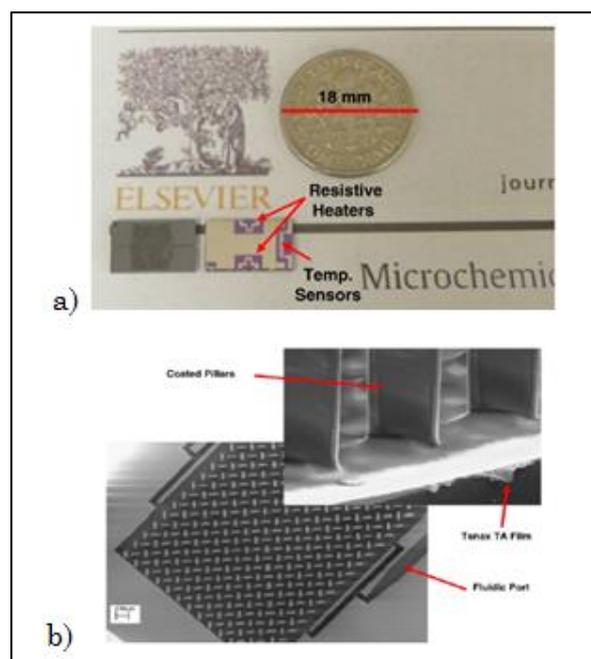
**Figure 21 : Structure 3D d'un préconcentrateur (a) vue schématique (b) vue de dessus (c) vue de dessous (heater)[Alamin Dow, 2009]**

La structure a été optimisée et les conditions de préconcentration pour l'éthylène ont été étudiées. L'étape de concentration a été réalisée pendant 10 min sous un débit d'adsorption de 9,9L/h. Un facteur de préconcentration supérieur à 1000 a été atteint avec 5,8 mg de Carboxen 1000 et un débit de désorption de 2,4L/h. Le détecteur utilisé est un détecteur à photo-ionisation (PID). Tout l'échantillon a été désorbé en 1 min [Alamin Dow, 2009].

Cependant, il est difficile d'obtenir un dépôt uniforme sur de telles structures à cause des formes des canaux et de la circulation des solutions dans les cavités.

D'autres structures 3D correspondent à des composants comprenant des micros piliers recouverts d'adsorbant.

Une équipe de l'Université Polytechnique de Virginie a développé un préconcentrateur [Figure 22] dans lequel le Tenax TA est déposé par jet d'encre et est utilisé comme adsorbant sous forme de film. Des micro-piliers en silicium permettent d'homogénéiser le dépôt [Alfeeli, 2008].

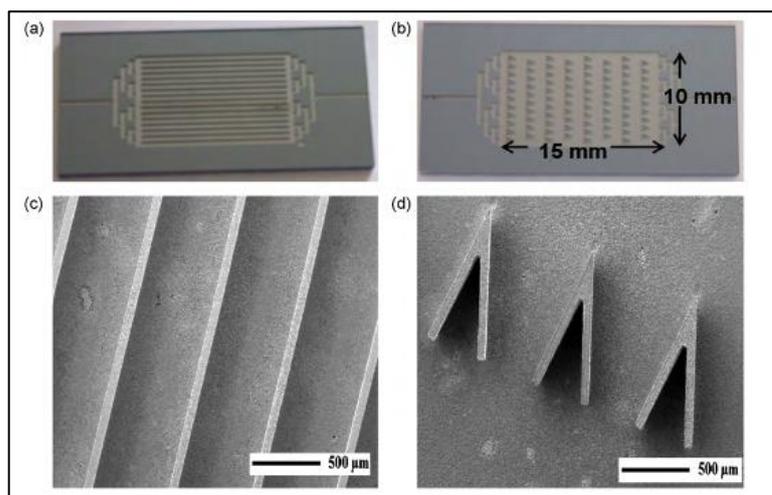


**Figure 22 : a) Dimension du préconcentrateur développé par Alfeeli et al .  
b) Préconcentrateur avec dépôt de Tenax TA [Alfeeli, 2010].**

Ainsi cette étude démontre qu'un dépôt d'une fine couche de Tenax TA obtenue par dissolution partielle d'une poudre de ce polymère par du dichlorométhane permettait d'obtenir des résultats intéressants pour la préconcentration de composés comme le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol et l'acétone. Une

caractérisation de la morphologie de différents dépôts réalisés avec différentes concentrations de méthanol (de 1 mg/ml à 10 mg/ml) a fait l'objet d'une étude particulière. Ces travaux montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre la poudre et le film de Tenax TA en termes de propriétés d'adsorption. Ainsi la possibilité de déposer ce matériau sous forme de film dans des microcanaux offre de nombreuses possibilités pour la mise en forme.

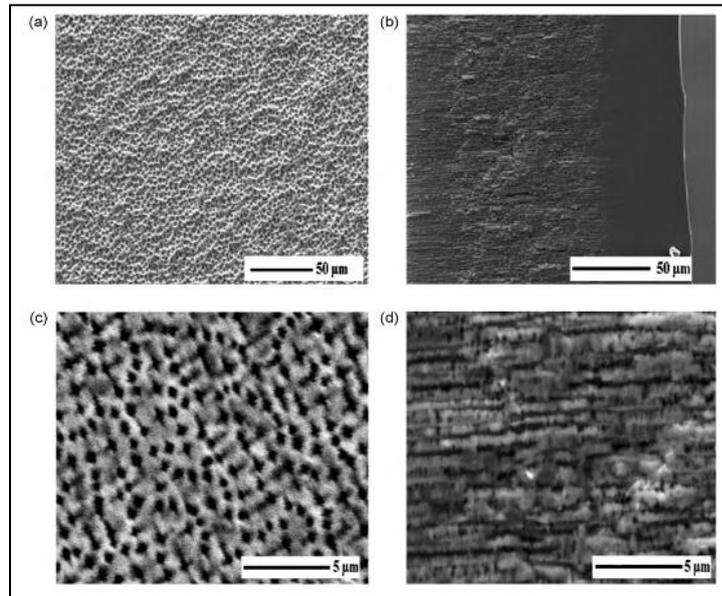
Notre laboratoire a développé un préconcentrateur [Figure 23] basé sur des microcanaux en silicium remplis de nanopoudre de carbone par un procédé microfluidique [Pijolat, 2007].



**Figure 23 : a) Vue de dessus d'un préconcentrateur avec des micro-canaux et un design « parallèle », b) Vue de dessus d'un préconcentrateur avec des micro-canaux et un design « chicane », c) Grossissement sur le design « parallèle », d) Grossissement sur le design « chicane » [Camara, 2010]**

L'avantage de l'utilisation du silicium poreux a aussi été étudié et a permis d'améliorer la fixation du carbone adsorbant dans les microcanaux. De plus le silicium poreux a permis de modifier les cinétiques de désorption. La surface spécifique offerte par le silicium poreux peut être utilisée comme un support intéressant pour augmenter la quantité de matériaux adsorbants fixé. Le composé a été testé avec un capteur de gaz pour la préconcentration du benzène. Une étape d'adsorption de 5 min permet d'obtenir un facteur de préconcentration de 55 [Camara, 2010][Camara 2011].

Ce support poreux [Figure 24] présente lui-même une capacité d'adsorption concernant la détection de gaz. En effet il a montré un intérêt pour la préconcentration de composés avec de fortes températures de désorption avec des adsorbants conventionnels



**Figure 24 : Images MEB a) du silicium poreux à la surface des microcanaux b) de la section du silicium poreux, c) du grossissement de la surface de silicium poreux, d) du grossissement de la section du silicium poreux [Camara, 2010]**

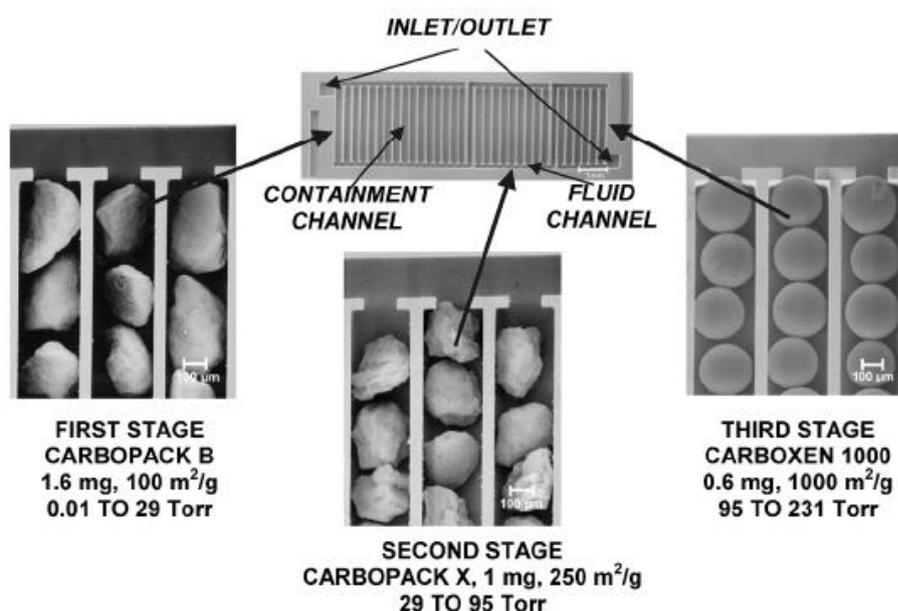
Nous pouvons ajouter qu'une équipe de chercheurs de l'Institut d'Electronique de l'Académie des Science de Chine a également utilisé la surface développée par le silicium poreux comme support pour une phase stationnaire dans une colonne de chromatographie en phase gazeuse [Sun 2014]. Ce matériau a permis d'obtenir une meilleure résolution en raison de sa porosité, de son épaisseur, et du diamètre des pores qui ont favorisé une meilleure séparation de mélanges gazeux par la phase stationnaire.

*Au cours de ces travaux de thèse nous allons poursuivre l'étude du silicium poreux pour la préconcentration.*

#### 1.3.3.2.ii. Préconcentrateur à plusieurs adsorbants

Dans le but d'augmenter la gamme de vapeurs détectées, un préconcentrateur à plusieurs adsorbants a été développé. Le préconcentrateur développé par l'équipe d'Edward Zellers correspond à une structure de microcanaux. Chaque partie comprend un adsorbant, avec une surface spécifique, une morphologie de pores, une distribution de la taille des pores différentes qui sont capables de piéger des composés avec une large gamme de pressions de vapeur saturante [Tian, 2005].

Les composés ayant des pressions de vapeur saturante comprises entre  $1,33$  et  $3,87 \cdot 10^3$  Pa sont piégés par  $1,6$  mg de Carbopack B (avec une surface spécifique de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , tandis que  $1$  mg de Carbopack X avec une surface spécifique de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est placé en deuxième position et piègent les composés compris entre  $3,87 \cdot 10^3$  et  $1,27 \cdot 10^4$  Pa. Enfin  $0,6$  mg de Carboxen 1000 avec la plus grande surface spécifique des trois matériaux ( $1\,200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a été placé en troisième position et a permis de piéger des composés dont les pressions de vapeur saturante sont comprises entre  $1,27 \cdot 10^4$  et  $3,08 \cdot 10^4$  Pa [Figure 25].



**Figure 25: 3 niveaux du préconcentrateur comprenant les 3 matériaux adsorbants différents [Tian, 2005]**

Ce préconcentrateur est aussi capable d'agir comme un injecteur dans le chromatographe. Il permet la préconcentration d'un mélange contenant 30 composés dont l'acétone ( $30,8 \cdot 10^3$  Pa à  $25^\circ\text{C}$ ), le trichloréthylène ( $6,3 \cdot 10^3$  Pa à  $25^\circ\text{C}$ ) et le 3-octanone ( $173,3$  Pa à  $25^\circ\text{C}$ ) à  $300^\circ\text{C}$  [Tian, 2005].

Les préconcentrateurs à plusieurs adsorbants sont utiles pour l'analyse d'un mélange de vapeurs présentant des pressions de vapeur saturante très différentes. Cependant certains adsorbants sont connus pour piéger des mélanges avec une très large gamme de volatilité. Au cours de ces travaux nous chercherons le matériau permettant de recouvrir la plus large gamme possible pour une application donnée.

## I.4. Préconcentration de COV

Comme nous l'avons précisé en introduction la détection de COV permet de s'assurer de la sécurité du personnel travaillant sur un site industriel et permet de contrôler le bon déroulement des réactions chimiques. Le contrôle de la pollution liée à ces activités tend à s'intensifier et il est nécessaire de détecter les traces de ces composés. La préconcentration permet d'améliorer la limite de détection des systèmes de détections usuels.

Ainsi, le benzène est devenu l'une des substances les plus réglementées dans le monde. Son utilisation en tant que solvant a fait que beaucoup de travailleurs sont exposés, menant ainsi à d'importantes expositions. Les limites d'exposition journalières sont étroitement contrôlées, en particulier pour les travailleurs dans l'industrie pétrochimique. En général, les seuils d'exposition sont en moyenne inférieurs à  $3,25 \text{ mg/m}^3$  (1 ppm) et les concentrations rencontrées dans l'environnement sont en générales inférieures à  $50 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  (15 ppb). La plupart des pays Européens et d'Amérique du nord ont harmonisé leur législation en fixant les limites d'exposition à  $1,63\text{-}3,25 \text{ mg/cm}^3$  (0,5-1 ppm). Ce chiffre a été fixé au sein de l'Union Européenne en 1997 et fut retenu par la législation nationale de tous les États membres.

Ce composé a donc fait l'objet de nombreux travaux concernant la détection de faibles concentrations nécessitant donc l'utilisation de systèmes de préconcentration.

D'une façon générale, les solvants organiques comme le toluène, le chloroforme, etc. font l'objet d'études permettant de les détecter en très faibles concentrations pour le contrôle et la sécurité des procédés. Ces produits sont largement utilisés dans l'industrie chimique et font partie intégrante des procédés. A défaut de pouvoir les supprimer, il est important de pouvoir les détecter à l'aide de la préconcentration.

### I.4.1. Propriétés des adsorbants pour les COV

L'adsorbant idéal doit avoir une capacité d'adsorption importante pour les composés très volatils et doit permettre une désorption quantitative rapide.

Donc un adsorbant idéal pour les composés volatils comme le benzène, doit présenter les caractéristiques suivantes :

- une capacité d'adsorption importante,
- une faible température de désorption pour empêcher une dégradation thermique de l'échantillon et consommer le moins d'énergie possible,
- une complète désorption avec une cinétique rapide pour l'analyse,
- et une bonne stabilité thermique.

Les adsorbants communément utilisés pour la préconcentration du benzène et des COV en général, sont listés dans le Tableau 2. Les deux principales catégories d'adsorbant sont les poudres de carbone et les polymères.

Les poudres carbonées ont la particularité de présenter des surfaces spécifiques importantes et peuvent piéger des vapeurs avec des larges gammes de volatilité.

Les polymères présentent un intérêt pour l'adsorption de composés polaires et pour leur mise en forme qui peut être réalisée par différentes méthodes. Cependant ils présentent de plus faibles stabilités thermiques et sont le plus souvent dégradés à des températures supérieures à 350°C.

Tous les matériaux adsorbants présentés dans le Tableau 2 diffèrent par leur surface spécifique, cependant leur capacité d'adsorption est surtout liée à l'affinité qu'ils présentent avec les vapeurs à piéger. Nous nous attarderons plus précisément sur ces matériaux dans le chapitre suivant.

Matériaux adsorbants	Nom commercial des adsorbants	Propriétés	Applications
Carbone graphite	Carbopack Carpotrap	Non poreux, hydrophobes, Particules de tailles variables Capacité d'adsorption importante Bonne stabilité thermique	Substances organiques, polluants d'air
Poudre de carbone	Nanopoudre de carbone	Surface spécifique : $100 \text{ m}^2/\text{g}$	Adsorption spécifique dépendant de la forme et de la taille des pores
	Carboxen	Surface spécifique : $400\text{-}500 \text{ m}^2/\text{g}$	Molécules de petites tailles avec une humidité importante
	Carbosieve III	Surface spécifique : $820 \text{ m}^2/\text{g}$ Taille de pores : 1,5-4 nm	Capacité d'adsorption importante
Carbone activé	Nanopoudre de carbone activé	Surface spécifique : $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ Stabilité thermique Moins hydrophobes, Molécules polaires	Point ébullition élevé Capacité d'adsorption élevée
Polymère poreux Résine synthétique	Tenax TA	Oxyde polymérisé Stable jusqu'à $350^\circ\text{C}$ Surface spécifique de $35 \text{ m}^2/\text{g}$ Faible affinité polaire ( $\text{H}_2\text{O}$ ) Hydrophobe	Composés volatils et semi-volatils Non polaires, $\text{C}_2\text{-C}_5$ dans l'air
	Tenax GR	Composé de 30% de graphite	Volume de perçage important $\text{C}_2\text{-C}_5$ dans l'air
Polymère	PDMS	Polydéthylsiloxane (non polaire) Polyaminopropyl-Methylsiloxane	Composés polaires et semi-volatils Masse moléculaire importante

**Tableau 2 : Exemples d'adsorbants utilisés pour la préconcentration de COV (hydrocarbures) [Scientifique Instrument Service <http://www.sisweb.com/index/referenc/bv-hyd.htm> ]**

## 1.4.2. Dispositifs 3D développés pour la préconcentration du benzène

La plupart des systèmes de préconcentration utilisés pour le benzène ont une structure 3D. Le benzène est soit détecté seul avec des équipements tels que des PID, ou soit détecté en présence de toluène, de xylène et d'éthylbenzène (BTEX) qui correspondent aux interférents les plus importants dans l'air, en utilisant des GC permettant la séparation des mélanges. D'une façon générale, les meilleures performances ont été obtenues avec des adsorbants carbonés comme les Carbopacks, le carbone activé et les nanotubes de carbones, si on les compare à celles obtenues avec les polymères comme le Tenax. Cependant, peu de travaux ont porté sur l'optimisation des conditions de préconcentration de cette vapeur. Certains auteurs [Blanco, 2008] ont étudié l'optimisation de la distribution de piliers en silicium dans le préconcentrateur. Ces piliers permettent d'accroître la quantité d'adsorbant (Carbopack X) et permettent d'améliorer la diffusion de la chaleur avec une puissance inférieure à 600 mW pour une température de 250°C.

Les principales structures 3D présentées précédemment sont reportées dans le Tableau 3. Nous pouvons observer que les méthodes de détection, ainsi que les conditions d'analyse sont très différentes. Toutefois les concentrations étudiées sont inférieures à la ppm. Ceci montre que ces études se sont focalisées sur des traces de benzène pour améliorer sa détection avec divers systèmes.

*Au cours de nos travaux nous chercherons à développer un préconcentrateur qui pourra s'adapter à différents systèmes de détection et d'analyse (détecteurs PID,  $\mu$ -GC, etc.). De plus nous chercherons à améliorer la vitesse de montée en température obtenue lors des derniers travaux sur ce sujet dans notre laboratoire [Camara, 2011].*

Structure	Détecteurs	Matériaux adsorbants	Gaz ou molécules analysés	Conditions d'analyse	Références
Structure fluïdique avec des canaux larges de 220 $\mu\text{m}$ et longs de 300 $\mu\text{m}$	GC/FID	3 niveaux : 1 mg de carbopack X +1,6 mg de carbopack B +0,6 mg de carboxen 1000	100 ppb de 30 composés mélangés (benzène, toluène etc.)	Adsorption à 25 ml/min pendant 10 min Désorption à 2 ml/min à 300°C pendant 40 s	[Tian, 2005]
Microcavité avec une cavité de 7mm $\times$ 7mm $\times$ 0,38mm avec un espacement central de 100 $\mu\text{m}$ et un espacement de coté de 250 $\mu\text{m}$ )	FID commercial	Tenax TA déposé par dépôt jet d'encre	50 ppt de benzène/N <sub>2</sub>	Adsorption à 1 ml/min à 35°C jusqu'au perçage Désorption à 100°C/s à 250°C	[Alfeeli, 2010]
Micro canaux en zizag avec du silicium poreux (profondeur de 325 $\mu\text{m}$ avec une surface totale de 10 mm $\times$ 15 mm	Détecteur micro-PID	1 mg de nanopoudre de carbone par voie fluïdique	250 ppb de benzène dans l'air sec et dans l'air humide à 50%	Adsorption à 167 ml/min pendant 5 min Désorption à 200°C à 160°C/min	[Camara, 2011]

**Tableau 3 : Exemples de travaux avec des préconcentrateurs 3D pour le benzène**

## I.5. Préconcentration des explosifs

L'intérêt pour la détection des explosifs a suscité le développement de système d'analyses pour permettre la détection de tels composés à l'état de traces.

Actuellement, les appareils généralement utilisés dans les aéroports sont constitués de détecteurs à rayons X pour la détection en particulier des métaux afin d'identifier des armes présentes dans les bagages. Cependant, les substances explosives sont le plus souvent délicates à détecter en utilisant ces approches conventionnelles. Les difficultés de détection de traces d'explosifs dans l'air sont liées aux faibles pressions de vapeur saturante, et donc aux faibles concentrations de ces composés. Comme nous l'avons déjà évoqué l'utilisation de chiens entraînés à détecter ces vapeurs reste une alternative limitée. Des spectromètres à mobilité ionique muni de préconcentrateurs sont en cours de développement.

### I.5.1. Détection du Trinitrotoluène

Un des explosifs le plus connu, est le 2,4,6-trinitrotoluène (TNT). Cependant sa faible pression de vapeur saturante ( $PVS = 8,9 \cdot 10^{-7}$  kPa à 25°C) se traduit par une concentration maximale de quelques ppb (environ 7 ppb) à température ambiante. Les sous-produits naturels du TNT comprennent le 2,4-Dinitrotoluène et le 2,6-Dinitrotoluène (2.4 DNT et 2.6 DNT) et une plus faible quantité d'isomères de TNT et de DNT, qui sont trouvés en tant qu'impuretés dans les dispositifs contenant du TNT [Jenkins, 2001]. Les concentrations de vapeurs des deux principales impuretés de TNT, à savoir le 2-4 DNT ( $PVS = 5,3 \cdot 10^{-3}$  kPa) et le 2,6-DNT ( $PVS = 1,2 \cdot 10^{-4}$  kPa) sont de l'ordre de 35% et de 4% respectivement, dans la vapeur de TNT commercial à température ambiante [Legget, 1977] [Jenkins, 1999].

*Donc nous chercherons à détecter plutôt le 2-4 DNT car même s'il n'est présent qu'à 35% dans la vapeur de TNT, compte tenu des pressions de vapeur saturante ( $10^{-3}$  contre  $10^{-7}$  kPa pour le TNT), nous retrouverons des concentrations plus importantes de ce marqueur.*

## 1.5.2. Propriétés des adsorbants pour les explosifs

Les adsorbants utilisés pour la préconcentration d'explosifs sont peu nombreux. En effet, les performances attendus pour la détection réduit considérablement le choix de ces matériaux. Un adsorbant idéal pour les composés très peu volatils comme les explosifs doit respecter les critères suivants (qui viennent s'ajouter aux critères déjà évoqués).

- une capacité à adsorber des composés très peu volatils ( $PVS < 10^{-3}$ )
- une adsorption sélective aux composés nitro-aromatiques
- une adsorption pas trop forte pour faciliter la désorption

Des exemples de matériaux étudiés pour la préconcentration d'explosifs, issus de la littérature, sont cités dans le Tableau 4.

Des poudres de carbones sont utilisées mais ne sont pas sélectives aux composés explosifs.

Des polymères comme le polydiméthylsiloxane (PDMS) ont la particularité de piéger des composés polaires non volatils. Il s'avère que les explosifs nitro-aromatiques présentent ces propriétés. Une interaction physique peut alors se produire entre l'adsorbant et la vapeur. Cependant cette interaction ne doit pas être trop forte afin de ne pas avoir à monter à une température trop importante pour l'adsorbant et la molécule piégée sous peine de les dégrader.

*Au cours de cette thèse nous chercherons un matériau satisfaisant ces conditions et nous pourrons exploiter les résultats pour la détection d'explosifs obtenus lors de la thèse précédente avec le silicium poreux [Camara, 2011].*

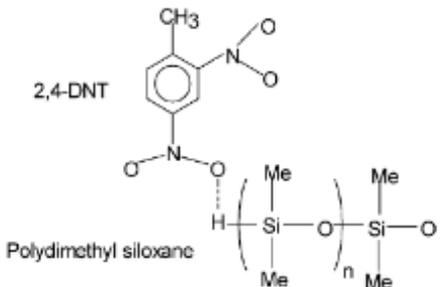
Matériaux adsorbants	Nom commercial des adsorbants	Propriétés	Applications
Charbon actif	Kraaft lignin L <sub>1</sub>	Surface spécifique importante	Substances organiques [Mohsen, 2013]
Carbone graphite	Carbopack B	Capacité d'adsorption importante Bonne stabilité thermique	Substances organiques, polluants d'air [Serrano, 2013]
Polymère	Carbosilane	Interaction physique avec composé nitro-aromatique :  <p>2,4-DNT</p> <p>Polydimethyl siloxane</p>	Composés polaires et non volatils Masse moléculaire importante [Kannan 2004]

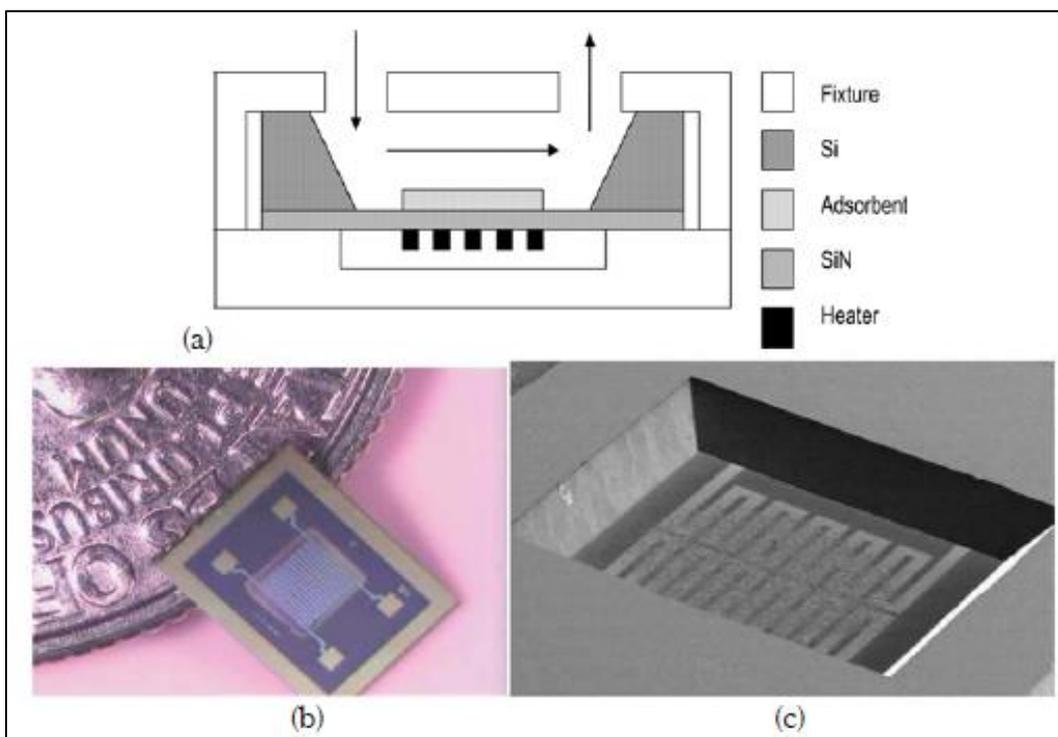
Tableau 4 : Exemples d'adsorbants utilisés pour la préconcentration des explosifs

### I.5.3. Dispositifs développés pour la préconcentration des explosifs

La détection des explosifs doit être rapide, par conséquent la phase de concentration doit être la plus courte possible. Cependant les concentrations de ces vapeurs sont très faibles, donc un débit important doit être utilisé.

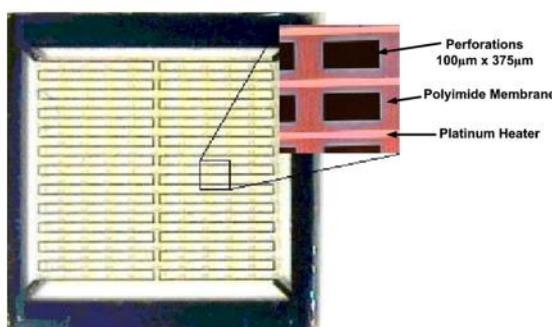
Il faudrait prélever un volume suffisamment important d'air et/ou de masse d'échantillon dans une période courte avec un préconcentrateur pour satisfaire la demande de la détection d'explosifs pour la sécurité. Cette condition reste un challenge très délicat à relever.

Un préconcentrateur [Figure 26] a été fabriqué à partir d'une membrane polyimide perforée avec une épaisseur de  $6\ \mu\text{m}$ , sur un substrat en silicium [Manginell, 2000]. Ce composant de  $6,65 \times 6,56\ \text{mm}^2$  correspond à un système planaire « hotplate » couvert par un polymère (Carbosilane fonctionnalisé avec de l'hexafluoroisopropanol).



**Figure 26 : Préconcentrateur planaire (a) Vue schématique de côté, (b) Ordre de grandeur du préconcentrateur, (c) Image SEM de la cavité du préconcentrateur avec l'adsorbant centré sur la membrane [Manginell, 2000].**

La même équipe de recherche a développé un système utilisant un stack (ou empilement) de préconcentrateurs plans [Figure 27] capables d'accumuler des échantillons sur un polymère adsorbant avec un débit de 30 ml/min. Une électronique permet de chauffer 4 dispositifs simultanément à des températures différentes. Les préconcentrateurs ont été testés avec un spectromètre à mobilité ionique (IMS) commercial, le Vapor Tracer II, pour des vapeurs de trinitrotoluène (TNT) et de cyclotriméthylènetrinitramine (RDX) pour des concentrations comprises entre 2,6 ppt et 620 ppt sous certaines conditions. L'étude des performances des préconcentrateurs pour le RDX et les préconcentrateurs accumulés pour la détection de TNT et de RDX a été réalisée. Les meilleurs résultats correspondent à un facteur de préconcentration de 38 pour 2,6 ppt de RDX et un facteur de préconcentration de 30 pour 13 ppt de TNT, en utilisant 4 ou 3 préconcentrateurs empilés. Le temps d'accumulation a été ajusté à 30 s et les débits étaient de 5 et 3 litres par minutes respectivement. Ceci a permis de démontrer la capacité de préconcentration d'une structure polyimide [Houser, 2004].

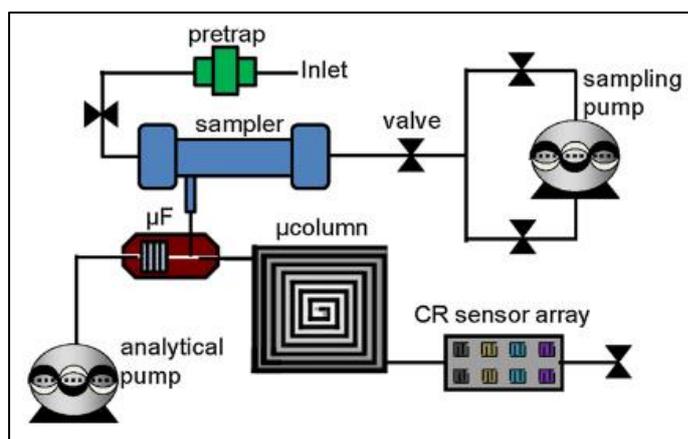


**Figure 27 : Préconcentrateur hotplate à base de polyimide [Martin, 2007]**

Un système similaire a été fabriqué en utilisant des structures en silicium à l'aide de la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semi-conductor). Il correspond à un ensemble de micro "hotplates" ou micro-préconcentrateurs de type hotplate individuels avec des structures recouvertes par un polymère. Les dimensions du composant sont  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ , alors que la surface active est de  $3,4 \times 3,4 \text{ mm}^2$ . Le composant est testé avec du DMNB (diméthyle dinitrobutane) et du TNT (trinitrotoluène) devant un détecteur IMS. Les composants à analyser sont adsorbés pendant 1 min et 20 min respectivement et libérés en appliquant un pulse de tension de 12 V, ce qui permet d'atteindre des facteurs de préconcentration de 6 et 3 respectivement. De plus faibles facteurs de préconcentration sont obtenus dans ce cas, par comparaison à ceux

obtenus avec des structures de polyimide car les dimensions du composé CMOS sont limitées.

Zellers et al. [Serrano, 2013] ont développé un module de préconcentration pour les marqueurs d'explosifs couplé à un micro-chromatographe. Ce module [Figure 28] comprend trois parties pour l'échantillonnage.



**Figure 28 : Diagramme schématisé d'un module hybride avec trois parties pour la préconcentration pour la détection d'explosifs [Serrano, 2013]**

La première partie appelée « pretrap » correspond à une membrane polymère utilisée comme filtre pour éliminer les particules et conserver les composés à faibles pressions de vapeur saturante.

Le second compartiment appelé « sampler » correspond à un tube échantillonneur métallique de type classique non miniaturisé (produit commercial) [Figure 29] de volume important, rempli de deux types de carbone graphite : 30 mg de Carboapck™ B et 15 mg de Carboapck Y qui piègent les marqueurs explosifs mais laissent passer les composés les plus volatils. L'adsorption des composés cibles est réalisée à température ambiante avec un débit de 40 ml/min. La désorption est réalisée à une température de 250°C avec une vitesse de 15°C/s et un débit similaire.



**Figure 29 : Tube d'échantillonnage [Serrano, 2013]**

Le troisième compartiment appelé « μF » correspond à un préconcentrateur en silicium [Figure 30] structuré par DRIE de dimensions 4,2 × 9,8 mm contenant

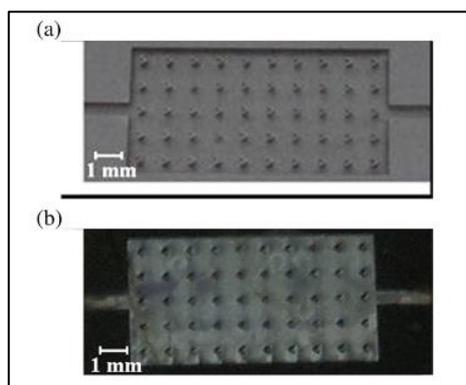
2 mg de Carbo-pack B encapsulé à l'aide d'un capot en verre. L'adsorption est réalisée à 70°C avec un débit 40 ml/min. La désorption est réalisée à 250°C avec un débit de 12,5 ml/min.



**Figure 30 : Préconcentrateur microfabriqué pour l'analyse du 2,4-DNT développé par Zellers et al. [Serrano, 2013]**

Ainsi ce module combinant un préconcentrateur conventionnel et un préconcentrateur microfabriqué permet de concentrer les vapeurs d'explosifs.

Une autre approche consiste à considérer les produits de la dégradation de substances comme le TNT. Ces produits présentent des pressions de vapeur saturante beaucoup plus élevées que le trinitrotoluène. Lorsque que ce dernier est laissé dans l'environnement au cours d'une longue période, il tend à se dégrader en diverses espèces chimiques comme le nitrotoluène, le nitrobenzène et le dinitrotoluène. Mohsen et al. se sont focalisés sur la préconcentration de l'orthonitrotoluène (ONT) à l'aide d'une zéolithe [Figure 31] et d'une poudre de carbone activé. L'ONT présente une pression de vapeur saturante de 20 Pa à 25°C et permet donc d'obtenir des vapeurs plus facilement. Le facteur de préconcentration obtenu avec 2,25 mg de zéolithe pour 360 ppb d'orthonitrotoluène est de l'ordre de 7,2 [Mohsen, 2013]



**Figure 31 : Préconcentrateur développé par Mohsen et al. a) vide, b) rempli de zéolithe [Mohsen, 2014]**

Ces travaux sur la préconcentration sont résumés dans le Tableau 5. La différence des échantillons traduit la difficulté de l'étude de la préconcentration de la vapeur de TNT. Il est délicat de générer des concentrations précises car seules de très faibles quantités sont accessibles pour les raisons déjà évoquées. Différents composés liés au trinitrotoluène sont alors utilisés pour palier à ce problème.

*Comme nous l'avons précisé nous nous sommes concentrés sur la détection du 2,4-dinitrotoluène pour ces travaux de thèse.*

Structure	Détecteur	Matériau adsorbant	Echantillons	Conditions d'analyse	Références et groupes de recherche
Membrane polyamide perforé avec une épaisseur de 6 $\mu\text{m}$ , sur un substrat en silicium (6,65×6,65 mm <sup>2</sup> )	IMS	Polymère Carbosilane fonctionnalisé hexafluoroiso propanol	2,6 ppt de RDX et 13 ppt de TNT	Adsorption 30s pendant 5L/min et 3L/min	[Houser, 2004] US Navy
Microcanaux en silicium 4,2 mm x 9,8 mm et de 600 $\mu\text{m}$ de profondeur	FID	Carbopack B	0,2 ppb de dinitrotoluène	Adsorption à 3000 ml/min pendant 20 s	[Serrano, 2013] Université du Michigan
Microcanaux en silicium 5 mm x 10 mm et de 400 $\mu\text{m}$ de profondeur	Capteur FIGARO	2,25 mg de zéolithe	360 ppb d'orthonitrotoluène	Adsorption à 100 ml/min pendant 5 min Désorption à 230°C	[Mohsen, 2013] Université de Besançon

**Tableau 5 : Exemples de travaux réalisés pour la préconcentration d'explosifs**

## Conclusion

Cet état de l'art montre que la préconcentration de composés organiques volatils a fait l'objet de nombreux travaux et continue d'être un domaine important du développement de nouveaux systèmes d'analyses de gaz à l'état de trace. Un intérêt tout particulier est porté pour la miniaturisation du composant afin de faciliter son intégration dans des systèmes d'analyse.

La préconcentration d'explosifs, plus délicate, a fait l'objet de quelques travaux, s'inspirant de la préconcentration de COV. Ces études ont permis d'obtenir quelques résultats nécessitant le plus souvent un appareillage complexe.

*Nous souhaitons donc développer des préconcentrateurs, à l'aide de la technologie MEMS, qui permettent d'une part d'améliorer la préconcentration de COV pour des analyses sur site comme la micro-chromatographie en phase gaz et d'autre part de permettre la préconcentration d'explosifs avec des composants optimisés pour ce type de composés chimiques.*

*Les matériaux adsorbants utilisés feront l'objet d'une étude toute particulière afin d'orienter le développement des préconcentrateurs selon l'application. Les poudres de carbone, les polymères comme le Tenax TA, ainsi que le silicium poreux sont à envisager pour obtenir de résultats originaux.*



## Références bibliographiques

Alamin Dow A. B., Lang W., A micromachined preconcentrator for ethylene monitoring system, *Sensors and Actuators B* 151 (2010) 304-307.

Alfeeli B., Cho D., Ashraf-Khorassani M., Taylor L. T., Agah M., MEMS-Based Multi Inlet/Outlet Preconcentrator Coated by Inkjet Printing of a Polymer Adsorbents, *Sensors and Actuators B* 133 (2008) 24-32.

Alfeeli B., Taylor L. T., Agah M., Evaluation of Tenax TA thin films as adsorbent material for micro preconcentration applications, *Microchemical Journal* 95 (2010) 259-267.

Blanco F., Vilanova X., Fierro V., Celzard A., Ivanov P., Llobet E., Canellas N., Ramirez J. L., Correig X., Fabrication and characterisation of microporous activated carbon-based preconcentrators for benzene vapours, *Sensors and Actuators B*, 132 (1) (2008) 90-98.

Camara E.H.M., Breuil P., Briand D., Guillot L., Pijolat C., Rooij N. F A micro gas preconcentrator with improved performance for pollution monitoring and explosive detection, *Analytica Chimica Acta*, 688 (2) (2011) 610-619

Camara E.H.M., Breuil P., Briand D., Rooij N. F., Pijolat C., Micro gas preconcentrator in porous silicon filled with a carbon absorbent, *Sensors and Actuators B* 148 (2) (2010) 610-619.

Camara E.H.M, Thèse : Développement d'un préconcentrateur pour la détection de substances chimiques à l'état de trace, Ecole des Mines de Saint-Etienne (2009).

Canmsco Inc, Product Catalog, ed Houston, TX : Chemical Agent Monitoring Supply Company Inc, (2010)

CITEPA, <http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/aep-item/composes-organiques-volatils>, (2014)

CulturaScience Chimie, <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/la-spectrometrie-a-mobilite-ionique-pour-detecter-les-stupefiants-et-les-explosifs-1223>

Ewing R.G., Waltman M.J., Atkinson D.A., Grate J.W., Hotchkiss P.J., The vapor pressure of explosives, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol 42, (2013) 35-48.

INRS, Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France (2012)

Jenkins T. F., Leggett D. C., Miyares P. H., Walsh M. E., Ranney T. A., Cragin J. H., George V., Chemical signatures of TNT-filled land mines, *Talanta* 54 (2001) 501-513.

Jenkins T. F., Leggett D. C., Ranney T. A., Vapor Signatures from Military Explosives, Part1. Vapor Transport from Buried Military-Grade TNT, US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory (1999).

Kannan G.K., Nimal A.T., Mittal U., Yadava R.D.S., Kapoor J.C., Adsorption studies of carbowax coated surface acoustic wave (SAW) sensor for 2,4-dinitro toluene (DNT) vapour detection , *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 110, 2, 14 (2004), 312-320.

Lahlou H., Sanchez J.-B., Vilanova X., Berger F., Correiga X., Fierroc V., Celzardc A., Towards a GC-based microsystem for benzene and 1,3 butadiene detection: Preconcentrator characterization, *Sensors and Actuators B*, 156 (2011) 680-688.

Lahlou H., Vilanova X., Correiga X., Gas phase micro-preconcentrator for benzene monitoring: A review, *Sensors and Actuators B*, Volume 176 (2013) 198-210

Legget D. C., Composition of vapors evolved from military TNT as influenced by temperature, solid composition, age, and source, US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory (1977).

Lewis P.R., Manginell R.P., Adkins D.R., Kottenstette R.J., Wheeler David R., Sokolowski S.S., Trudell D.E., Byrnes J.E., Okandan M., Bauer, J.M., Manley R.G., Frye-Mason C., Recent Advancements in the Gas-Phase MicroChemLab, *IEEE SENSORS JOURNAL* 6 (3) (2006) 784-796.

Manginell R. P., Frye-Mason G.C., Lewis P. R., Kottenstette R. J., E. J. Heller, Adkins D. R., . Dulleck G. R, Martinez D., Mowry C. D., Anderson L. F., A microfabricated Gas Phase Analysis Systems, Sandia National Laboratories (1999)

Manginell R.P., Frye-Mason G.C., Kottenstette R.J., Lewis P.R., Wong C.C., Microfabricated planar preconcentrator, *Tech. Digest 2000 Sol.-State Sensor and Actuator* (2000),179– 182.

Martin M., Crain M., Walsh K., McGill R.A., Houser E., Stepnowski J., Stanley Stepnowski, Wu H-D., Ross S., Microfabricated vapor preconcentrator for portable ion mobility spectroscopy, *Sensors and Actuators B* 126 (2007) 323-375.

Mohsen Y., Lahlou H., Sanchez J-B., Berger F., Bezverkhyy I., Weber G., Bellat, J-P, Development of a micro-analytical prototype for selective trace detection of orthonitrotoluene, *Microchemical Journal* 114 (2014) 48-52

Mohsen Y., Sanchez J-B., Berger F., Lahlou H., Bezverkhyy I., Fierro V., Weber G., Bellat, J-P., Selection and characterization of adsorbents for the analysis of an explosive related molecules traces in the air, *Sensors and Actuators B, Chemical*, Volume 176, (2013), 124-131.

Nakamoto T., Isaka Y., Ishige T., Moriizumi T., Odour-sensing system using preconcentrator with variable temperature, *Sensors and Actuators B* 69 (2000) 58-62

Pijolat C., Camara E.H.M., Courbat J., Viricelle J-P., Briand D., Rooij N.F. Application of carbon nano-powder for a gas micro-preconcentrator, *Sensors and Actuators B* 127 (1) (2007) 179-185

Scientific Instrument Services : <http://www.sisweb.com/>

Serrano T., Sukaew T., Zellers E.T., et al., Hybrid preconcentrator/focuser module for determinations of explosive marker compounds with a micro-scale gas chromatograph, *Journal of Chromatography A*, Volume 1279, (2013), 76-85.

Sun J., Cui D., Guan F., Chen X, Zhang L., High resolution microfabricated gas chromatography column with porous silicon acting as support, *Sensors and Actuators B: Chemical* 201 (2014) 19-24.

Tian W-C., Chan H.K.L., Lu C-J., Pang S.W., Zellers E.T., Multiple-Stage Microfabricated Preconcentrator-Focuser for Micro Gas Chromatography System, *IEEE Journal of Microelectromechanical systems* 14 (2005) 498-507

Voiculescu I., McGill R.A., Zaghloul M.E., Mott D., Stepnowski J., Stepnowski S., Summers H., Nguyen V., Ross S., Walsh K., Martin M., Micropreconcentrator for enhanced trace detection of explosives and chemical agents, *IEEE Sensors journal*, Vol.6, NO,5, (2006).

Voiculescu I., Zaghloul M., Narasimhan N.,. Micromachined Chemical Preconcentrators for Gas-Phase Microanalytical Detection System, *TrAC Trends Analytical Chemistry* 27 (2008), 327.

Zellers E. T., Wise K. D., Najafi K., AslamıD., Brown R. B., Cai Q. Y., Driscoll J., Flynn M., Giachino J., Gordenker R., Hsieh M. D., Nguyen C. T.-C., Bergstrom P., Drelich J., Friedrich C., Gamble E., Kaviany M., Lu C. J., Matzger A., Oborny M., Pang S., Potkay J., Sacks R., Tian W.-C., Steinecker W., Whiting J., Zhong Q., Determination of complex vapor mixtures in ambient air with a wireless microanalytical system: vision, progress, and homeland security applications. Technical Digest of the IEEE Conference on Technologies for Homeland Security, November 13-14, (2002), Waltahm MA, IEEE, Boston (2002) 92-95.

## **Chapitre II. Caractérisation des matériaux adsorbants**

## II.1. Introduction

Lors de la phase de préconcentration, l'accumulation des gaz s'effectue principalement par adsorption sur un support solide comme présenté dans le chapitre précédent. Ce piégeage des molécules met alors en jeu différents phénomènes d'adsorption comme la physisorption ou la chimisorption.

La désorption des composés adsorbés pour l'analyse se fait par chauffage. Les performances du système, à savoir l'efficacité d'adsorption, de désorption, etc. dépendent :

- de la nature et des propriétés physico-chimiques des composés étudiés : polarité, polarisabilité, volatilité, fonctionnalité, point d'ébullition, etc.,
- de la nature des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : polarité, fonctionnalité, porosité, surface spécifique, granulométrie, inertie chimique, etc.,
- de la température et de l'humidité relative du milieu,
- des conditions de prélèvement (débit et durée, concentrations des composés).

Au cours de ce chapitre nous nous attarderons sur les deux premiers groupes de paramètres en s'appuyant sur différentes méthodes de caractérisation afin de définir l'adéquation adsorbat/adsorbant [Figure 32].



**Figure 32 : Démarche de l'étude des adsorbants**

## II.2. Généralités sur l'adsorption

### II.2.1. Présentation du phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est le résultat des forces d'attraction entre les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) et les atomes ou les ions de la surface d'un solide.

Les molécules adsorbées sont appelées adsorbat et la surface réactive est appelée adsorbant. Deux types d'adsorption sont classés selon l'énergie des forces mises en jeu :

- La physisorption ou adsorption physique : liaison de type Van Der Waals, de l'ordre de 10 à 20 kJ/mol.
- La chimisorption ou adsorption chimique : liaison covalente ou ionique de l'ordre de 100 KJ/mol ou plus.

L'adsorption physique correspond donc à une fixation des molécules sur la surface d'adsorbant par des forces relativement faibles dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est le plus souvent réversible. La chimisorption, quant à elle, correspond, comme son nom l'indique, à la formation de liaisons chimiques et donc avec une énergie de liaison plus forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce processus est irréversible et ne permet pas le plus souvent de retrouver les molécules initiales.

En général, l'adsorption dépend de la texture de la matière adsorbante et de l'affinité de cette dernière par rapport aux molécules cibles. Au cours de nos travaux, nous nous placerons uniquement dans le cas de la physisorption.

### II.2.2. Isothermes d'adsorption

La quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide dépend de la pression, de la température et de la nature du gaz et du solide.

Les méthodes de caractérisation fondées sur des phénomènes d'adsorption physique de gaz consistent donc à mesurer, à une température donnée, la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression partielle du gaz. La courbe ainsi obtenue est appelée l'isotherme d'adsorption.

Ainsi, la quantité de gaz adsorbée,  $n_{ads}$  par la masse  $m_{sol}$  du solide dépend de la pression partielle d'équilibre  $P$ , de la température  $T$ , et de la nature du système solide/gaz. On peut donc écrire :

$$\frac{n_{ads}}{m_{sol}} = f(P, T, \text{systeme}) \quad (1)$$

Pour un gaz donné, adsorbé sur une particule solide, à température ambiante, il est possible d'écrire :

$$\frac{n_{ads}}{m_{sol}} = f(p)_T \quad (2)$$

Ces isothermes [Figure 33] peuvent être classées en six types :

- Les isothermes de type I sont généralement obtenues avec des adsorbants microporeux dont la saturation des sites est progressive.
- Les isothermes de types II et III sont obtenues pour des adsorbants avec une distribution large de leurs tailles de pores. Il s'agit d'isothermes de transition entre une adsorption monocouche et une adsorption multicouche jusqu'à la condensation capillaire.
- Les isothermes de type IV correspondent à une adsorption sur deux couches successives.
- Les isothermes de type V décrivent une adsorption avec interaction intermoléculaire. Il y a, de plus un phénomène d'hystérésis lors de la désorption qui témoigne de la présence de mésopores.
- Les isothermes de type VI correspondent à une adsorption multicouche caractéristique d'un solide non poreux et très homogène (structure en feuillet).

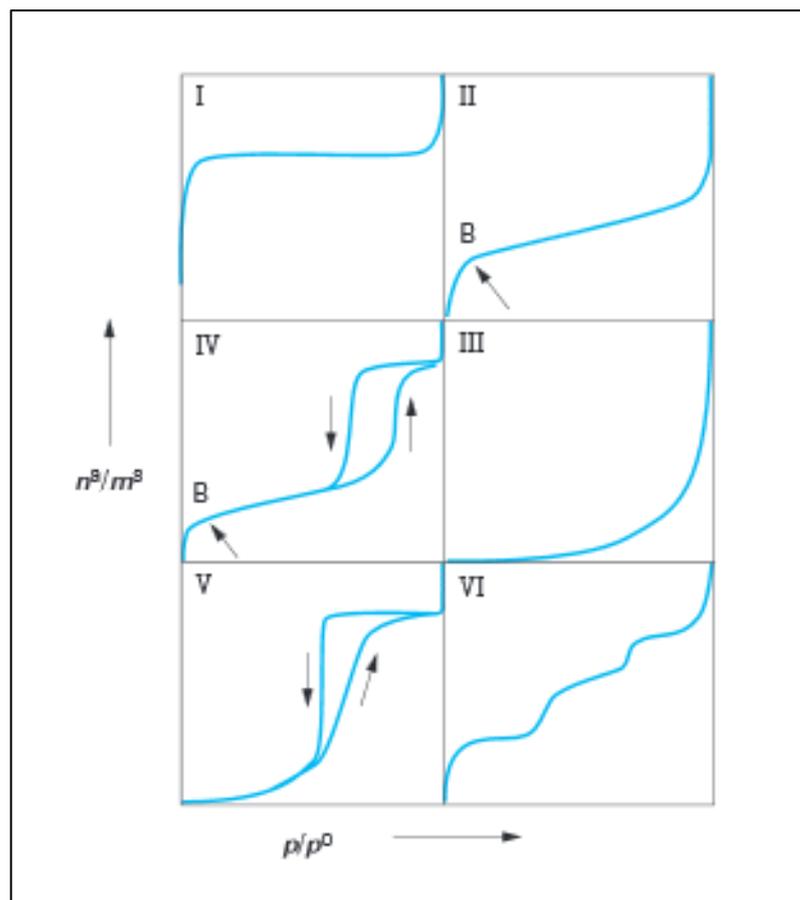


Figure 33 : Isothermes d'adsorption [Rouquerol, 2003]

## II.2.3. Adsorption en monocouche ou isotherme de type I

### II.2.3.1. Etat stationnaire

Le modèle le plus simple pour traduire une isotherme d'adsorption est celui de Langmuir. Il sert de base à des modèles plus complexes et correspond à l'isotherme de type I.

Les hypothèses de ce modèle sont :

- L'adsorption ne se produit que sur des sites à la surface du solide et, comme le nombre de site est défini, elle est limitée à une seule couche.
- Une molécule s'adsorbe sur un site. Si une molécule frappe un site libre, elle s'adsorbe (aucune énergie d'activation ne limite l'adsorption). Si une molécule frappe un site déjà occupé, elle rebondit de façon élastique et retourne dans le gaz sans perte d'énergie.
- Une molécule adsorbée est désorbée dès que les vibrations de réseau du solide lui fournissent une énergie supérieure ou égale à la chaleur d'adsorption.
- A l'équilibre, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de désorption.

Le modèle de Langmuir suppose de plus que :

- La surface est idéalement homogène et tous les sites sont donc équivalents
- Il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées sur des sites voisins.

La vitesse d'adsorption et de désorption peuvent s'exprimer en utilisant le formalisme de la cinétique chimique, en appelant P la pression,  $N_s$  le nombre total de sites et N le nombre de sites occupés :

$$V_{ads} = K_{ads}(N_s - N) \quad (3)$$

$$\text{avec } K_{ads} = K_{ads0} \exp\left(-\frac{E_{ads}}{RT}\right) \quad (4)$$

$$K_{ads} = K_{ads0} \quad (5) \text{ car par hypothèse } E_{ads} = 0$$

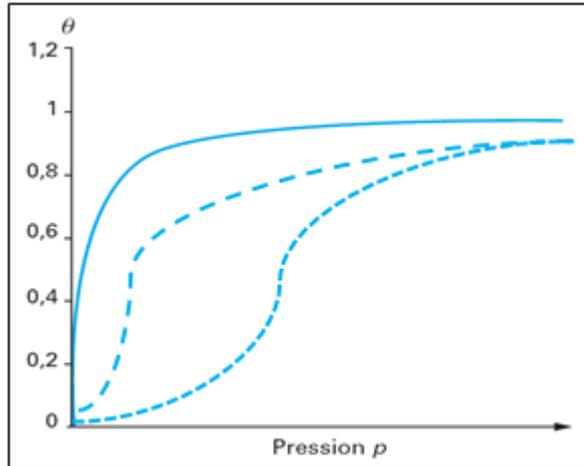
$$V_{des} = K_{des}N \quad (6)$$

$$\text{avec } K_{des} = K_{des0} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) \quad (7)$$

A l'équilibre, on a  $V_{ads}=V_{des}$  et en explicitant le taux de recouvrement  $\theta = N/N_s$ , on a :

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (8)$$

où  $K=K_{ads}/K_{des}$  est la constante d'équilibre de la « réaction chimique ». Ce modèle permet d'interpréter les isothermes de type I évoqués précédemment. Ainsi le modèle de Langmuir prévoit une saturation pour les pressions élevées [Figure 34] qui correspond à la monocouche ( $\theta=1$ ).



**Figure 34 : Isotherme d'adsorption de Langmuir pour différentes températures**

L'avancement à travers le temps de la réaction d'adsorption selon cette théorie peut être résumé par le tableau suivant :

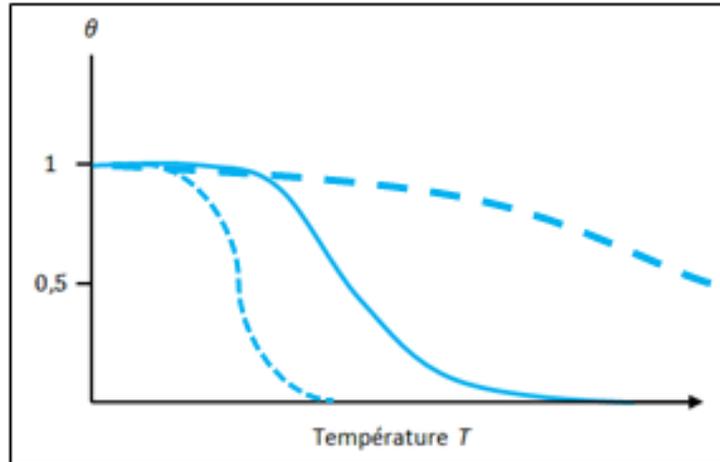
	Sites libres	Sites occupés
t=0	$N_0$	0
t	$N_0 (1-\theta)$	$N_0\theta$

**Tableau 6 : Avancement de la réaction d'adsorption selon la théorie de Langmuir avec  $\theta= f(P,T)$**

### II.2.3.2. Aspect cinétique

Pour des températures suffisamment basses, l'état d'équilibre n'est pas atteint et le taux de recouvrement peut être non nul pour une pression partielle nulle.

Une montée en température peut permettre d'atteindre cet état d'équilibre ( $\theta=0$  si  $P=0$ ), et on peut tracer une courbe de désorption dont la forme va dépendre du profil de température ( $T=f(t)$ ) [Figure 35].



**Figure 35 : Courbe de désorption pour différents profils de températures avec  $P=0$**

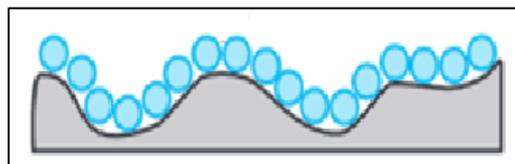
C'est cet aspect cinétique qui est mis à profit dans la préconcentration comme on le verra dans le paragraphe consacré à la thermodésorption.

## II.3. Méthodes de caractérisation de surfaces adsorbantes

### II.3.1. Evaluation de la surface spécifique (méthode BET)

Par définition la surface spécifique ou aire massique (notée  $S_{BET}$ ) est la quantité de surface développée par les particules d'une poudre. Cette grandeur quantifie l'étendue de l'interface solide/gaz et constitue une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés ainsi que des matériaux poreux. La surface spécifique est exprimée en  $m^2/g$ .

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) est essentiellement basée sur le recouvrement de la surface du matériau à étudier [Figure 36], par une couche de molécules adsorbées [Rasneur, 1982].



**Figure 36 : Couche de molécule adsorbées**

Cette méthode consiste à injecter un volume de gaz jusqu'à une pression  $P_0$  dans une enceinte maintenue à 77K avec de l'azote liquide contenant l'échantillon du matériau à analyser. La température de l'enceinte étant proche de la température de condensation de l'azote, cette condition permet l'adsorption de l'azote à la surface du matériau à analyser. La pression d'azote dans l'enceinte diminue jusqu'à une certaine pression d'équilibre. Une fois cet équilibre atteint, un volume d'azote (ou de krypton) est envoyé dans l'enceinte jusqu'à obtenir une nouvelle pression  $P_0$ .

Ce cycle est réalisé jusqu'à ce que la pression d'équilibre après adsorption soit égale à la pression  $P$ . La courbe représentant les rapport  $P/P_0$  en fonction des volumes de gaz injectés  $V$ , permet de déterminer la surface spécifique et la distribution de pores de l'échantillon [Valdivieso, 2002]. Les appareils BET utilisés pour cette étude sont le Micromeritics ASAP 2000 et le Micromeritics ASAP 2020.

### II.3.2. Evaluation de la porosité

En général, les grains d'une poudre fine ont tendance à s'assembler plus ou moins solidement sous l'action des forces de surface, pour former des agglomérats (si les grains sont faiblement liés entre eux) ou des agrégats (à haute température sous l'action d'une pression mécanique, les grains sont alors fortement liés).

L'espace entre les grains au sein d'un agrégat ou d'un agglomérat, ainsi que l'espace entre les agrégats et les agglomérats constitue un système poreux dans lequel la forme des pores dépend des caractéristiques de ces entités.

Trois familles de pores sont en général distinguées. La classification est fondée sur le fait qu'à chaque intervalle de taille correspondent des phénomènes d'adsorption caractéristiques :

- les micropores de diamètres inférieurs à 2 nm (volume adsorbé important pour des faibles pressions relatives),
- les mésopores de diamètres compris entre 2 nm et 50 nm (pour lesquels un phénomène de condensation capillaire est observé),
- les macropores de diamètres supérieurs à 500 nm (hors du domaine d'application de l'adsorption physique des gaz).

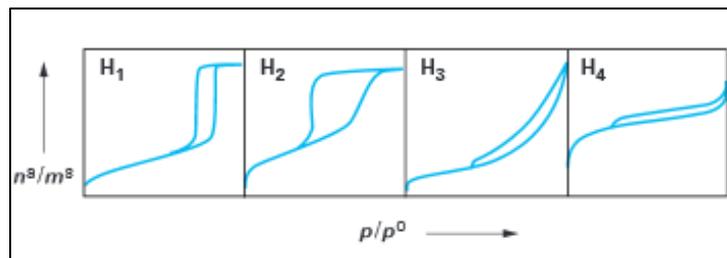
Le volume poreux total  $V_P$  est la somme des volumes macroporeux, mésoporeux et microporeux.

En général, un solide présente une répartition large de tailles de pores, pouvant aller des macropores aux micropores [Valdivieso, 2002].

Il faut également distinguer deux types de porosité :

- la porosité ouverte, c'est-à-dire celle accessible aux molécules gazeuses,
- la porosité fermée, inaccessible aux gaz.

La plupart des techniques de porosimètre permettent d'accéder au volume poreux et aux distributions de tailles des pores correspondant à la porosité ouverte [Rouquerol, 2003]. De plus la forme des boucles d'hystérésis obtenues avec des gaz comme l'azote au cours d'une analyse B.E.T permet d'estimer le type de porosité. En effet il est fréquent d'observer une hystérésis de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption. Les différentes formes [Figure 37] de cette boucle ont été classées de la manière suivante :



**Figure 37 : Différentes boucles d'hystérésis lors de l'évolution des quantités d'un gaz comme l'azote en fonction de sa pression partielle pour les phénomènes d'adsorption et de désorption [Rouquerol, 2003]**

- La boucle d'hystérésis  $H_1$  est observée dans le cas d'adsorbant ayant une distribution étroite de mésopores.
- La boucle d'hystérésis  $H_2$  correspond à un adsorbant ayant des mésopores en intercommunication.
- La boucle d'hystérésis  $H_3$  est observée pour un adsorbant formé d'agrégats, avec une adsorption sous forme de condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide, et qui n'est pas caractéristique d'une mésoporosité finie.
- La boucle d'hystérésis  $H_4$  est observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuilletés liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire [Rouquerol, 2003].

### II.3.2.1. Porosimétrie par la méthode B.J.H

Pour déterminer la distribution en taille des pores, la méthode B.J.H (Barrett Joyner, Halenda) peut être utilisée. Cette méthode est basée sur l'isotherme de désorption (celle-ci est à l'équilibre thermodynamique, à la différence de l'isotherme d'adsorption).

Pour cette méthode, l'isotherme de désorption est décomposée en étapes successives : lors de la première étape, les plus grands pores sont vidés de leur condensat, ce qui laisse néanmoins une couche adsorbée sur les parois de ces pores. Lors de la deuxième étape et des suivantes, la méthode prend en compte deux phénomènes superposés :

- les pores d'un rayon donné qui se vident à une pression relative  $P/P_0$ .
- la diminution de l'épaisseur  $\Delta t$  de la couche adsorbée sur les parois des pores déjà vidés ou sur la surface non poreuse du solide (relation entre  $t$  et  $P/P_0$ )

Les diamètres des pores accessibles par la méthode B.J.H sont compris entre 0,1 nm et 10  $\mu\text{m}$ . L'appareil BET utilisé pour cette étude est le Micromeritics ASAP 2020.

### II.3.2.2. Porosimétrie par intrusion de mercure

Le principe de la porosité mercure consiste à faire pénétrer un liquide non mouillant (le mercure) dans les pores d'un solide, sous l'effet de la pression  $P$  sur ce liquide. Le mercure ne mouille pas et ne dissout pas la surface des solides. La pression à exercer est d'autant plus forte que le rayon  $r$  des pores est petit, selon l'équation qui permet de calculer  $r$  :

$$P r = -2\gamma\cos\theta$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide (environ  $480 \cdot 10^{-5} \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour le mercure) et  $\theta$  est l'angle de mouillage du liquide avec le matériau (il dépend de l'état de la surface du solide) [Valdivieso, 2002].

Il suffit alors de mesurer la quantité de liquide disparue (c'est-à-dire qui a pénétré dans les pores) en fonction de la pression exercée, pour obtenir la courbe donnant le volume de mercure introduit en fonction du rayon des pores (courbes cumulées) [Valdivieso, 2002].

En utilisant le mercure et en faisant un vide primaire préalable dans la cellule contenant l'échantillon, on peut atteindre une très large étendue de rayons de pores : des macropores d'un rayon voisin de 70  $\mu\text{m}$  (pour une pression de 0,1 atm) jusqu'aux mésopores d'un rayon d'environ 4 nm (pour une pression de 2000 atm). L'appareil utilisé pour cette méthode est l'AutoPore IV 9500 V1.03 de la société Micromeritics.

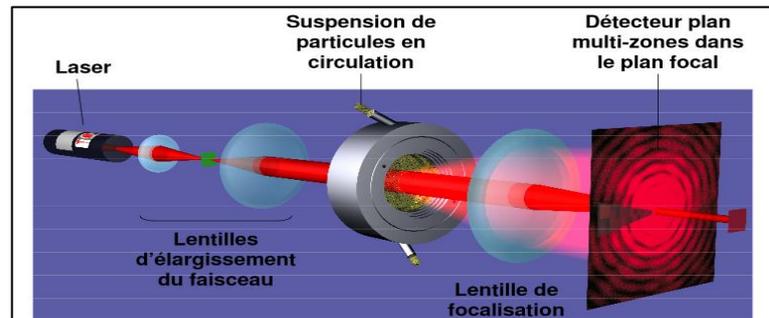
Les techniques de porosimétrie B.J.H et porosimétrie mercure sont complémentaires car elles ne permettent pas d'atteindre les mêmes valeurs de porosité.

### II.3.3. Evaluation de la granulométrie

La diffraction laser est largement employée comme technique de mesure de distribution granulométrique pour des matériaux allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs millimètres. Les avantages de cette technique correspondent aux propriétés suivantes :

- une large gamme d'analyse (du submicronique au millimètre),
- des mesures rapides,
- une répétabilité avec un grand nombre de particules échantillonnés à chaque mesure,
- un contrôle du processus de dispersion des particules,
- une absence d'étalonnage ou une vérification aisée grâce à des étalons standards,
- une technique parfaitement établie et couverte par l'ISO13320 (2009).

Ainsi, la diffraction laser permet l'évaluation des distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées [Figure 38]. Les grosses particules diffusent la lumière à des angles supérieurs à ceux des petites. Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction et ceci grâce à la théorie de Mie. La taille des particules est représentée par le diamètre de la sphère équivalente, ayant le même volume que la particule.



**Figure 38 : Schéma de principe de la granulométrie laser**  
 [http://www.coulomb.univmontp2.fr]

La diffraction laser utilise donc la théorie de la lumière de Mie pour calculer la distribution granulométrique des particules sur la base sphérique équivalente en volume. La théorie de Mie suppose que les propriétés optiques de l'échantillon mesuré et du dispersant (indices de réfraction) soient connues. Généralement, les propriétés optiques du dispersant sont relativement simples à trouver dans la documentation publiée et beaucoup d'instruments modernes intègrent une base de données contenant les indices des dispersants les plus courants. Lorsque les propriétés optiques d'un échantillon ne sont pas connues, l'utilisateur peut les mesurer ou les estimer à partir d'une approche itérative basée sur le degré d'ajustement entre les données modélisées et les données réelles collectées pour l'échantillon.

Une approche simpliste consiste à utiliser l'approximation de Fraunhofer, qui ne nécessite pas de connaître les propriétés optiques de l'échantillon. Cette approche donne des résultats précis pour les particules supérieures 60  $\mu\text{m}$ . Toutefois, une grande précaution s'impose dans le cas de particules inférieures à 50  $\mu\text{m}$  ou de particules relativement transparentes.

L'appareil utilisé dans cette étude est un granulomètre laser de la société Malvern dont le module de dispersion en voie liquide correspond au modèle Hydro 2000 G.

Remarque :

Les mesures de distribution granulométrique peuvent également être réalisées à l'aide de technique de traitement d'images obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB). En effet cette technique est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le MEB principalement utilisé correspond au JEOL JSM-6500F.

## II.4. Matériaux adsorbants

### II.4.1. Généralités sur les matériaux adsorbants

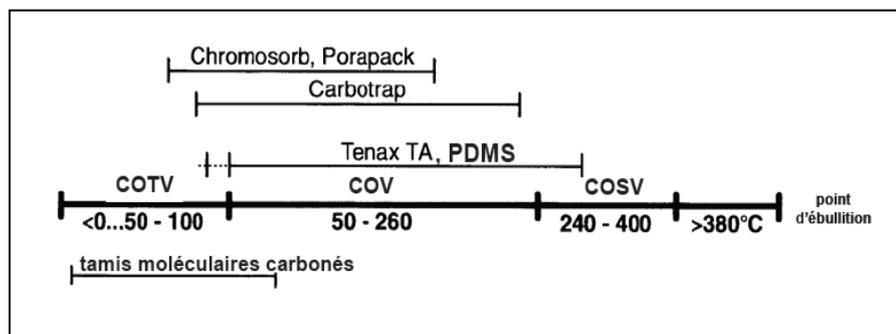
La majorité des adsorbants utilisés pour le piégeage de gaz sont principalement de deux types : les adsorbants carbonés et les polymères organiques.

Parmi les adsorbants carbonés, figurent les noirs de carbone graphité qui conviennent pour le prélèvement d'une large gamme de COV (de C<sub>2</sub> à C<sub>14</sub>) et en particulier les composés polaires.

Depuis les années 1970, plusieurs polymères comme le polydiméthylsiloxane (PDMS) ont été synthétisés comme support de prélèvement. Ces supports sont destinés au piégeage d'une large gamme de composés à l'exception des produits très volatils (éthane, éthylène, chlorure de vinyle), et de certaines substances polaires à faibles poids moléculaires (alcools, cétones, aldéhydes).

D'autres matériaux comme les zéolithes ont montré des capacités d'adsorption intéressantes pour la préconcentration [Mohsen, 2013], mais nous avons fait le choix de nous focaliser sur les matériaux carbonés et les polymères.

Un classement des adsorbats selon leurs points d'ébullition et des adsorbants appropriés [Figure 39] peut être réalisé.



**Figure 39 : Classement des COV selon leur point d'ébullition et des adsorbants appropriés [Cozic, 2004]**

**(COTV : Composés Organiques Très Volatils et  
COSV : Composés Organiques Peu Volatils)**

Notons tout de même que peu de matériaux adsorbants sont connus pour être efficaces pour des composés dont le point d'ébullition est supérieur à 240°C. Un

de nos challenges sera d'identifier un tel matériau afin de l'utiliser pour nos travaux sur les vapeurs d'explosifs.

#### II.4.1.1. Charbon actif

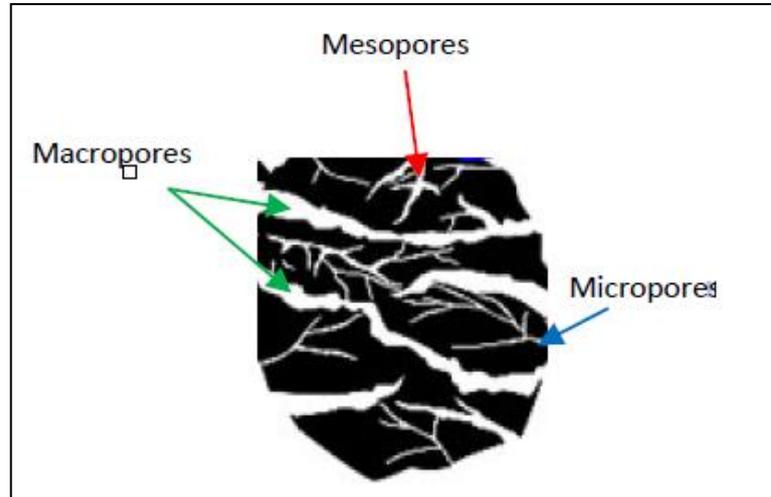
Il n'y a pas de définition précise du charbon actif, mais en général, il s'agit d'un matériau carboné présentant une surface spécifique importante.

Un charbon actif doit avoir une surface d'au moins  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les adsorbants de ce type utilisés dans l'industrie ont une surface spécifique d'environ  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

A cause de leur forme sphérique, les charbons actifs ont été utilisés dans certains tests permettant de valider la méthode BET.

Ils présentent une large distribution de taille de pores allant des micros aux macropores.

Cette disparité de taille s'explique par une activation thermique à l'origine du développement microporeux et une présence de défauts dans la matière synonyme de macro et de mésoporosité [Figure 40]. La théorie des pores en fente s'impose comme la forme la plus probable des pores des charbons actifs étant donné que ces pores ont pour origines les lacunes et les espaces vacants séparant les plans graphitiques.



**Figure 40 : Différents types de pores dans une poudre de carbone**  
[Lahlou, 2011]

Les charbons actifs sont des matériaux microporeux et amorphes traités thermiquement et/ou chimiquement pour ouvrir un nombre important de leur pores. L'activation est en effet un procédé au cours duquel la porosité de ces

matériaux carbonés s'ouvre et se développe, menant à une surface développée importante.

Une activation chimique peut également être réalisée en mélangeant physiquement des granules de KOH et la poudre de carbone. Ce mélange est traité thermiquement et l'oxydation de l'ensemble dû à l'oxygène issu des granules entraîne une formation et une modification de la porosité.

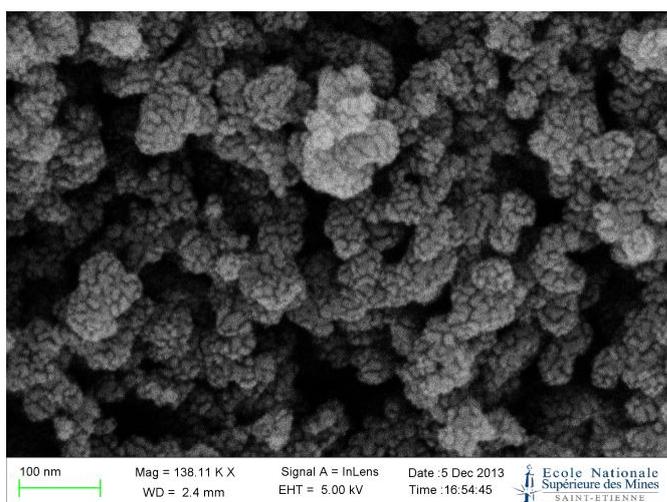
Dans notre cas, nous n'avons pas réalisé d'activation de notre nanopoudre car un apport significatif pour le procédé n'a pas été observé.

En général, plus la surface spécifique est importante, plus la capacité d'adsorption est importante. Cependant concernant les matériaux carbonés, il a été démontré que la capacité d'adsorption est plus liée à la distribution des pores qu'à la surface spécifique.

De tels matériaux présentent des pores très étroits qui sont adaptés pour la rétention de petites molécules dans la phase gazeuse comme bon nombre d'hydrocarbures. Ces matériaux ne présentent pas de structures très bien définies et ont des propriétés physico-chimiques complexes. De plus leur structure poreuse provoque des limitations de transfert de masse, lors de l'adsorption et de la désorption.

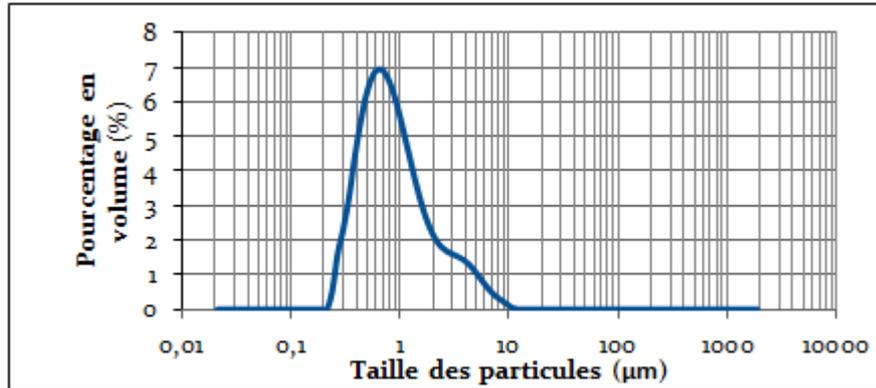
Le matériau le plus utilisé au cours de nos travaux correspond à une nanopoudre de carbone fournie par Sigma Aldrich. La surface spécifique développée par ce matériau est de  $95 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Les micropores et les mésopores de la nanopoudre de carbone utilisés [Figure 41] sont observables sur la photographie MEB suivante.



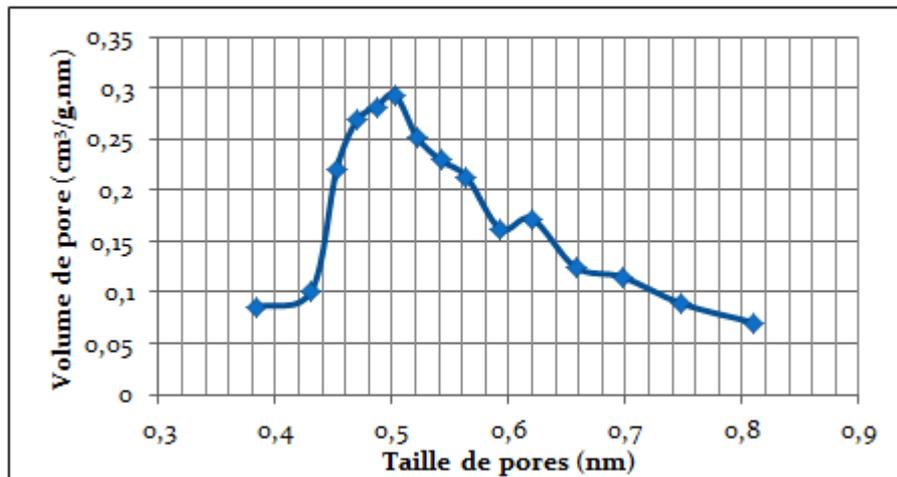
**Figure 41 : Image MEB de la nanopoudre de carbone**

A l'aide de la microscopie électronique nous avons pu observer que la distribution en taille de cette poudre est assez large. A l'état brut, cette poudre de carbone a tendance à s'agglomérer et former des particules volumineuses. Cette distribution en taille [Figure 42] a été caractérisée par granulométrie.



**Figure 42 : Répartition de la taille des particules de la nanopoudre de carbone brute**

Ce profil de granulométrie présenté par la Figure 42 montre qu'il existe principalement deux populations d'agglomérats qui se confondent : les particules comprises entre 200 nm et 3 µm et celle comprises entre 1 et 10 µm. Cependant les particules élémentaires de cette poudre sont de l'ordre de 100 nm comme nous pouvons le voir sur l'image MEB de la Figure 41. Ces grains présentent une quantité de micropores importante [Figure 43]. La méthode BJH a permis d'estimer la microporosité.



**Figure 43: Distribution des micropores de la nanopoudre de carbone (méthode BJH)**

Le matériau étudié présente des tailles de pores caractéristiques des nanopoudres de carbone, à savoir des micropores de 0,5 nm.

Ce matériau présente des propriétés [Tableau 7] intéressantes pour le développement de préconcentrateur. Sa faible granulométrie est intéressante pour les dépôts par voie fluide présentés au chapitre 3. Globalement ces matériaux carbonés apparaissent bien adaptés pour l'exploitation de phénomènes d'adsorption et de désorption.

Propriétés	Valeurs
Structures chimique	Carbone
Affinité avec l'eau	Forte
Dimension des pores	0,5 nm
Densité	0,25 g/cm <sup>3</sup>
Granulométrie	100 nm
Température maximale d'utilisation	600°C

**Tableau 7 : Propriétés de la nanopoudre de carbone**

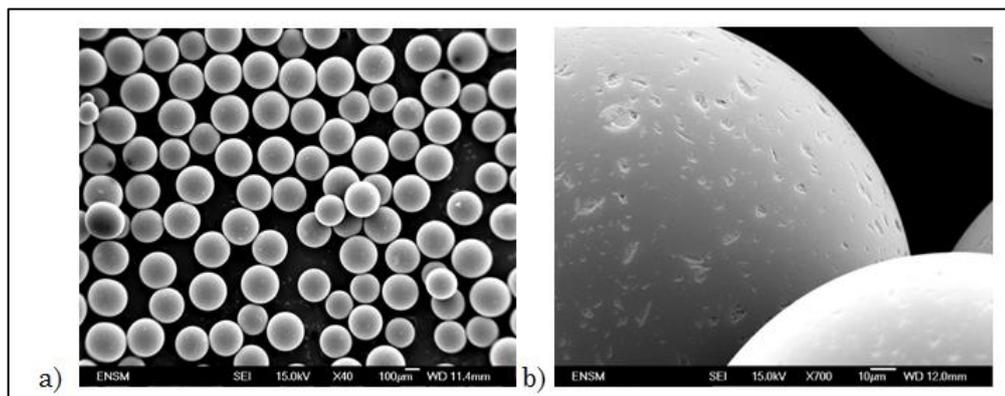
Ce type d'adsorbant permet de piéger des COV comme le benzène [Camara, 2010] et sera donc majoritairement utilisé pour la préconcentration de ce type de composés chimiques.

#### II.4.1.2. Granules de carbone commerciaux « Carbotrap® »

Pour les applications de surveillance de l'air, les matériaux de type Carbotrap® sont également utilisés pour piéger une large gamme de composés organiques dans l'air, allant de « grosses » molécules de type aromatique (BTX, benzène, toluène) aux molécules plus petites comme les hydrocarbures aliphatiques (C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>.)

Les matériaux Carbotrap® sont largement utilisés comme supports pour des phases stationnaires dans les colonnes de chromatographie gazeuse.

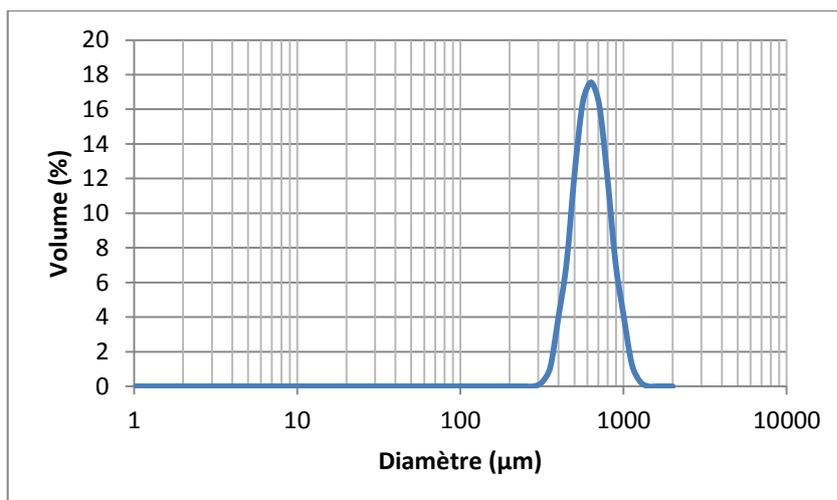
La poudre de Carbotrap® utilisée correspond à des granules de carbone [Figure 44] sous forme de graphite.



**Figure 44 : Image MEB a) de la poudre de Carbotrap®, b) de l'état de surface sur un grain de Carbotrap®**

Cette poudre de carbone semble présenter des grains avec des dimensions importantes qui seront par conséquent plus difficiles à inclure dans un microréacteur par voie fluïdique.

La distribution en taille de ces granules [Figure 45] est étudiée à l'aide de la technique de diffraction laser.



**Figure 45 : Répartition de la taille des particules de la poudre de Carbotrap® dans de l'eau**

Cette étude confirme bien que les granules de cette poudre ont des dimensions supérieures à 200 µm. Malheureusement ces particules sont difficilement broyables.

Enfin, le Carbotrap® présente très peu de porosité et une surface spécifique faible (10 m<sup>2</sup>/g) pour un composé carboné, et donc une capacité d'adsorption limitée pour les COV.

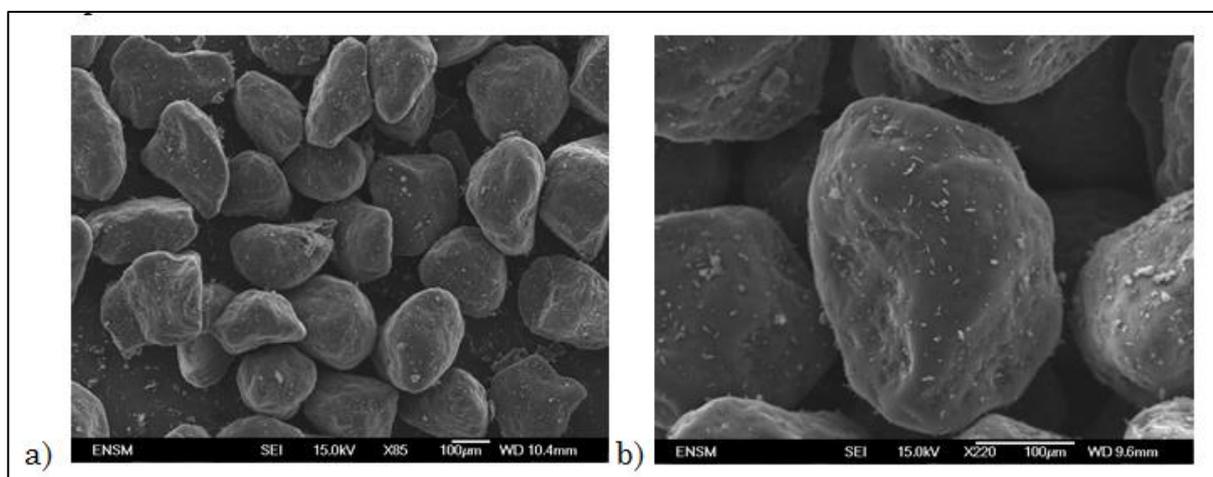
Ce matériau, souvent utilisé pour des applications en chromatographie en tant que piège, ainsi que pour l'échantillonnage, ne présente pas les caractéristiques optimales pour les méthodes de dépôt et de préconcentration.

Il ne sera donc pas retenu pour la suite de l'étude.

#### II.4.1.3. Autre poudre de carbone commerciale, « Carbopack™ »

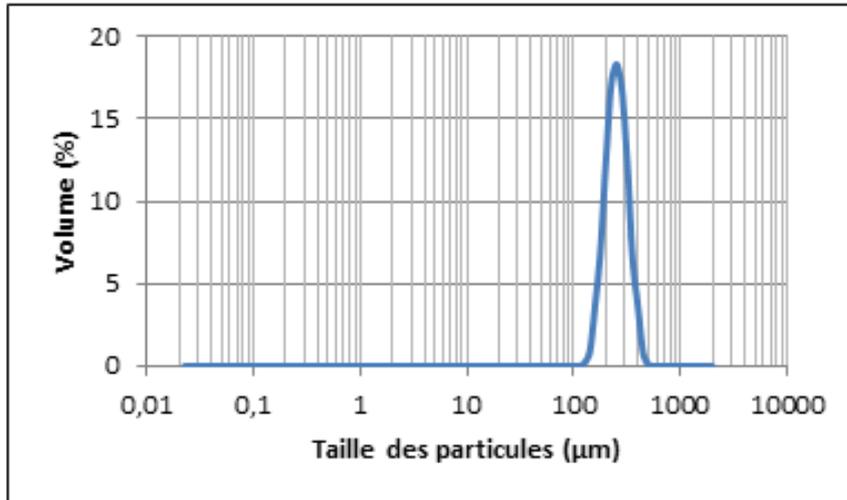
Tout comme les Carbotrap® présentés précédemment, les Carbopack™ sont également utilisés comme supports pour des phases stationnaires dans les colonnes GC.

Ces matériaux ne se présentent pas sous forme de granules, mais sous forme de grains présentant des formes irrégulières avec des tailles d'environ 100 à 200  $\mu\text{m}$  [Figure 46].



**Figure 46 : Image MEB a) de la poudre de Carbopack™ B, b) de l'état de surface sur un grain de Carbopack™ B**

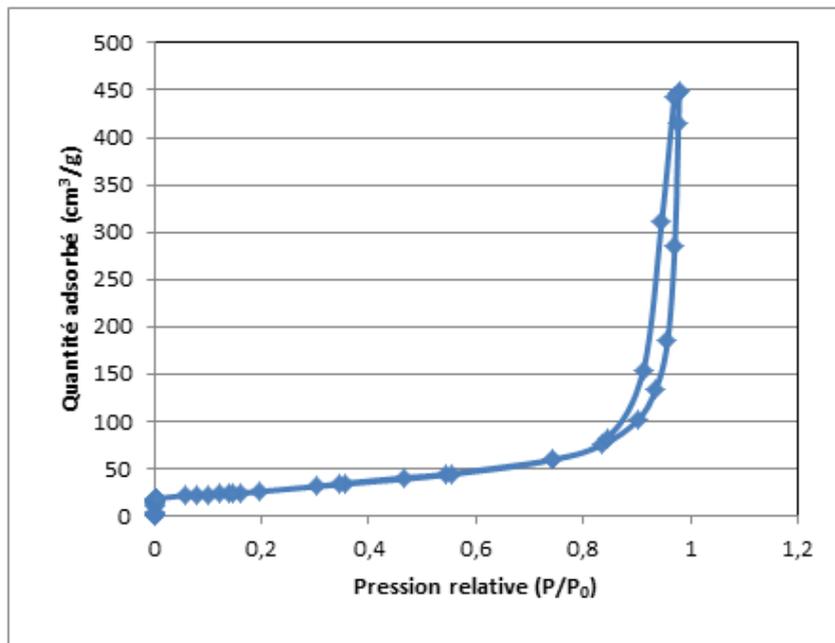
La surface spécifique de cette poudre est de 100  $\text{m}^2/\text{g}$  et la distribution en taille des grains présente une certaine homogénéité [Figure 47]



**Figure 47 : Répartition de la taille des particules de la poudre de Carbpacck™ B**

La taille de ces particules n'est également pas compatible avec un dépôt par voie fluïdique mais la surface développée reste très intéressante pour l'utilisation dans un préconcentrateur avec une température limite d'utilisation de 600°C.

L'isotherme d'adsorption de le poudre de Carbpacck [Figure 48] correspond à une courbe de type IV caractéristique des solides mésoporeux.



**Figure 48 : Isothermes de la poudre de Carbpacck™ B**

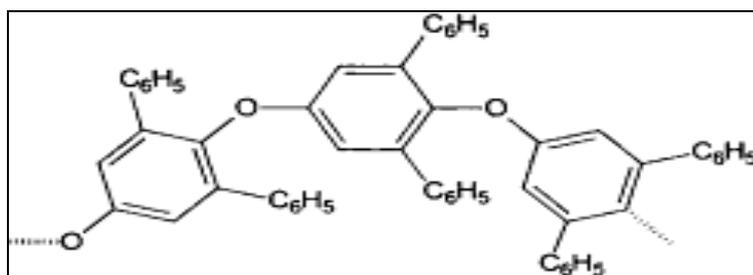
Ce matériau présente une isotherme caractéristique des solides avec une distribution étroite de mésopores. Cette propriété est intéressante pour l'adsorption de molécules volumineuses.

Le Carbopack™ B sera retenu pour une application concernant les vapeurs de composés explosifs qui présentent des pressions de vapeur saturante faibles comme cela est reporté dans certains travaux dans la littérature [Tian, 2005][Serrano, 2013]. La méthode de dépôt de ce solide devra être adaptée car la taille des grains est trop importante par rapport au diamètre des capillaires permettant le dépôt par voie fluïdique.

#### II.4.2. Les polymères : le Tenax

Les polymères font l'objet d'une attention particulière surtout dans le domaine de la préconcentration où la possibilité de les synthétiser ou même de les fonctionnaliser de manière in-situ ouvre de nombreuses perspectives.

Le Tenax TA [Figure 49] est une résine de polymère poreux à base d'oxyde de 2,6-diphénylène.

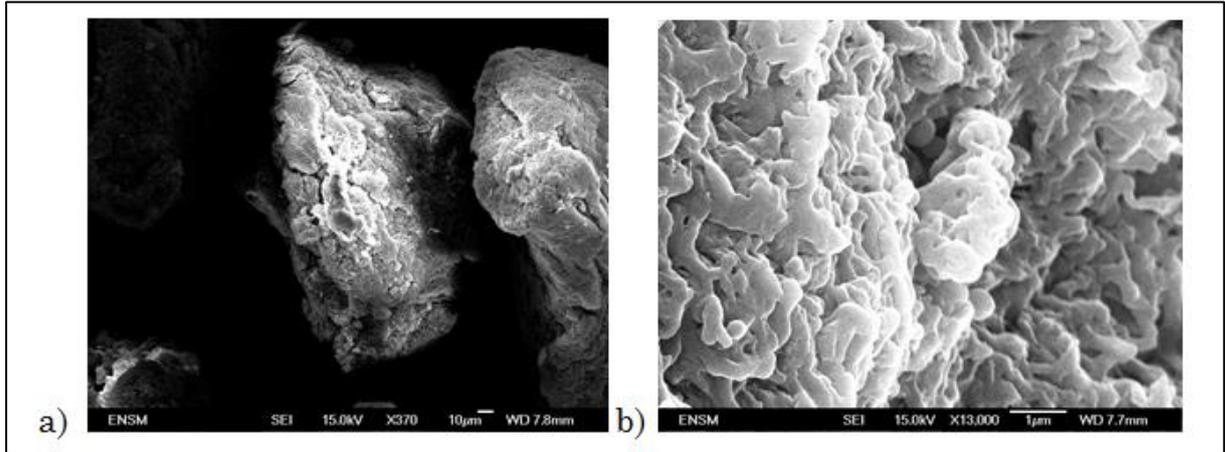


**Figure 49 : Structure du polymère Tenax TA**

Ce polymère est largement utilisé pour de nombreuses applications dans la préconcentration des COV dans l'air ou en milieu humide à cause :

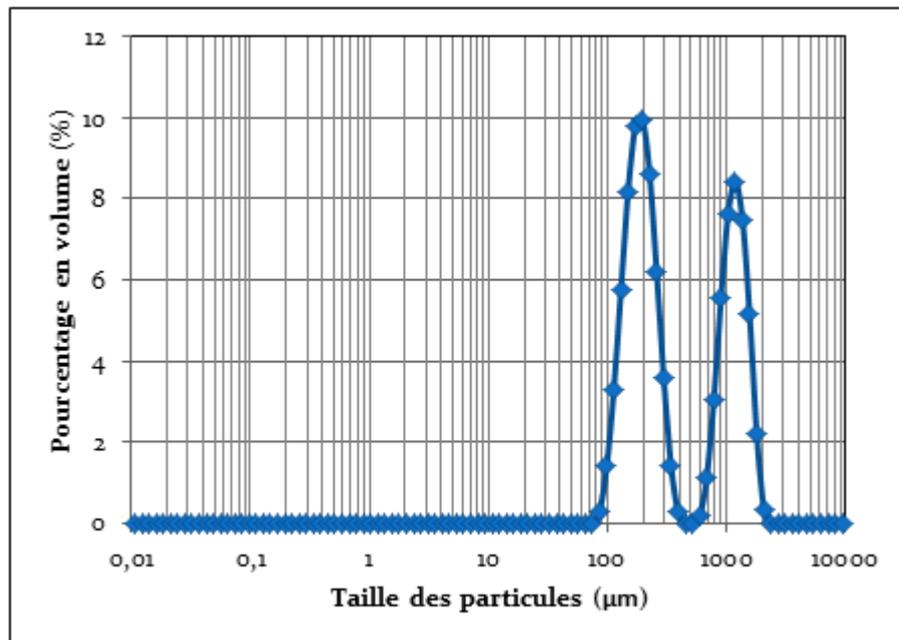
- de son caractère hydrophobe,
- de son faible niveau d'impuretés,
- et enfin, de sa stabilité thermique jusqu'à des températures de l'ordre de 350°C.

La morphologie des grains de Tenax a été observée par microscopie électronique à balayage [Figure 50] afin de mettre en évidence la présence des pores.



**Figure 50 : Image MEB a) de particules de poudre de Tenax TA, b) de la porosité à la surface d'une particule de grain de Tenax TA**

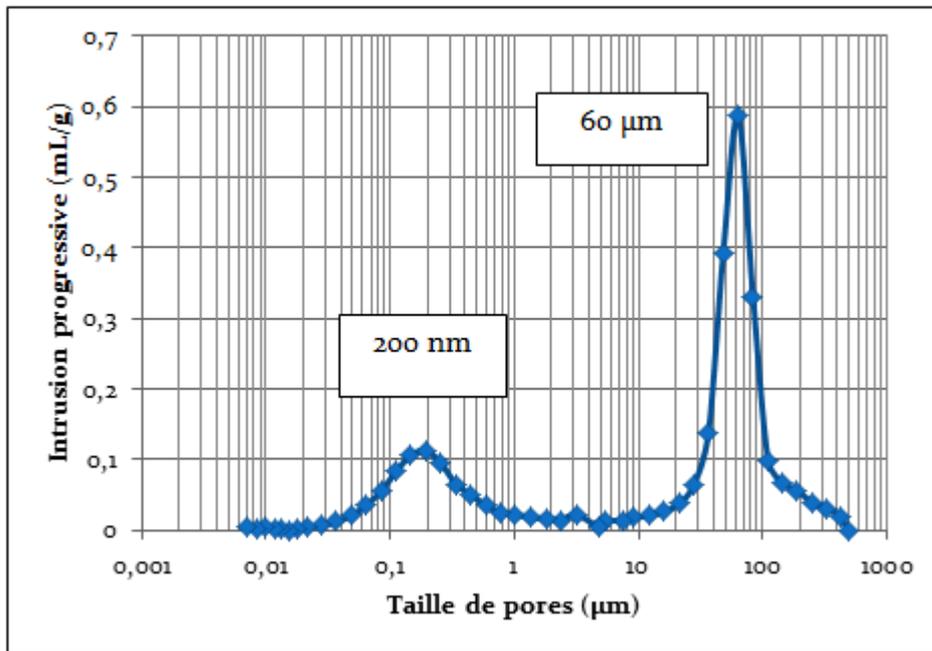
La poudre de polymère présente une large distribution en taille de ces particules [Figure 51] très particulière avec deux types de particules dont les tailles sont centrées autour de 200  $\mu\text{m}$  et de 1 000  $\mu\text{m}$ . Cette particularité constitue une difficulté dans la mise en place de cet adsorbant dans un microréacteur. En effet un tamisage sera nécessaire afin d'assurer l'homogénéité de la surface adsorbante à l'intérieur du système.



**Figure 51 : Répartition de la taille des particules de la poudre de Tenax TA**

La présence de deux types de grains, ou deux populations de grains s'observent également sur la répartition de la taille des pores de la poudre.

Cette répartition a été étudiée à l'aide de la porosité Mercure [Figure 52]



**Figure 52 : Distribution des pores de la poudre de Tenax TA**

Les propriétés physiques résultant de ces caractérisations et semblant être intéressantes pour la préconcentration sont résumé dans le Tableau 8.

Propriétés	Valeurs
Structures chimique	Résine oxyde 2,6-diphénylène
Affinité avec l'eau	Faible
Surface spécifique	20 m <sup>2</sup> /g
Volume de pores	2,4 cm <sup>3</sup> /g
Densité	0,25 g/cm <sup>3</sup>
Granulométrie	200 µm
Température maximale d'utilisation	300°C

**Tableau 8 : Propriétés de la poudre de Tenax TA**

Cette poudre présentant une surface spécifique et une morphologie intéressantes sera donc conservée pour la suite de l'étude. Cependant étant donné les dimensions des particules de cette poudre, la méthode de remplissage doit également être adaptée.

### II.4.3. Les Siliciums poreux

Au cours de la thèse précédente [Camara, 2009], il a été mis en évidence que le silicium poreux présentait une capacité d'adsorption non négligeable en raison de la surface spécifique développée par ce matériau.

Le silicium, matériau constituant le composant MEMS, peut alors également être utilisé comme matériau adsorbant en développant par anodisation électrochimique de la porosité à sa surface. Ainsi obtenu, ce matériau présente une surface spécifique de l'ordre de la dizaine de  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Une large gamme de phénomènes particuliers souvent mal connus, peuvent intervenir lors des processus électrochimiques réalisés avec du silicium.

Le silicium poreux comme son nom l'indique, est une éponge cristalline, obtenue par attaque électrochimique d'un substrat monocristallin du silicium dans une solution, le plus souvent à base d'acide fluorhydrique concentré (HF). Le silicium constitue l'anode, tandis qu'un métal inerte (platine) immergé dans l'électrolyte joue le rôle de la cathode.

#### II.4.3.1. Anodisation électrochimique

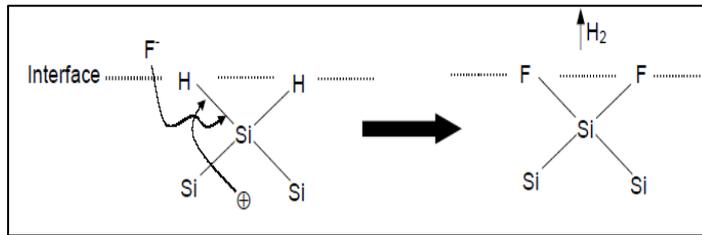
L'anodisation électrochimique est une gravure du silicium dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique (HF). Cette technique est basée sur le principe de dissolution du silicium dans l'électrolyte.

##### II.4.3.1.i. . Mécanisme de dissolution du Si

Les modèles de dissolution proposés sont nombreux et variés. Ils s'appuient généralement sur des réactions chimiques occasionnées par les différences d'activité chimique à la surface du substrat pouvant provenir soit des défauts électriques (effet de pointe) due à des irrégularités à la surface du silicium, soit à cause d'une instabilité du front de dissolution. Cependant, ces modèles convergent vers la croissance d'un front de dissolution localisé au fond de la couche poreuse, seul endroit où coexistent le silicium, les ions fluors et les trous. Parmi ces mécanismes, on peut citer celui de Lehman et Gösele [Lehman, 1991].

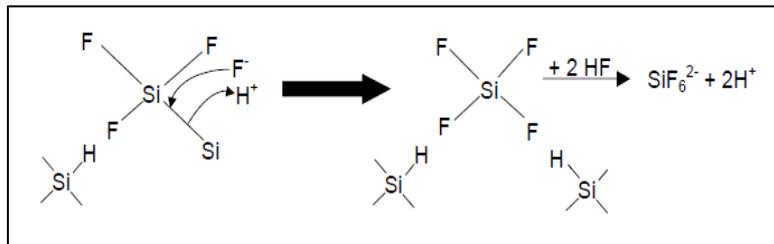
Selon ce modèle, le contact entre la solution d'acide fluorhydrique et le substrat du silicium provoque une passivation de la surface du silicium qui reste inerte à l'attaque des ions fluor tant qu'un courant n'est pas appliqué. Un trou créé par l'application d'un courant entraîne la polarisation d'une liaison Si-H et

facilite la substitution de liaison devenue fragile. Cette liaison Si-F polarise à son tour une seconde liaison Si-H qui sera substituée à une liaison Si-F entraînant le dégazage d'hydrogène et la libération d'un électron [Figure 53].



**Figure 53 : Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions F<sup>-</sup> et l'apport de trous d'après Lehman et Gösele [Roussel, 2000]**

Etant donné que les liaisons Si-F sont plus polarisées que les liaisons Si-Si, les molécules SiF<sub>4</sub> ainsi créées se libèrent sous l'attaque du complexe HF/H<sub>2</sub>O. La surface résultante est ensuite passivée de nouveau par des atomes d'hydrogène. La libération d'une molécule de SiF<sub>4</sub> a pour conséquence la création d'une lacune à la surface du substrat de Si entraînant ainsi une modification de la répartition du champ électrique et un transfert des trous provenant de l'anode vers la zone déjà attaquée [Figure 54].



**Figure 54 : Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes de silicium sous forme gazeuse [Roussel, 2000]**

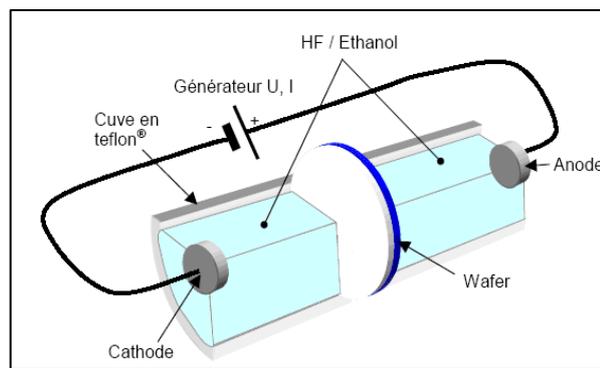
L'efficacité de cette technique de porosification dépend de la cellule anodique, mais également des paramètres expérimentaux tels que la densité de courant, la durée de gravure et les spécificités du substrat à graver.

Une difficulté de cette technique est de réaliser une surface poreuse homogène. Le manque d'homogénéité au niveau de la densité des pores de la couche poreuse est essentiellement dû aux forts champs électriques canalisés par les bords délimitant la zone à traiter, alors que le cœur du dispositif est balayé par de faibles champs électriques.

### II.4.3.1.ii. Cellule d'anodisation

La gravure anodique se fait généralement dans des cellules, en présence d'une solution d'acide fluorhydrique. Ces cellules présentent un double contact liquide dans lesquelles le substrat de silicium est mis en sandwich entre deux supports en téflon libérant ainsi uniquement la zone à porosifier immergée dans l'électrolyte.

Deux électrodes en platine de diamètre extérieur identique à celui de la zone à porosifier permettent le transfert d'électrons entre les deux électrolytes à travers le substrat de silicium [Figure 55].



**Figure 55 : Schéma de la cellule d'anodisation électrochimique [Roussel, 2000]**

L'utilisation de cet appareil a été réalisée à l'Institut de Microtechnologie de Neuchâtel au cours de la collaboration pour le développement de préconcentrateurs lors de ces travaux.

### II.4.3.1.iii. Densité de courant

La densité de courant d'anodisation est un paramètre essentiel pour le contrôle de la morphologie du silicium poreux.

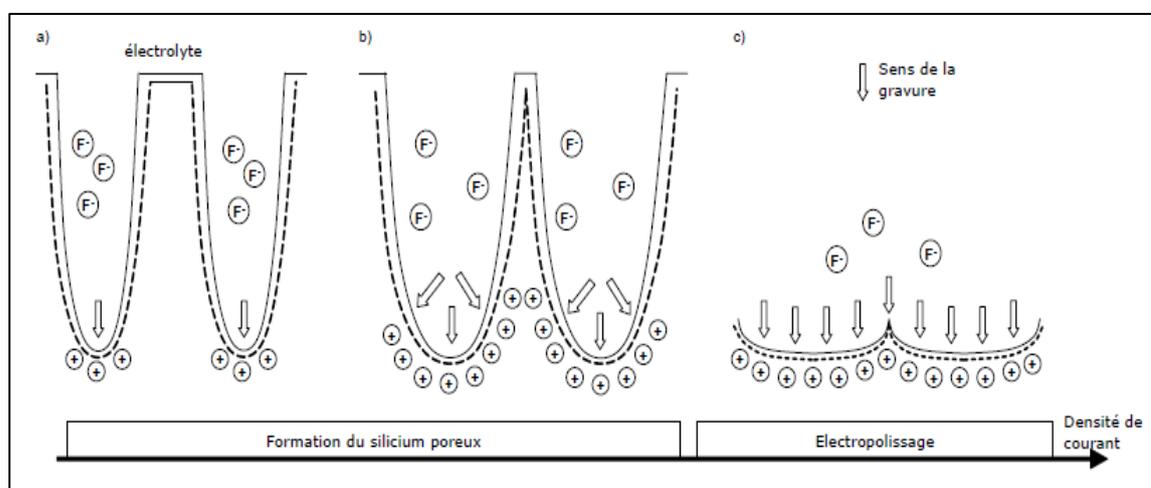
Il existe deux principaux régimes de courant d'anodisation qui sont fonction de la valeur de la densité de courant

- Le régime de nanostructuration : Pour une faible densité de courant, le nombre d'ions fluor à la surface est supérieur à celui des trous. Les trous peu nombreux s'accumulent préférentiellement au fond des pores sous l'action du champ électrique local plus élevé [Figure 56 a)]. La gravure est alors prépondérante au fond des pores. Pour une densité de courant plus élevée, la résistance de l'interface diminue et une plus large surface des pores est polarisée en direct en favorisant une gravure latérale plus

importante et par conséquent un accroissement de la porosité [Figure 56 b)].

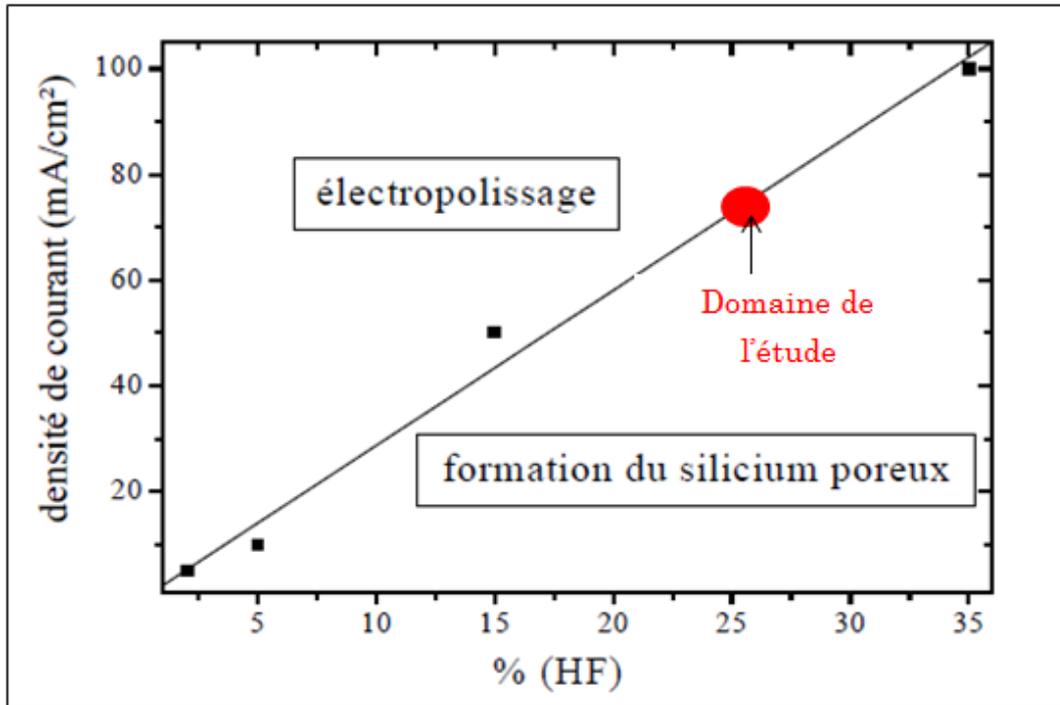
- Le régime d'électropolissage : Au-delà d'un certain seuil de courant, la dissolution anodique est contrôlée par la densité de charges fournies par le substrat et non plus par la diffusion des espèces ioniques de l'électrolyte. Les trous migrent sur toute la surface du silicium. Les ions fluorures sont attirés préférentiellement au niveau des défauts de la surface sous l'action d'effets de pointe du champ électrique, tendant à graver ces aspérités et ainsi lisser la surface du substrat [Figure 56 c)].

Dans notre cas la densité de courant est de  $80 \text{ mA/cm}^2$  car les meilleurs résultats en terme de porosité ont été obtenus avec cette valeur.



**Figure 56 : Influence de la densité de courant sur les régimes d'anodisation**  
**a) faible densité de courant : gravure localisée au fond des pores, b) moyenne densité de courant : élargissement des pores, c) forte densité de courant : régime d'électropolissage [ Mery, 2006]**

Les domaines d'électropolissage et de formation du silicium poreux dépendent à la fois de la densité de courant et concentration en acide fluorhydrique du bain [Figure 57].



**Figure 57 : Régime de gravure : nanostructuration ou électropolissage du silicium poreux [Périchon, 2001]**

#### II.4.3.1.iv. . Concentration de l'électrolyte.

L'électrolyte utilisé lors de l'anodisation électrochimique, est pour la plupart, constitué d'acide fluorhydrique dilué dans l'eau. La concentration de ce bain d'HF agit inversement sur la taille des pores. En d'autres termes, un bain concentré d'HF entraîne un développement des pores de petite taille et vice versa [Föll, 2002]. L'addition d'éthanol dans l'électrolyte permet d'éliminer la présence de bulles de dihydrogène dégazé, source d'inhomogénéité de la gravure. L'électrolyte aqueux utilisé correspond à une solution d'HF diluée à 50% dans l'éthanol, sachant que cette solution d'HF contient initialement de l'eau à hauteur de 50%.

La concentration finale d'HF, utilisée lors de nos travaux, avoisine 25%. Avec une densité de courant de 80 mA/cm<sup>2</sup>, nous nous situons à la frontière entre le phénomène de formation de silicium poreux et le phénomène d'électropolissage [Figure 57]. Nous n'avons pas pu nous écarter de cette frontière à cause du manque de flexibilité du procédé. En effet en dehors de cette zone la qualité des pores n'a pas été satisfaisante en termes d'homogénéité.

#### II.4.3.1.v. Paramètres structuraux

La qualité d'une couche poreuse en silicium se mesure à partir de quatre paramètres fondamentaux à savoir :

- la densité de la porosité qui représente la fraction volumique des pores dans le substrat considéré. Elle peut être déterminée par plusieurs méthodes telles que la porosimétrie et la gravimétrie ;
- l'épaisseur de la couche poreuse représentant la profondeur moyenne des pores. Elle est accessible à l'aide de la microscopie électronique après clivage de l'échantillon de silicium poreux ;
- la surface spécifique du substrat de Si poreux qui est définie comme étant la surface interne de cette couche poreuse par unité de masse ou par unité de volume. Elle est déterminée par méthode BET.
- et enfin la distribution de taille des pores pouvant varier de 1 nm jusqu'à 5  $\mu\text{m}$ . Elle est étroitement liée au dopage du substrat initial et aux paramètres d'anodisation. Elle peut être évaluée par observation directe de l'échantillon en microscopie électronique.

L'objectif principal de ce procédé est d'utiliser le silicium poreux comme matériau adsorbant. Deux gammes de porosité seront étudiées, à savoir : un silicium macroporeux et un silicium microporeux afin de déterminer celui qui présentera les meilleures propriétés pour la préconcentration.

#### II.4.3.2. Différents types de silicium poreux

Différentes morphologies de porosité peuvent être obtenues selon le type et le dopage du substrat en silicium.

##### II.4.3.2.i. Silicium macroporeux

Le silicium macroporeux est obtenu à partir du substrat de silicium de type n. Dans ce cas, lors de l'application de la tension d'anodisation, il se forme un contact de type Schottky polarisé en inverse à l'interface du silicium et de la solution d'HF.

En ajustant la densité de courant, des pores se forment à partir des irrégularités de surface en suivant les lignes de courant perpendiculaires à la surface. La taille des pores est généralement comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ ).

Plusieurs spots réalisés avec des conditions expérimentales différentes ont été obtenus sur un même wafer de silicium [Figure 58]. Ainsi du silicium poreux

élaboré avec une densité de courant de  $80 \text{ mA/cm}^2$  pendant 1h et 2h a été réalisé.



**Figure 58 : Différents spots de silicium macroporeux sur un wafer réalisés à l'Institut de Microtechnologie de Neuchâtel avec un wafer de silicium de type n**

Les spots obtenus ont montré une certaine homogénéité de l'état de surface. Les caractérisations physiques ont été effectuées à l'aide de prélèvements sur ces différents spots.

#### II.4.3.2.i. Silicium microporeux

Le silicium microporeux est obtenu à partir de substrat de silicium de type p. Dans ce cas, l'interface entre la face du silicium et la solution de HF crée un contact de type Schottky polarisé en direct.

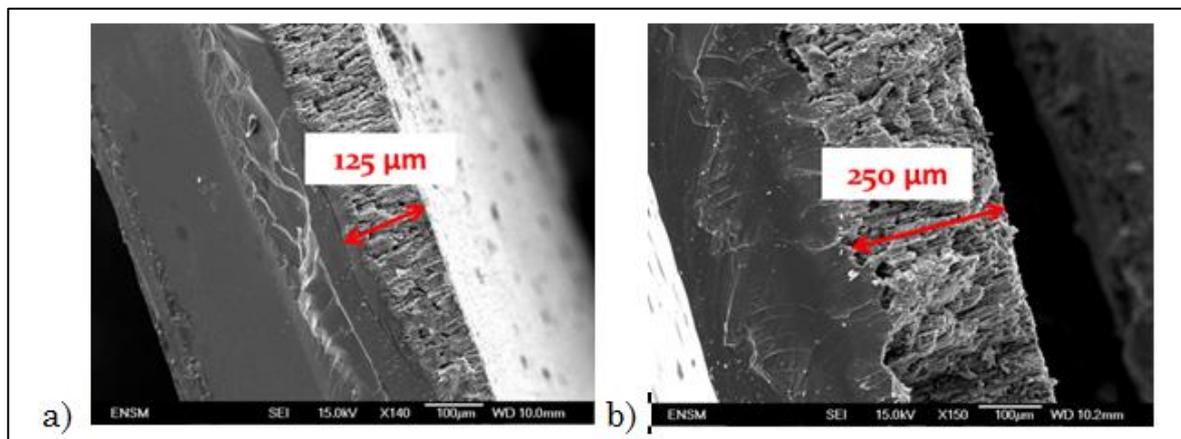
Le diamètre des pores obtenus est de l'ordre de 10 à 100 nm.

Ces siliciums microporeux n'ont pas pu faire l'objet d'une caractérisation approfondie car le phénomène d'électropolissage a trop souvent été observé et ne permettait pas d'obtenir une porosité suffisante. De plus la technique d'estimation de la surface spécifique par méthode B.E.T ne permet pas d'obtenir une valeur de façon précise. Quoiqu'il en soit ces valeurs sont très faibles lorsqu'elles sont ramenées à l'épaisseur de la surface poreuse.

#### II.4.3.3. Caractérisation des siliciums macroporeux

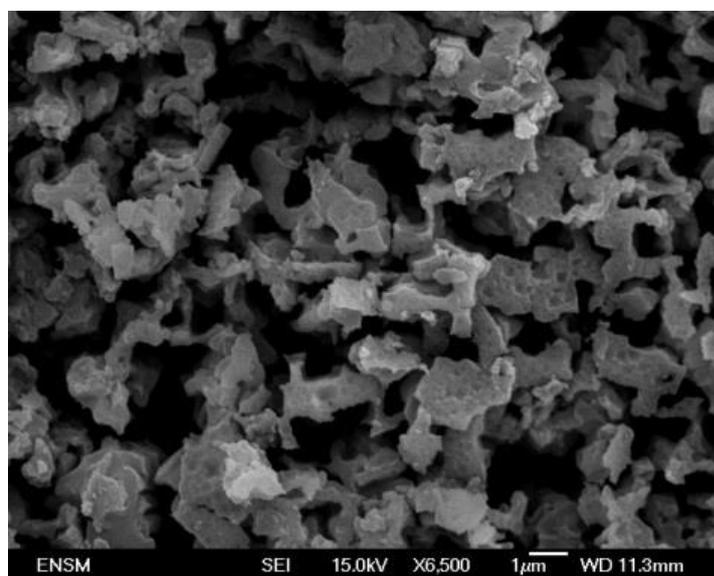
La caractérisation morphologique des siliciums poreux a été essentiellement focalisée sur l'étude de leur état de surface et sur leur porosité.

Les siliciums macroporeux comme leur nom l'indique présentent des pores avec des dimensions importantes [Figure 59]. L'intérêt de cette porosité est d'apporter un grand nombre de sites favorisant l'adsorption et la désorption de molécules.



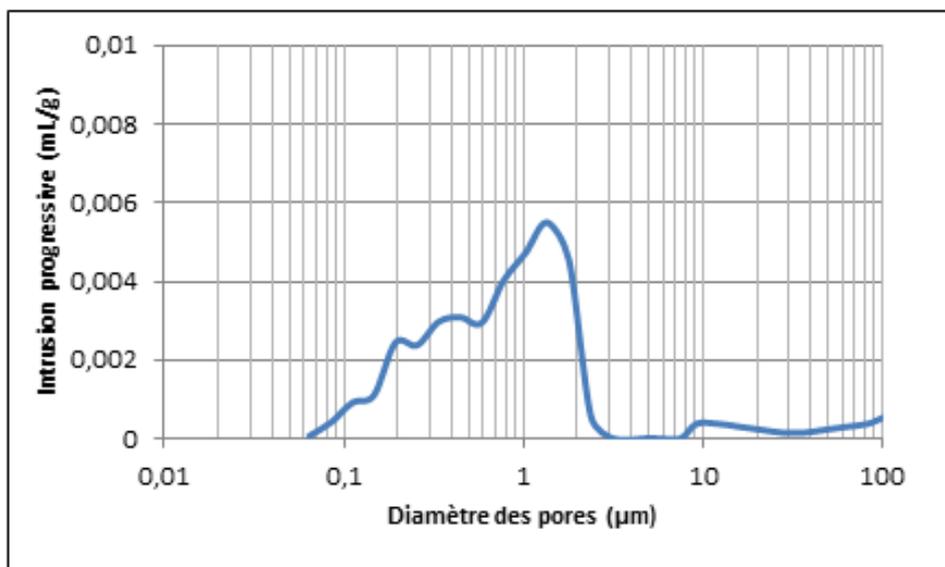
**Figure 59 : Epaisseur de la couche poreuse d'un support en silicium macroporeux traitée avec  $80 \text{ mA/cm}^2$  a) pendant 1h et b) pendant 2h**

Le diamètre de ces pores [Figure 60] peut atteindre 1 à 2  $\mu\text{m}$  [Figure 61], ce qui laisse une place non négligeable à la vapeur pour s'y insérer tout en présentant une surface spécifique de 10 à 20  $\text{m}^2/\text{g}$ . On peut raisonnablement conclure que ces matériaux en silicium poreux présentent des surfaces qui seront en principes bien adaptées aux phénomènes d'adsorption de gaz.



**Figure 60 : Etat de surface du Si poreux traité pendant 1h avec  $80 \text{ mA/cm}^2$**

La distribution en taille de ces pores [Figure 61] est assez large et varie de 0,06 à 2  $\mu\text{m}$ .



**Figure 61 : Répartition de la taille des macropores du Si poreux traité pendant 1h avec 80 mA/cm<sup>2</sup> (méthode BJH)**

Les propriétés physiques du silicium macroporeux développé au cours de cette thèse peuvent être résumés dans le Tableau 9.

La surface spécifique de ce matériau reste relativement peu importante. Cependant, c'est l'interaction entre les vapeurs et ces surfaces (forces de liaisons établies) de ces composés qui sera intéressante pour la suite de l'étude.

Propriétés	Valeurs
Structures chimique	Si
Surface spécifique	10 – 20 m <sup>2</sup> /g
Volume de pores	1 cm <sup>3</sup> /g

**Tableau 9 : Propriété du silicium poreux**

#### II.4.4. Bilan sur les matériaux adsorbants

La caractérisation morphologique des matériaux adsorbants a permis de déterminer les principales propriétés physiques de ces matériaux.

Trois principaux groupes se détachent suite à cette étude :

- les matériaux carbonés présentant des micropores et des mésopores (nanopoudre de carbone et Carbopack<sup>TM</sup> B)
- les matériaux polymères présentant des macropores
- le silicium macroporeux

Les propriétés de ces trois types de matériaux peuvent être regroupées [Tableau 10].

Ces matériaux sont destinés à être placés dans des microcomposants, il est donc intéressant d'estimer les surfaces pouvant être utilisés dans ces dispositifs qui seront présentés dans le chapitre suivant (2<sup>ème</sup> colonne du Tableau 10).

		Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Surface moyenne occupée dans un microcomposant (mm <sup>2</sup> )	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Température maximale d'utilisation (°C)
Poudres carbonées	Nanopoudre de carbone	95	50	5,0	600
	Carbopack™ B	100	50	5,0	600
Polymère	Poudre de Tenax TA	20	30	2,4	350
Silicium poreux	Silicium macroporeux	10-20	40	1,0	Température de fusion (en °C) de 1 414

**Tableau 10 : Propriétés des matériaux adsorbants**

Nous pouvons voir que le silicium poreux présente une surface spécifique relativement faible par comparaison avec les autres adsorbants

## II.5. Adéquation adsorbat/adsorbant

Les premières étapes de caractérisation (texture, affinité vis-à-vis des gaz à détecter et propriétés physico-chimiques) des matériaux ont été réalisées à l'aide de techniques « macroscopiques » afin de choisir les matériaux les plus adéquats par rapport aux 2 applications visées, à savoir la détection des composés organiques (incluant les COV toxiques) et les explosifs. Le choix des matériaux adsorbants tient aussi compte des dimensions des microréacteurs.

Nous avons choisi de nous concentrer sur quatre COV correspondant à des problématiques industrielles à savoir le toluène, le chloroforme, la méthylisobutylcétone (MIBK) et l'acétate de vinyle. Ces vapeurs de solvants organiques font l'objet d'une étude pour le contrôle de la qualité de l'air dans les environnements de travail, en raison de leurs caractères toxiques et nocifs, et doivent donc être détectées à l'état de traces.

Concernant les explosifs, notre choix s'est porté sur le 2,4 dinitrotoluène (DNT), qui est un composé présent en tant qu'impureté ou en tant que traceur dans le trinitrotoluène militaire (TNT). En effet le DNT est compris dans la composition des vapeurs du TNT avec un taux de 35%. En raison de sa pression de vapeur saturante plus importante, et d'une concentration plus facile à générer que le TNT, cette impureté fait l'objet d'une attention particulière dans l'étude de la détection des explosifs. Dans ce cas de figure, l'application consiste, en terme de sécurité, à prévenir de la présence d'un objet explosif par prélèvement et analyse de la vapeur qui s'en dégage. Les propriétés des différents gaz [Tableau 11] doivent être examinées en détails dans la mesure où elles déterminent en partie l'adéquation d'un gaz avec un adsorbant donné.

Nous pouvons observer sur ce tableau que les composés organiques volatils présentent des pressions de vapeur saturante  $10^6$  fois plus importantes que celle des composés explosifs. Il est donc facile de comprendre qu'il sera beaucoup plus délicat de générer et de détecter précisément les vapeurs de ces derniers.

Gaz	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Pression de vapeur saturante (Pa) à 20°C	Température d'ébullition (°C)
<b>Composés Organiques Volatils</b>				
Toluène	92	0,867	$2,9 \cdot 10^3$	110,6
Acétate de vinyle	86	0,934	$11,7 \cdot 10^3$	72,7
Méthyl-isobutyl-cétone	100	0,802	$2,1 \cdot 10^3$	100,2
Chloroforme	119	1,483	$21,1 \cdot 10^3$	61,2
<b>Composés Explosifs</b>				
Trinitrotoluène	227	1,65	$8,95 \cdot 10^{-4}$	295
Dinitrotoluène	182	1,52	$5,33 \cdot 10^{-2}$	250 (décomposition)

**Tableau 11 : Propriétés des gaz cibles**

De plus nous pouvons préciser que la génération du dinitrotoluène est plus aisée que celle du trinitrotoluène car sa pression de vapeur saturante est 100 fois plus importante. Cette différence n'est pas négligeable et permettra, comme nous l'avons évoqué, de réaliser des tests d'adsorption et de désorption avec une meilleure précision.

Une des particularités de ces composés présentant des pressions de vapeur saturante faibles est reliée au fait que ces composés seront plus difficiles à

désorber. En effet, avec de telles propriétés, ces composés auront tendances à former des interactions fortes avec les solides et nécessiteront donc plus d'énergie, donc des températures plus élevées pour permettre la désorption. Cette tendance à rester adsorbé sur une surface sera à prendre en compte pour le choix des futurs adsorbants.

D'une façon générale, nous allons rechercher les propriétés suivantes en ce qui concerne l'interaction entre adsorbat et adsorbant :

- une capacité d'adsorption non négligeable de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat,
- et une interaction pas trop importante afin de permettre la désorption avec des températures relativement faibles (compatibles avec la technologie des composants).

### II.5.1. Thermodésorption

La thermodésorption (TDS) est particulièrement bien adaptée à l'étude des espèces physisorbées sur un solide. Ces espèces sont caractérisées par leur nature chimique et par leur énergie de liaison avec l'adsorbant. Lorsque l'on chauffe ce matériau adsorbant, l'énergie  $E_{des}$  nécessaire à la rupture des liaisons est fournie sous forme thermique et les espèces se désorbent.

Elles sont alors analysées de façon continue au moyen d'un spectromètre de masse [Figure 62]. Le spectromètre de masse utilisé correspond à un PrismaPlus™ de Pfeiffer Vacuum. Les expériences doivent être réalisées sous un vide relativement poussé de l'ordre  $10^{-7}$  mbar pour le bon fonctionnement du spectromètre de masse.

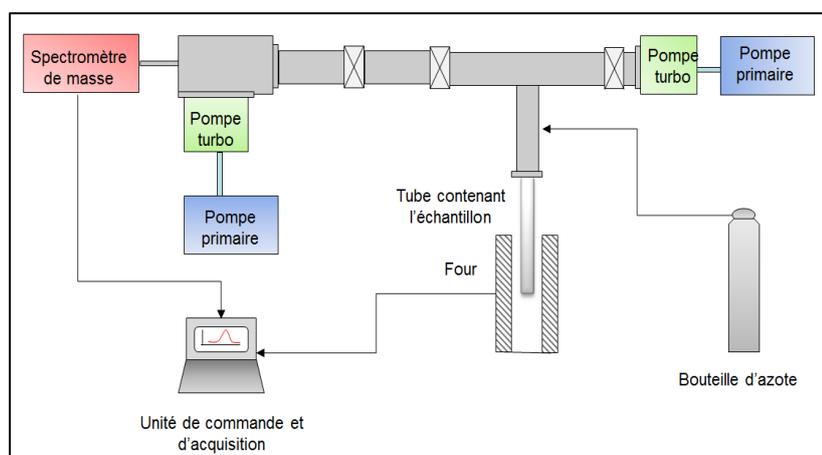


Figure 62 : Schéma de l'installation de thermodésorption

La vitesse de désorption d'une espèce peut s'écrire sous la forme :

$$-\frac{d|X|}{dt} = V_{des} = k_{d_0} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) [X]^n \quad [\text{Breuil, 1989}] \quad (9)$$

Dans le cas de la physisorption, il s'agit d'une réaction d'ordre 1 ( $n=1$ ).

Au cours d'une montée linéaire en température, les deux termes  $\exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$  et  $[X]^n$  varient en sens inverse (le premier croît alors que le deuxième décroît) ; la vitesse de désorption passe donc par un maximum pour une température  $T_M$  donnée caractéristique de l'espèce analysée pour une vitesse de montée en température donnée.

Comme l'enceinte est soumise à un pompage continu, on peut faire l'hypothèse que la pression partielle d'une espèce mesurée au niveau de la tête du spectromètre de masse est proportionnelle à la vitesse d'émission de cette espèce dans le four.

On pourra donc enregistrer la courbe  $V_d = f(T)$  qui constitue ainsi le spectre de thermodésorption d'une ou de plusieurs espèces données.

### II.5.2. Energie de désorption

Il est possible en traçant ce spectre pour plusieurs vitesses de montée, et en faisant quelques hypothèses simples, de connaître l'ordre de grandeur de  $E_d$ .

Toutes les expériences de thermodésorption ont été réalisées en programmation linéaire de température :

$$T = T_0 + at \quad (10)$$

où  $T_0$  est la température initiale de l'échantillon, à la vitesse de chauffage et  $t$ , le temps.

Dans la suite des calculs,  $T_M$  est la température de l'échantillon à l'instant  $t_M$  lorsque la vitesse de désorption est maximale. Ce maximum se traduit par la relation :

$$\left(\frac{dV_{des}}{dT}\right) = \frac{1}{a} \left(\frac{dV_{des}}{dt}\right)_{t=T_M} = 0 \quad (11)$$

Les résultats qui suivent reposent sur une hypothèse simplificatrice fondamentale :

L'énergie d'activation de désorption  $E_{des}$  et le facteur de fréquence  $k_{des}$  ne dépendent ni de la température, ni du degré de recouvrement de la surface.

Soit :  $E_{des} = \text{constante}$  et  $k_{des} = \text{constante}$

On obtient alors la relation suivante pour une désorption du 1<sup>er</sup> ordre (n=1) :

$$\frac{E_{des}}{RT_M^2} = \frac{k_{des}}{a} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_M}\right) \quad (12)$$

Si n = 1, T<sub>M</sub> n'est pas fonction de la concentration, mais dépend de k<sub>d</sub> et de E<sub>des</sub> mais aussi de la vitesse de chauffage.

Si l'on procède à deux expériences avec deux vitesses de montée a<sub>1</sub> et a<sub>2</sub>, on peut alors mesurer T<sub>M1</sub> et T<sub>M2</sub>.

On peut écrire :

$$\frac{E_{des}}{RT_{M1}^2} = \frac{k_{des}}{a_1} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_{M1}}\right) \Rightarrow \frac{E_{des} \cdot a_1}{k_{des} RT_{M1}^2} = \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_{M1}}\right) \quad (13)$$

$$\frac{E_{des}}{RT_{M2}^2} = \frac{k_{des}}{a_2} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_{M2}}\right) \Rightarrow \frac{E_{des} \cdot a_2}{k_{des} RT_{M2}^2} = \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_{M2}}\right) \quad (14)$$

$$\frac{13}{14} E_{des} = R \log\left(\frac{T_{M2} a_1}{T_{M1} a_2}\right) \left(\frac{1}{T_{M2}} - \frac{1}{T_{M1}}\right)^{-1} \quad (15)$$

$$\text{si } |T_{M2} - T_{M1}| \ll \frac{T_{M1} + T_{M2}}{2} = T_M \quad (16)$$

on peut faire l'approximation  $E_{des} = \frac{RT_M^2}{\Delta T} \ln \frac{a_1}{a_2}$  (17) où  $\Delta T = T_{M1} - T_{M2}$

Sauf mention contraire, les exemples de thermodésorption présentés sont faites avec une vitesse de montée de 35°C/s. Ainsi, en connaissant la différence de température entre le maximum de chaque spectre de thermodésorption, il est possible d'estimer l'énergie de désorption [Breuil, 1989].

### II.5.3. Thermodésorption de COV

Les expériences de thermodésorption sur des adsorbants ayant piégé au préalable des COV ont permis de déterminer les températures à laquelle ces composés organiques pouvaient être libérés, et estimer les intensités relatives des concentrations désorbées. Les conditions appliquées pour la phase de d'adsorption sont : 5 ppm pendant 1h avec un débit de 10L/h à température ambiante et à pression atmosphérique. Etant donné l'utilisation fréquente de poudre de carbone et de poudre de polymère Tenax TA pour la préconcentration, nous appellerons ces deux matériaux « adsorbants conventionnels ».

#### II.5.3.1. Nanopoudre de carbone

Un des premiers matériaux testés pour la préconcentration dans notre laboratoire est la nanopoudre de carbone. La caractérisation physique de ce

matériau a laissé entrevoir des propriétés très intéressantes pour la préconcentration de vapeurs.

#### II.5.3.1.i. Pression de vapeur saturante et température de désorption

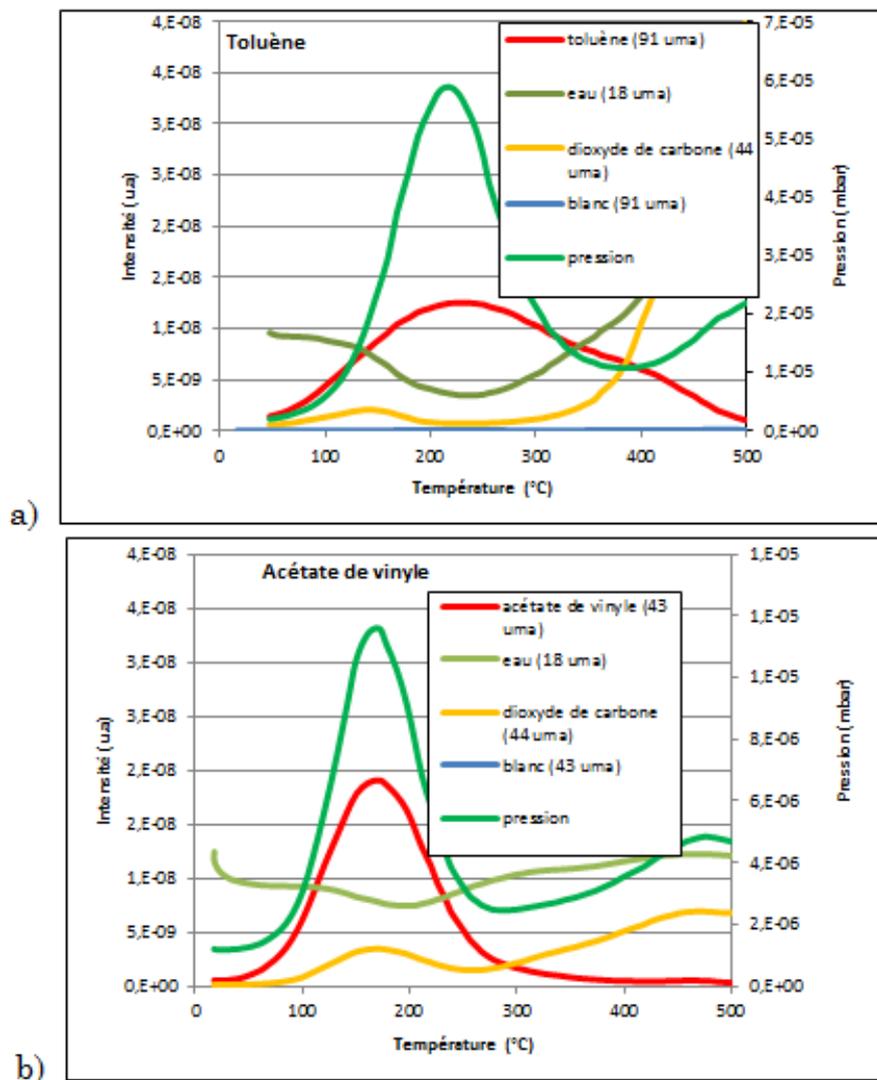
La nanopoudre de carbone qui présente une surface spécifique importante a été traitée avec les conditions suivantes :

- masse 5 mg,
- durée d'adsorption de 1 heure,
- vitesse de montée en température de 70°C/min jusqu'à 500°C.

La quantité de poudre analysée a été limitée, en raison du seuil de pression à ne pas dépasser dans l'installation. En effet une trop grande quantité de poudre qui dégazerait provoquerait une grande remontée de pression, et une perturbation (voire jusqu'à une destruction complète) du filament du spectromètre de masse.

Afin d'illustrer la dépendance entre les propriétés des gaz et les spectres de thermodésorption pour un même adsorbant, nous allons prendre l'exemple de deux COV présentant des pressions de vapeur saturante différentes à savoir le toluène et l'acétate de vinyle. Le toluène présente une pression de vapeur saturante de  $2,9 \cdot 10^3$  Pa, tandis que l'acétate de vinyle présente une valeur de  $11,7 \cdot 10^3$  Pa pour une température de 25°C. L'acétate de vinyle est donc reconnu comme étant plus volatil que le toluène.

Les spectres de désorption de ses gaz présentent des profils différents [Figure 63].



**Figure 63 : Spectres de désorption a) du toluène et b) de l'acétate de vinyle pour une vitesse de chauffage de 70°C/min**

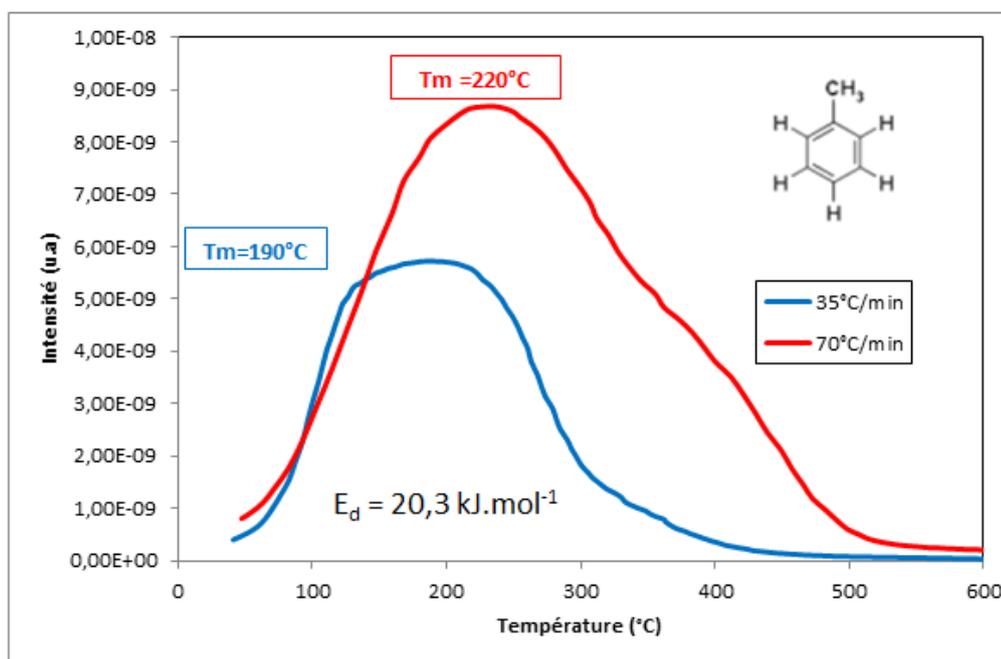
Ces spectres montrent que la désorption du toluène est plus difficile que celle de l'acétate de vinyle à la surface de la nanopoudre de carbone. En effet une désorption complète semble nécessiter une température plus importante. Les interactions entre le toluène et l'adsorbant sont plus fortes que celle avec le composé acétate de vinyle.

Cette figure montre que la désorption des composés s'effectue avec une montée relativement forte de la pression, et donc un dégazage important qui traduit l'importante capacité de la nanopoudre à adsorber puis à désorber les COV. Au-delà de 300°C l'échantillon a tendance à se décomposer et à produire une grande quantité de dioxyde de carbone qui occasionne également une montée de la pression.

## II.5.3.1.ii. Energie de désorption

Comme nous l'avons démontré précédemment il est possible de calculer l'énergie de désorption d'une vapeur donnée pour un adsorbant donné en réalisant deux expériences avec des vitesses de montée en température différentes (rapport 2 dans notre cas).

Nous avons donc réalisé des expériences avec des vitesses de montée en température de 35°C/min et de 70°C/min après une adsorption de toluène [Figure 64].



**Figure 64 : Spectres de désorption du toluène à la surface de la nanopoudre de carbone pour deux vitesses de montée en température différentes**

Les intensités maximales traduisant les concentrations maximales sont obtenues pour des températures de 220°C et 190°C pour des vitesses de montée de 70°C/min et de 35°C/min respectivement. En appliquant la formule présentée précédemment [Equation 17], nous obtenons une énergie de 20,3 kJ/mol pour la désorption du toluène à la surface de la nanopoudre de carbone.

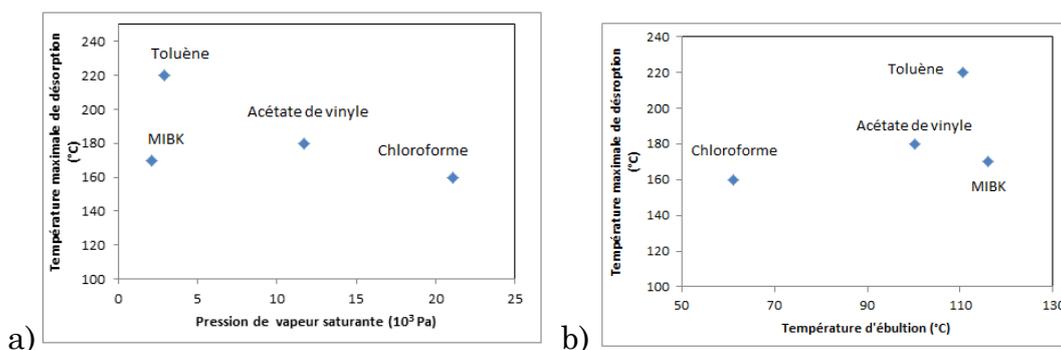
Nous avons pu réaliser ce même type d'étude pour tous les COV étudiés afin d'évaluer la capacité de la poudre à libérer ces vapeurs à des températures données [Tableau 12].

De plus, nous avons pu vérifier que toutes ces énergies étaient représentatives d'une interaction de type physisorption ( $E < 50$  kJ/mol).

Gaz	Energie d'activation de désorption (kJ/mol)	Pression de vapeur saturante (Pa)	Température d'ébullition (°C)	Température maximale (°C) pour une rampe de 70°C/min
Toluène	20,3	$2,9 \cdot 10^3$	110,6	220°C
Méthyl-isobutyl-cétone	31,7	$2,1 \cdot 10^3$	116,0	170°C
Acétate de vinyle	12,0	$11,7 \cdot 10^3$	100,2	180°C
Chloroforme	10,2	$21,1 \cdot 10^3$	61,2	160°C

**Tableau 12 : Energies de désorption pour la nanopoudre de carbone et pressions de vapeur saturante des COV étudiés**

Nous pouvons observer que la température de désorption décroît avec la pression de vapeur saturante et augmente avec la température d'ébullition pour trois des composés [Figure 65].



**Figure 65 : a) Pression de vapeur saturante en fonction de la température maximale de désorption et b) Température d'ébullition en fonction de la température maximale de désorption des COV à la surface de la nanopoudre de carbone**

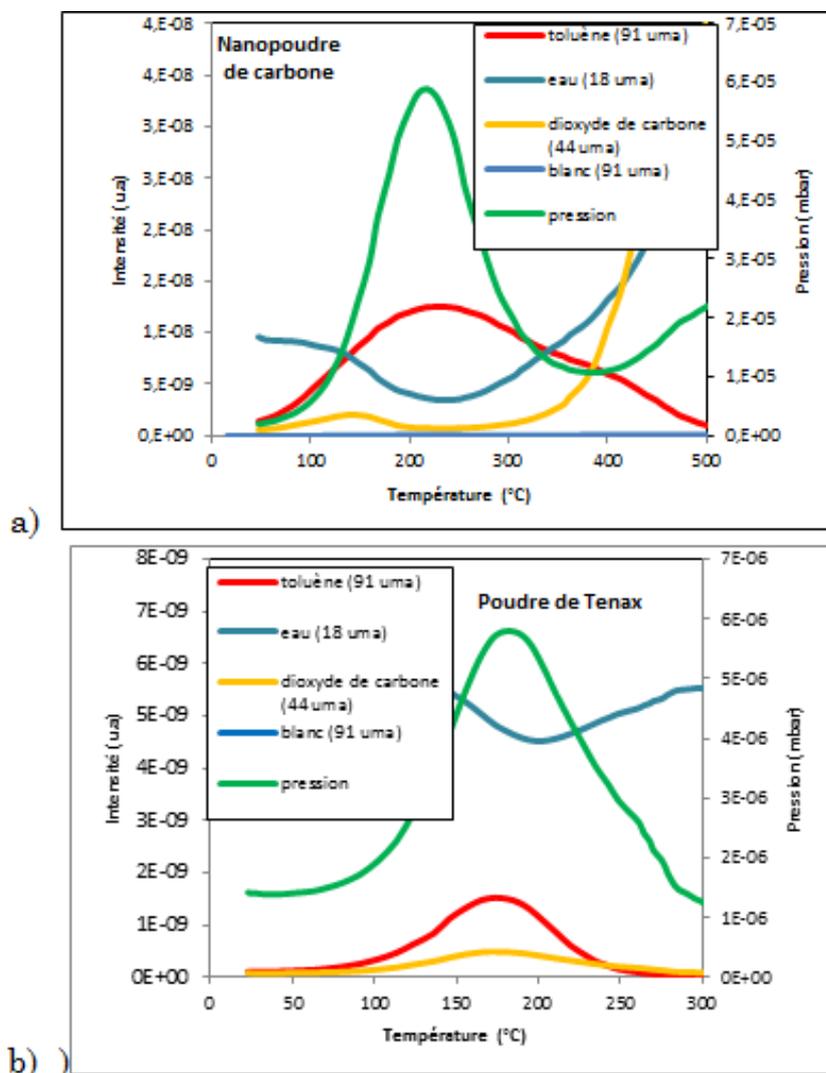
Il est donc risqué d'essayer de prévoir les propriétés de désorption des COV à l'aide des seules propriétés physique des gaz.

### II.5.3.2. Poudre de Tenax

#### II.5.3.2.i. Pression de vapeur saturante et température de désorption

La poudre de Tenax est également connue pour son utilisation pour le piégeage de composés organiques volatils. Il s'agit dans ce cas de comparer les performances de cet adsorbant vis-à-vis de celles observées pour la nanopoudre de carbone avec, cette fois ci, une masse de 25 mg de poudre de Tenax TA. En effet, à cause du rapport des surfaces spécifiques entre la nanopoudre de

carbone et la poudre de Tenax TA, nous avons dû analyser une masse de poudre 5 fois plus grande pour le polymère. Nous avons pris l'exemple de la désorption du toluène [Figure 66]



**Figure 66 : Spectres de désorption du toluène a) à la surface de la poudre de carbone, b) à la surface de la poudre de Tenax TA**

Nous pouvons observer que ce polymère est efficace pour l'adsorption et la désorption d'un composé comme le toluène. La vitesse maximale de désorption a même lieu à une température inférieure à celle observée avec la nanopoudre de carbone (170°C au lieu de 220°C). Ceci traduit une interaction moins forte entre la poudre de Tenax et la vapeur de toluène, ce qui constitue un résultat intéressant dans l'optique de réaliser des désorptions plus rapides avec des températures faibles afin d'optimiser le procédé. Cependant nous pouvons également constater que l'intensité maximale désorbée est inférieure à celle

obtenue pour la nanopoudre de carbone. A surface développée égale, la poudre de Tenax TA montre une capacité d'adsorption 8 fois inférieure à la nanopoudre de carbone. Nous pourrions donc nous attendre à des temps de perçage inférieurs à ceux obtenus pour la poudre de carbone lors des essais de préconcentrations.

#### II.5.3.2.ii. Energie de désorption

Comme nous l'avons présenté précédemment pour la nanopoudre de carbone il est possible de calculer l'énergie de désorption pour une vapeur donnée. Nous avons donc réalisé ce même type de tests pour déterminer les énergies de désorption des gaz cibles dans le cas du Tenax TA [Tableau 13].

Gaz	Energie d'activation de désorption (kJ/mol)	Pression de vapeur saturante (Pa)	Température d'ébullition (°C)	Température maximale (°C)
Toluène	10	$2,9.10^3$	110,6	170°C
Méthyl-isobutyl-cétone	13	$2,1.10^3$	116	140°C
Acétate de vinyle	8	$11,7.10^3$	100,2	150°C
Chloroforme	7,5	$21,1.10^3$	61,2	130°C

**Tableau 13 : Energies de désorption pour la poudre de Tenax TA et pressions de vapeur saturante des COV étudiés**

Dans le cas du Tenax TA, les énergies et les températures de désorption sont moins importantes que dans le cas précédent avec la nanopoudre de carbone. Cette capacité à désorber plus facilement les composés volatils n'est pas négligeable et pourra tenir son importance dans le procédé de préconcentration. En effet un problème lié à la décomposition de molécules adsorbées peut subvenir lors de la désorption s'il faut chauffer trop haut pour les désorber. Nous pouvons faire exactement les mêmes observations concernant l'évolution de la température de désorption en fonction des paramètres physiques que celles présentées précédemment dans le cas de la nanopoudre de carbone.

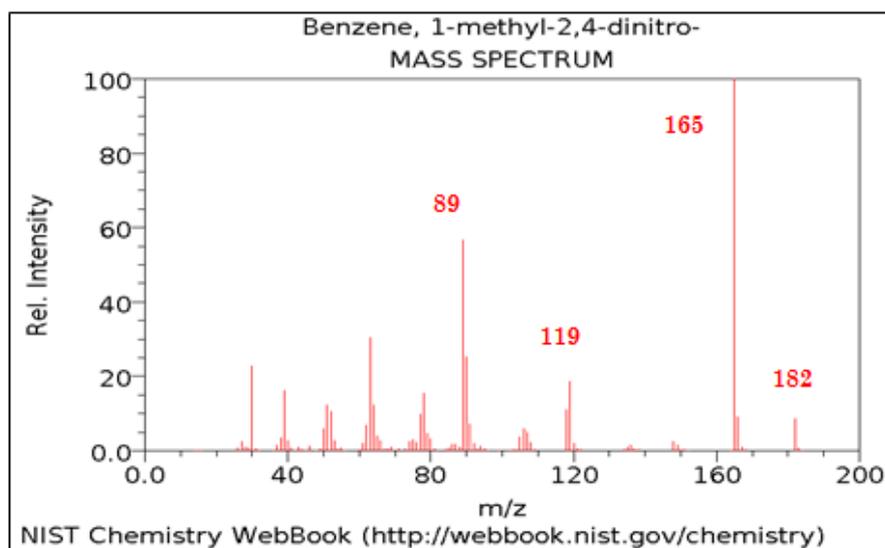
#### II.5.4. Thermodésorption d'explosifs

Les expériences de thermodésorption d'explosifs constituent un challenge plus ambitieux en raison des faibles pressions de vapeur saturante de ces composés. En effet, les concentrations et les intensités mises en jeu seront

nettement inférieures à celles observées pour les composés organiques volatils présentés précédemment. Si ces tensions sont si faibles, c'est aussi que ces composés s'adsorbent très fortement sur les matériaux.

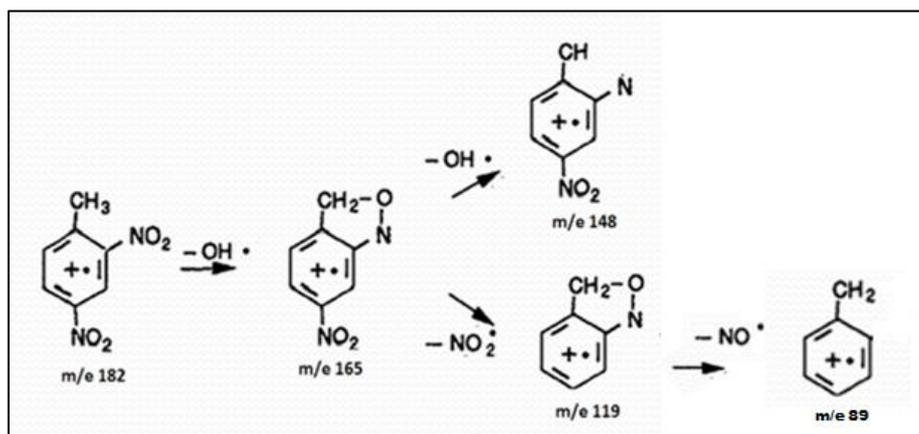
Les matériaux adsorbants utilisés pour cette étude sont : la poudre de Carbopack™ B et le substrat en Silicium poreux car ils ont présenté des aptitudes à adsorber des gaz avec des faibles pressions de vapeur saturante dans différents travaux [Serrano, 2013] [Camara, 2009]. Nous verrons en effet plus loin que les températures de désorption du 2,4-DNT sont très élevées avec la nanopoudre de carbone ainsi qu'avec la poudre de Tenax TA.

Pour les expériences de thermodésorption, étant donné la difficulté à détecter la vapeur de dinitrotoluène en raison des faibles concentrations rencontrées, de l'ordre de quelques ppb, il est important de s'intéresser aux fragments caractéristiques du dinitrotoluène qui sont produit lors de de détection par spectrométrie de masse. La masse molaire de ce composé est de 182 g/mol. Cependant le fragment principal correspond à  $m/e = 165$ , car la molécule a tendance à perdre facilement un groupement  $-OH$  comme en atteste le spectre de référence [Figure 67]



**Figure 67 : Spectre de masse du 2,4-dinitrotoluène**

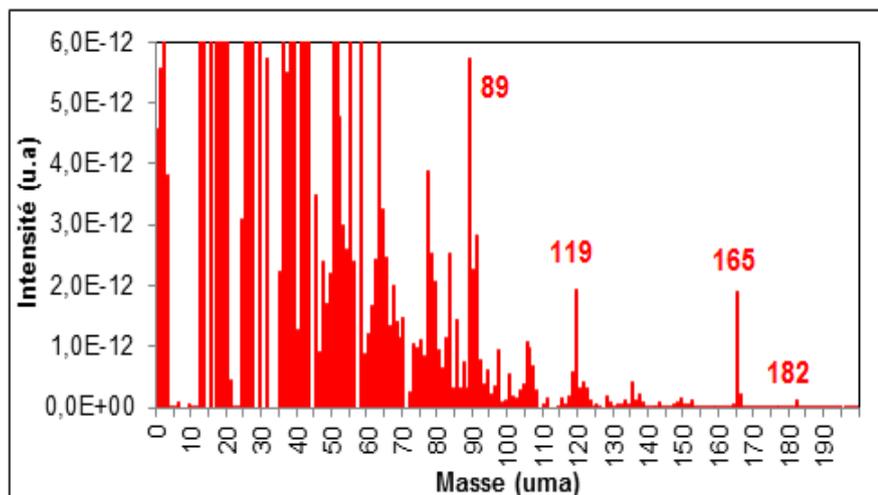
Le mécanisme de dissociation de la molécule de 2,4-DNT est présenté sur la Figure 68. Ainsi, nous pouvons nous focaliser sur l'intensité du signal pour les différentes masses issu de cette décomposition.



**Figure 68 : Mécanisme de dissociation de la molécule de 2,4-dinitrotoluène après ionisation par la méthode de spectrométrie de masse**

Suite à la compréhension du mécanisme de dissociation de la molécule après ionisation et à l'identification des fragments principaux, nous avons analysé la phase gazeuse en plaçant directement un tube à perméation rempli de 2,4-DNT dans l'installation de la thermodesorption.

Le spectromètre de masse obtenu est reporté sur la Figure 69 et on peut le comparer avec le spectre de référence du 2,4-DNT.



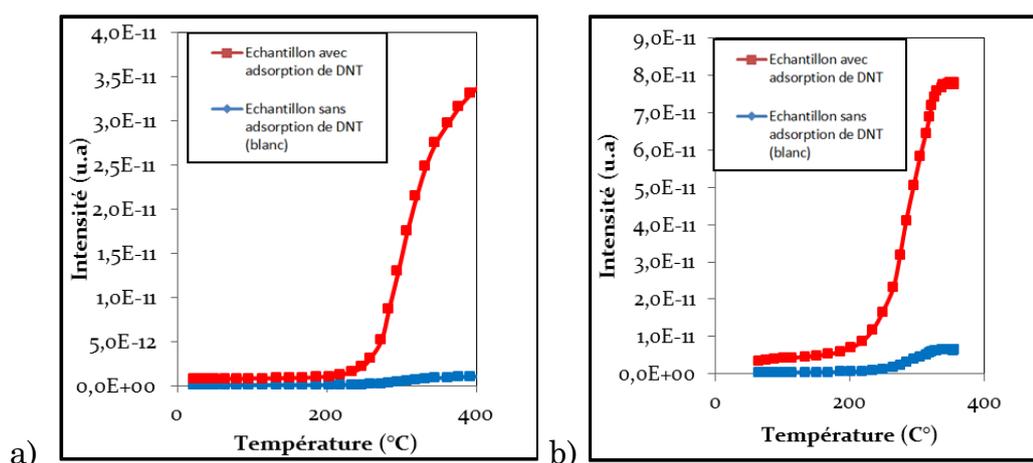
**Figure 69 : Spectre de masse des vapeurs du tube de 2,4-dinitrotoluène**

Suite à ce « scan » du tube, nous avons pu identifier les principaux fragments témoignant de la présence de la vapeur du 2,4-DNT. Cependant, nous n'avons pas retrouvé les intensités relatives de ces fragments comme sur le spectre de référence. En effet les masses 119 et 165 présentent des intensités proches, alors qu'il devrait y avoir un rapport 1/5 entre elles. Nous pouvons mettre en cause la sensibilité de notre spectromètre de masse pour des intensités aussi

faibles (de  $10^{-12}$  à  $10^{-13}$ ). De plus, nous avons pu observer toute une série de masses détectables à ces niveaux de détection correspondant aux impuretés présentes dans le tube d'échantillonnage. Ceci nous a tout de même permis d'identifier les fragments les plus représentatifs du 2,4-DNT dans nos conditions expérimentales. Sur cette base, nous avons choisi la masse 89 pour suivre l'évolution de la désorption du DNT, car elle présente la plus forte intensité.

#### II.5.4.1. Désorption de 2,4-DNT à la surface d'« adsorbants conventionnels »

5 mg de nanopoudre de carbone et 25 mg de poudre de Tenax TA ont été utilisés pour adsorber la vapeur de 2,4-DNT. La phase d'adsorption a été réalisée à l'aide d'une concentration de 400 ppb de 2,4-DNT pendant 24h avec un débit de 10L/h à température ambiante. Nous avons tenté de désorber cette vapeur à la surface de ces matériaux adsorbants. Pour cela nous avons suivi l'évolution de la masse 89 par thermodésorption. Cette étude a mis en évidence les difficultés de ces deux adsorbants à désorber cette vapeur [Figure 70]. En effet à  $400^{\circ}\text{C}$  la désorption n'a toujours pas atteint son amplitude maximale. Ceci traduit le fait qu'il faut monter à des températures très importantes pour libérer ce type de molécule qui a tendance à rester adsorbée sur les solides. Ces températures élevées sont susceptibles de causer la dégradation du matériau adsorbant et la décomposition de la vapeur.



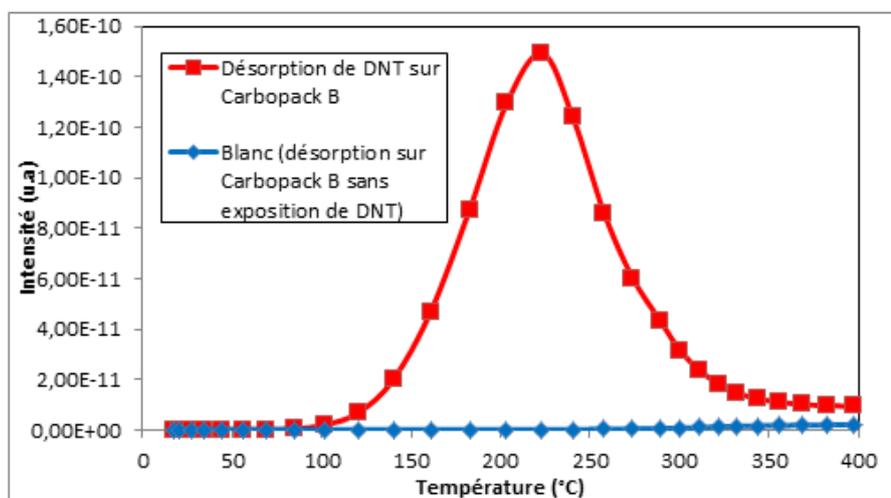
**Figure 70 : Spectre de désorption du 2,4-DNT a) à la surface de la nanopoudre de carbone et b) à la surface de la poudre de Tenax TA**

La nanopoudre de carbone et le Tenax TA ne présentent donc pas les propriétés requises pour la préconcentration de composés à faible pression de vapeur saturante comme le 2,4-DNT.

#### II.5.4.2. La poudre de Carbopack™ B

Comme nous l'avons présenté précédemment dans ce chapitre, la poudre Carbopack™ B, à base de graphite présente des propriétés intéressantes pour l'adsorption de composés ayant de faibles tensions de vapeur [Tian, 2005]. Des travaux ont d'ailleurs déjà été réalisés pour l'utilisation de cette poudre dans un procédé de préconcentration de vapeurs de dinitrotoluène [Serrano, 2013].

Nous avons donc exposé 5 mg de poudre de Carbopack™ B à la vapeur de dinitrotoluène pendant 24 h avec un débit de 10L/h afin de maximiser la quantité adsorbée. La concentration utilisée lors de ce traitement est de 200 ppb afin d'éviter le phénomène de condensation qui a lieu à 400 ppb à température ambiante. Suite à ce traitement, la vapeur libérée par la poudre est analysée par la méthode de thermodésorption [Figure 71]



**Figure 71 : Spectre de désorption du DNT à la surface du Carbopack™ B**

La masse 89, relative au 2-4 dinitrotoluène, présente un pic de désorption vers 225°C.

Un « blanc » correspondant à une analyse sans exposition préalable au DNT, a été réalisé afin de distinguer les signaux liés uniquement à la poudre. Cette comparaison a permis de s'assurer que ce pic est essentiellement dû à la désorption du 2,4-DNT.

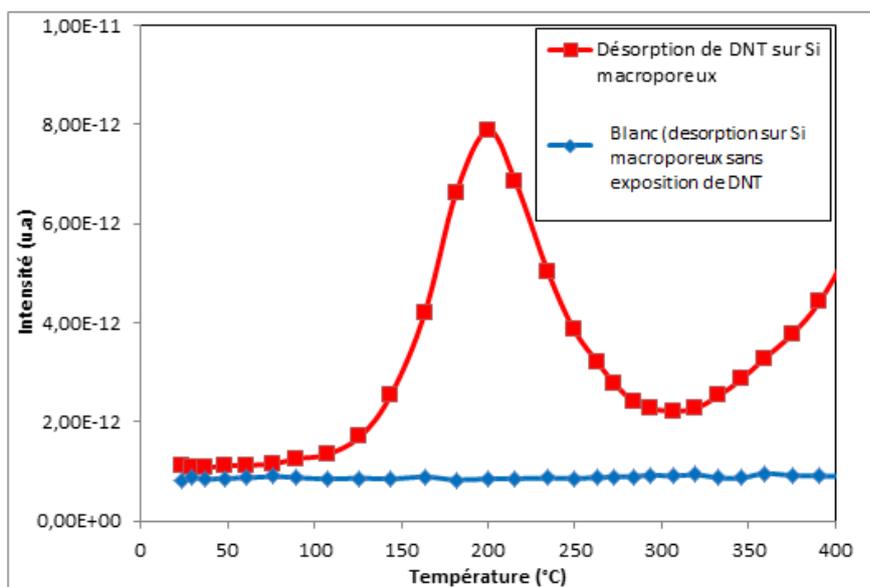
Ces résultats nous ont donc permis de montrer la faculté de la poudre de Carbopack™ B à adsorber le DNT, puis à libérer une phase gazeuse caractéristique de ce composé.

### II.5.4.3. Le silicium macroporeux

Des wafers de silicium poreux ont été exposés à une même vapeur de 200 ppb de 2,4-dinitrotoluène pendant 24 h à 10L/h à température ambiante.

Au cours des travaux précédents réalisés sur le sujet dans notre laboratoire, l'utilisation du silicium poreux a été envisagée en raison de sa capacité d'adsorption non négligeable [Camara, 2011]. Sa porosité pourrait permettre de libérer facilement un composé présentant une forte affinité avec les solides et une faible pression de vapeur saturante.

Nous avons donc analysé par la même méthode que précédemment les vapeurs qui se dégagent de ces wafers de 1 cm<sup>2</sup> après traitement, lorsque ceux-ci sont soumis à une élévation de température [Figure 72].



**Figure 72 : Spectre de désorption du DNT à la surface d'un échantillon de silicium macroporeux de 1 cm<sup>2</sup>**

Nous avons alors obtenu des signaux qui, bien que très faibles ( $8.10^{-12}$  contre  $1,6.10^{-10}$  dans le cas de la poudre de Carbopack™ B), correspondent aux masses caractéristiques du DNT. Cependant ces signaux montrent une capacité intéressante du matériau à adsorber le composé cible et à désorber des vapeurs.

## Conclusion

L'ensemble des travaux de thermodésorption ont permis de statuer sur l'efficacité des différents matériaux adsorbants à pouvoir adsorber puis désorber les gaz cibles à des températures inférieures à 250°C. L'ensemble des résultats de thermodésorption a pu être résumé sur le Tableau 14.

Gaz	Chloroforme	Acétate de vinyle	Toluène	MIBK	2,4-DNT
Adsorbant					
Nanopoudre de carbone	+++	+++	+++	+++	-
Poudre de Tenax TA	++	+++	+++	+++	-
Carbopack™ B	?	?	++	++	++
Silicium macroporeux	-	-	-	-	+

**Tableau 14 : Tableau comparatif de la compatibilité adsorbat/adsorbant**

Les composés organiques volatils (COV) que sont le chloroforme, l'acétate de vinyle, le toluène et le MIBK, ont été étudiés. Il a été montré que la nanopoudre de carbone et la poudre de Tenax permettaient d'obtenir de bons résultats concernant ces vapeurs. Ces matériaux adsorbants sont connus pour être efficaces avec une large gamme de composés gazeux de ce type.

Ces matériaux ont cependant montré leurs limites concernant les gaz avec de très faibles pressions de vapeur saturante. En effet pour le cas du 2,4-DNT, ces « adsorbants conventionnels » sont dans l'incapacité à désorber cette vapeur à des températures suffisamment basses pour ne pas dégrader le système.

D'autres adsorbants ont été testés afin de pallier aux limites des deux adsorbants évoqués précédemment. Tout d'abord le Carbopack™ B est connu pour son efficacité pour des gaz à faibles pressions de vapeur saturante. Les résultats obtenus avec le 2,4-DNT ont confirmé cette propriété à pouvoir adsorber puis désorber ce type de gaz. De plus, le silicium macroporeux a également montré des résultats intéressants, à savoir une désorption du DNT à une température avoisinant 200°C. Cependant cette étude a montré des amplitudes de désorption inférieures à celles obtenues pour le Carbopack™ B pour les mêmes conditions opératoires. Toutefois, son intérêt réside dans le fait que cet adsorbant correspond au matériau constituant le composant MEMS, à

savoir le silicium. Il y a donc un enjeu technologique pour développer un matériau adsorbant à partir du microcomposant lui-même.

Les tendances observées permettent donc définir les principaux axes des expériences à venir.

Parmi ces orientations nous pouvons énumérer les études suivantes :

- la préconcentration de COV avec la nanopoudre de carbone et le polymère Tenax TA,
- la préconcentration de composés explosifs avec la poudre de Carbopack™ B et le silicium macroporeux.

Ces matériaux adsorbants seront testés dans les microcomposants MEMS que nous avons développés.

## Références bibliographiques

Alfeeli B., Taylor L. T., Agah M., Evaluation of Tenax TA thin films as adsorbent material for micro préconcentration applications, *Microchemical Journal* 95 (2010) 259-267.

Breuil P., Thèse : Elaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz performances électriques et mécanismes réactionnels, Ecole des Mines de Saint-Etienne (1989).

Camara E.H.M., Breuil P., Briand D., Guillot L., Pijolat C., Rooij N. F A micro gas preconcentrator with improved performance for pollution monitoring and explosive detection, *Analytica Chimica Acta*, 688 (2) (2011) 610-619

Camara E.H.M., Breuil P., Briand D., Rooij N. F., Pijolat C., Micro gas preconcentrator in porous silicon filled with a carbon absorbent, *Sensors and Actuators B* 148 (2) (2010) 610-619.

Cozic R., Thèse : Développement d'un analyseur de gaz transportable : couplage thermodésorbteur/micro-chromatographe/spectromètre de masse (m-TD/m-CG/SM) Application à l'analyse en ligne des composés organiques volatils à l'état de traces, Université Claude Bernard 1, (2004).

Föll H., Formation and application of porous silicon. *Materials Science and engineering R* 39 (2002) 93-15-141.

<http://www.coulomb.univmontp2.fr/perso/eric.anglaret/polytech/coursMASC15-080513.pdf>

<http://www.malvern.com/fr/products/technology/laser-diffraction/>

Lahlou H., Thesis: Design, fabrication and characterization of a gas preconcentrator based on thermal programmed adsorption/desorption for gas phase microdetection systems, Universitat Tarragona (2011).

Lehman, Porous silicon formation : A quantum wire effect. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 58 (1991) 856-858.

Mery E., Thèse : Intégration du silicium poreux dans les microsystèmes fluidiques : Application aux laboratoires sur puces, INSA-Lyon (2006).

Mohsen Y., Lahlou H., Sanchez J-B., Berger F., Bezverkhyy I., Weber G., Bellat, J-P, Development of a micro-analytical prototype for selective trace detection of orthonitrotoluene, *Microchemical Journal* 114 (2014) 48-52

Périchon S., Thèse Technologie et propriétés de transport dans les couches épaisses de silicium poreux : applications aux microsystemes thermiques, INSA-Lyon, (2001).

Pijolat C., Camara E.H.M., Courbat J., Viricelle J-P., Briand D., Rooij N.F. Application of carbon nano-powder for a gas micro-preconcentrator, *Sensors and Actuators B* 127 (1) (2007) 179-185

Charpin J., Rasneur B., Mesure des surfaces spécifiques. *Technique de l'ingénieur*, PE 1045 (1982) 1-17.

Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K. S.W., Adsorption by powders and porous solids; principles, methodology and applications, Academic Press (1998).

Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J., *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'Ingénieur*, P1050 (2003) 1-22.

Roussel P., Thèse : Microcapteur de conductivité thermique sur caisson épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine. INSA-Lyon (2000).

Serrano T., Sukaew T., Zellers E.T., et al., Hybrid preconcentrator/focuser module for determinations of explosive marker compounds with a micro-scale gas chromatograph, *Journal of Chromatography A*, Volume 1279, (2013), 76-85.

Tian W-C., Chan H.K.L., Lu C-J., Pang S.W., Zellers E.T., Multiple-Stage Microfabricated Preconcentrator-Focuser for Micro Gas Chromatography System, *IEEE Journal of Microelectromechanical systems* 14 (2005) 498-507.

Valdivieso F, Cours : Caractérisation texturale des solides divisés par adsorption de gaz et porosimétrie. Ecole des mines de Saint-Etienne (2002).

## **Chapitre III. Développement technologique et élaboration des préconcentrateurs**

## Introduction

La fabrication d'un préconcentrateur nécessite un certain nombre de développements. Le design et l'élaboration de ces microsystèmes doivent être pensés afin d'optimiser l'écoulement du gaz, de favoriser l'adsorption des vapeurs par les matériaux adsorbants et enfin de permettre une bonne répartition de la chaleur pour l'étape de désorption. Tous ces paramètres sont essentiels au bon déroulement du procédé de préconcentration. De plus, à l'instar des macro-préconcentrateurs conventionnels, nos systèmes seront miniaturisés afin de diminuer la masse thermique. Leur développement s'appuie principalement sur la technologie MEMS. Ces microsystèmes seront constitués de microcomposants en silicium remplis d'un adsorbant choisi selon ses affinités avec le gaz cible. Ils seront également munis d'un élément chauffant. Le bon transfert thermique lié à la bonne conductivité thermique du silicium permet d'atteindre rapidement des températures suffisantes pour la libération des molécules de gaz.

Les premières expériences de cette thèse ont été réalisées avec des microcomposants appelés « IMT3 ». Leur développement a commencé au cours d'une thèse précédente [Camara, 2009] portant déjà sur la détection de substances chimiques à l'état de trace. Ces microcomposants ont été réalisés à l'IMT Neuchâtel. Nous avons continué ce partenariat afin de poursuivre ce développement et avons abouti à une version améliorée « IMT4 ». Cette collaboration s'inscrit dans le cadre du projet européen « Sniffer » ayant pour but de développer des technologies permettant de concentrer des vapeurs d'explosifs et de développer des technologies portant sur la détection de gaz. Au cours de ce chapitre, nous allons présenter le développement de microcomposants [Figure 73] qui comprend leur design, leur fabrication et leurs fonctionnalisations (chauffage, connectique fluidique, adsorbant).



**Figure 73 : Principe du développement technologique des préconcentrateurs**

## III.1. Conception des microcomposants

Ces microcomposants sont réalisés par microtechnologie silicium basée sur un ensemble d'étapes de lithographie et de gravure sèche (DRIE-Deep Reactive Ion Etching). Ils sont produits à partir de wafer de silicium de 1 mm d'épaisseur et orientés en (100). Un capot en verre est également utilisé.

Le silicium présente des caractéristiques bien connues et les processus de microfabrication sont bien établis, permettant ainsi la fabrication de dispositifs fiables à des dimensions submicrométriques. Il possède également des caractéristiques physicochimiques compatibles avec un grand nombre de procédés ainsi qu'une anisotropie intéressante pour la fabrication.

Principalement à base de silicium, les composants MEMS ont vu leur domaine d'applications s'étendre aux systèmes fluidiques grâce à la mise au point de méthodes de gravure profonde et de collage, permettant de creuser des canaux dans un substrat puis de les refermer à l'aide d'un couvercle étanche.

Les formes et les dimensions conditionnent les propriétés de ce type de composant. Donc avant toute fabrication un « design » doit être dessiné et des simulations doivent être effectuées afin d'étudier les conditions favorables à l'optimisation de la préconcentration. Nous avons donc étudié les « designs » en fonction des objectifs et des applications visées.

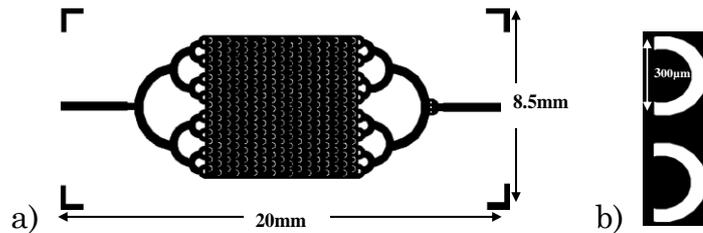
### III.1.1. Composant IMT3

#### III.1.1.1. Dimensions et structures des IMT3

Les premiers dispositifs utilisés, appelés « IMT3 » correspondent à la troisième version des composants MEMS développés dans le cadre de la collaboration entre le centre SPIN et l'IMT Neuchâtel. Ils présentent de faibles dimensions avec une longueur de 20 mm et une largeur de 8,5 mm. Ces dispositifs sont dotés d'un réseau de canaux circulaires et d'un système de piliers cylindriques à la sortie pour mieux réduire les forces de frottements. Des composants présentant des chicane ou ne présentant aucune structure (appelés neutres) au niveau de la chambre principale ont été utilisés. Ces composants MEMS sont développés pour une application de préconcentration

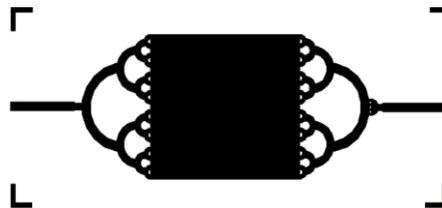
avec une adsorption « classique », c'est-à-dire réalisée avec un matériau adsorbant contenu dans l'enceinte du système.

Dans les microcomposants « chicane » [Figure 74], des « structures » en forme d'arc de cercle, de diamètres interne de 300  $\mu\text{m}$  et externe de 200  $\mu\text{m}$ , sont présentes. Ces structures sont distantes les unes des autres de 200  $\mu\text{m}$ . La présence de « structures » à l'intérieur de la chambre permet d'améliorer la quantité et l'homogénéité du dépôt [Camara, 2009].



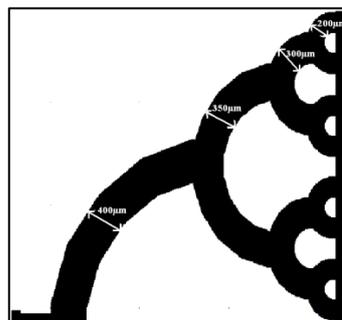
**Figure 74 : Diagramme schématique a) d'un microcomposant IMT3 b) des formes des arcs de cercle d'un design « chicane » [Camara, 2009]**

Les composants neutres [Figure 75] n'ont pas de « structures » dans la zone principale mais présentent le même design en entrée/sortie.



**Figure 75 : Diagramme schématique d'un microcomposant IMT3 avec un design neutre [Camara, 2009]**

Ces microcomposants IMT3 sont conçus avec un système d'arborescence en entrée et sortie. Ils permettent d'homogénéiser la circulation du gaz [Figure 76].



**Figure 76 : Dispositif d'entrée vers la chambre interne des dispositifs IMT3 [Camara, 2009]**

### III.1.1.2. Simulation fluide pour IMT3

Dans un premier temps, nous allons étudier l'efficacité des réseaux de canaux aux entrée/sortie des dispositifs en s'appuyant sur l'analyse de microcomposants neutres.

L'air est pris comme fluide de simulation puisqu'il est largement majoritaire dans le mélange de gaz utilisé lors de nos expérimentations.

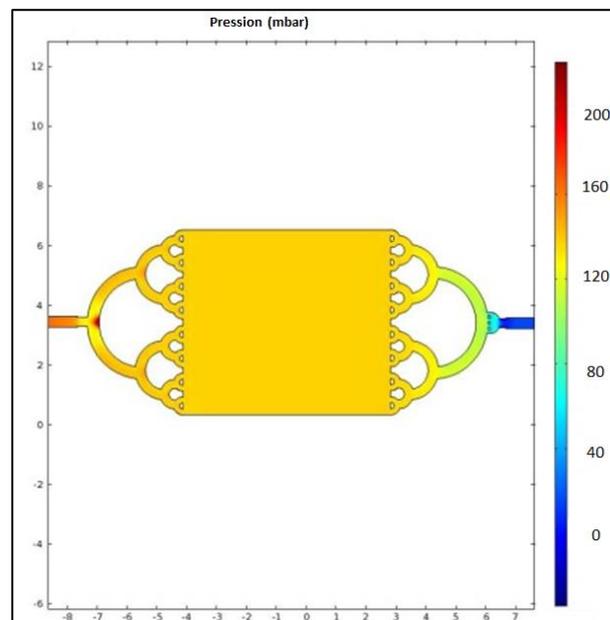
Comme conditions aux frontières, nous avons supposé que :

- une pression est exercée sur l'entrée du microcomposant, la sortie étant à la pression atmosphérique,
- il n'y a aucune interaction entre le fluide et le substrat excepté les forces de frottement.

Nous avons effectué une simulation fluide sur un composant de type IMT3 neutre à l'aide de la version 4.3 du logiciel COMSOL®.

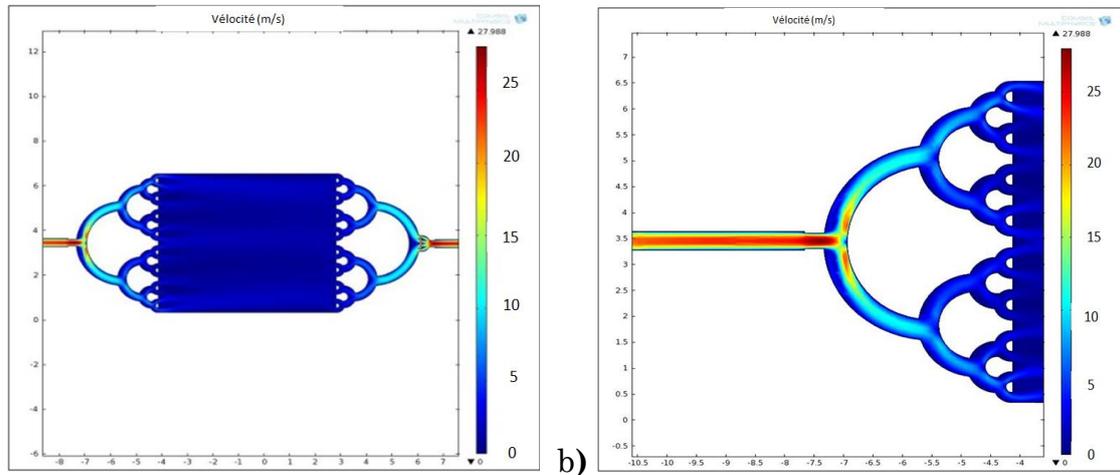
Cette étude a montré que les pertes de charges étaient essentiellement présentes aux interfaces d'entrée et de sortie du composant [Figure 77].

La simulation est effectuée en imposant un débit de 20L/h. On peut constater que la pression en amont du réacteur est d'environ 200 mbar et que celle en aval est proche de 0. Il y a donc une perte de charge d'environ 0,2 bar dans le composant IMT3 pour un débit de 20L/h



**Figure 77 : Cartographie de la pression obtenue après simulation COMSOL® à 20L/h d'un microcomposant IMT3 avec un design neutre**

De plus, nous avons pu observer que la vitesse d'écoulement dans ce MEMS présente une très bonne homogénéité au niveau de la chambre principale grâce au réseau d'arborescence en entrée et en sortie [Figure 78].



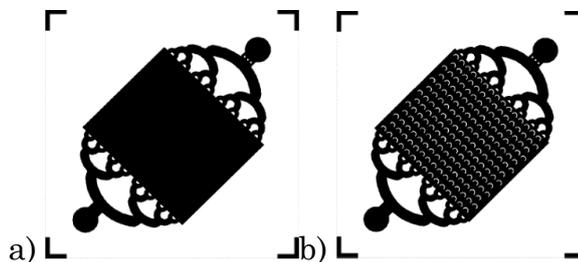
**Figure 78 : Cartographie de la vitesse du gaz au sein du composant IMT3 obtenue après simulation COMSOL® à 20L/h pour un design neutre a) vue d'ensemble b) zoom à l'entrée du système**

### III.1.2. Composant IMT4

#### III.1.2.1. Dimensions et structures des IMT4

Les deuxièmes types de dispositifs utilisés, appelés « IMT4 » ont été développés au cours de cette thèse afin d'apporter des améliorations. Ces composants, ayant la forme d'un carré de 12 mm de côté, présentent donc des dimensions plus faibles que celles du composant « IMT3 ».

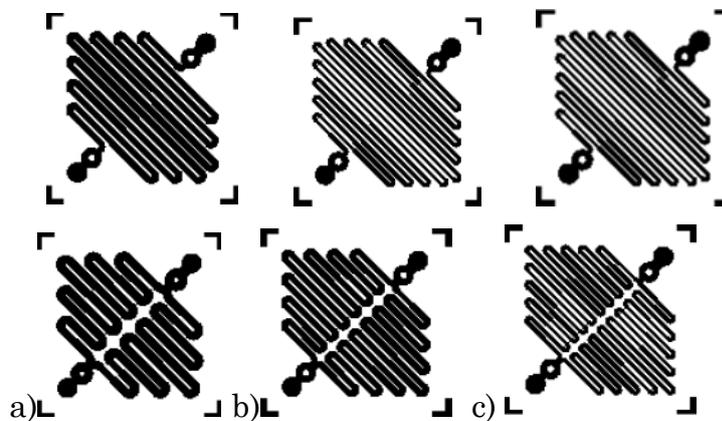
Les deux designs (chicane et neutre) sont repris pour le développement de ce composant [Figure 79].



**Figure 79 : Diagramme schématique de microcomposant IMT4 avec a) un design neutre et b) un design chicane**

La diminution de la taille (et donc de la masse thermique) permet une montée en température plus rapide et/ou une puissance nécessaire moins importante.

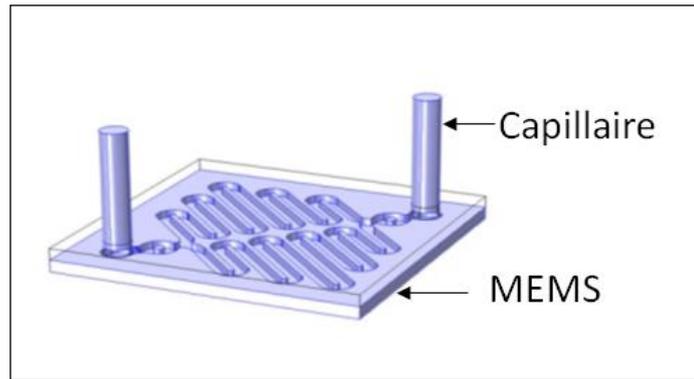
Certains de ces dispositifs peuvent également être dotés de canaux ayant la forme de serpents. Ils permettent d'accroître le temps de séjour du gaz dans la chambre d'adsorption. Un temps de séjour long peut être bénéfique pour l'adsorption avec certains dispositifs (en silicium poreux notamment) où l'adsorbant n'occupe pas tout le volume et où le gaz peut donc passer au-dessus de l'adsorbant sans interaction avec ce dernier. Ainsi, plusieurs designs ont été développés pour obtenir une modification significative du temps de séjour. Pour cela, la largeur des canaux et leur nombre (double ou simple serpent) ont été les paramètres modifiés pour le développement de ces différents composants [Figure 80]. Le développement de la porosité (silicium poreux) au sein du composant est abordé ultérieurement dans ce chapitre.



**Figure 80 : Diagramme schématique de microcomposant IMT4 avec des designs double ou simple « serpent » avec des largeurs de canaux de 500, de 385 et de 200  $\mu\text{m}$**

Ces composants IMT4 ont également la particularité de permettre l'intégration de capillaires perpendiculairement à la surface du dispositif MEMS [Figure 81]. Ainsi, les dimensions des capillaires ne sont plus limitées par l'épaisseur des composants, soit 500  $\mu\text{m}$ . Deux types de capillaires pourront être utilisés dans ce cas, à savoir des capillaires avec un diamètre interne de 385  $\mu\text{m}$  et des capillaires plus gros avec un diamètre interne de 780  $\mu\text{m}$ .

L'utilisation de ces différents capillaires est étudiée afin d'observer l'influence de leur diamètre sur la perte de charge liée au débit de gaz. Cette influence est présentée plus loin dans ce chapitre.

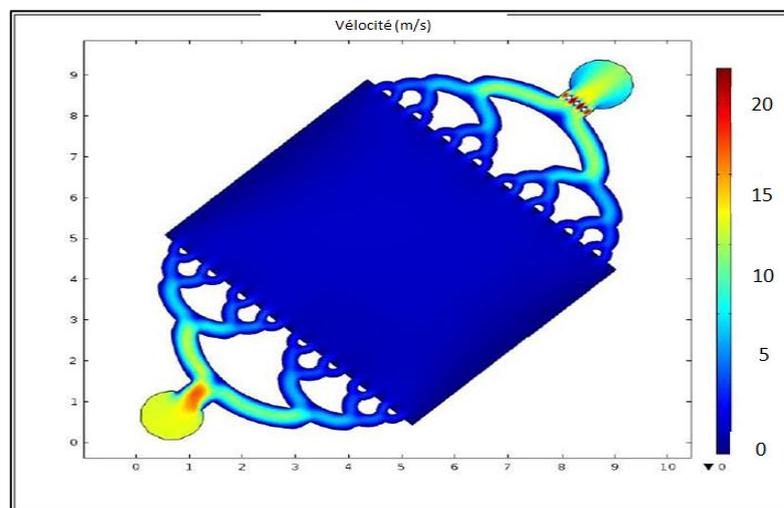


**Figure 81 : Positionnement des capillaires par rapport au microsystème IMT4**

Nous pouvons noter que ce design IMT4 permet d'obtenir plus de composants par wafers par rapport aux IMT3 (44 contre 36).

### III.1.2.2. Simulation fluide pour composant IMT4

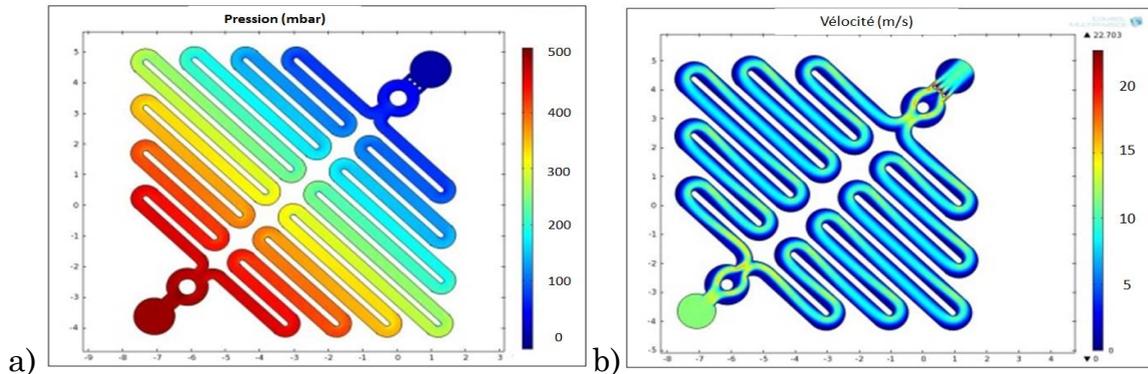
Nous avons réalisé le même type de simulations fluidiques sur ces composants IMT4. Les designs neutre et chicane des IMT4 donnent des résultats similaires à ceux obtenus pour les IMT3, à savoir des pertes de charges concentrées entre l'entrée et la sortie (au niveau du capillaire) et une bonne répartition des flux dans l'enceinte principale (au niveau de l'adsorbant) [Figure 82].



**Figure 82 : Cartographie de la vitesse du gaz obtenue après simulation COMSOL® à 20L/h d'un composant IMT4 avec un design neutre**

Dans le cas des IMT4 avec des canaux en forme de serpentin, nous pouvons observer que les pertes de charges sont plus importantes [Figure 83 a)]. Pour un débit de 20L/h la perte de charge est de 0,5 bar.

Concernant la vitesse d'écoulement, celle-ci s'avère moins importante sur les parois qu'au milieu des canaux [Figure 83 b)]. Ceci est caractéristique d'un écoulement laminaire.

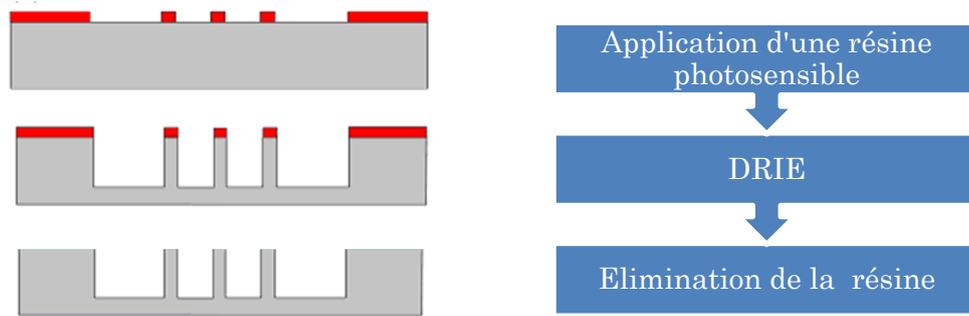


**Figure 83 : Cartographie a) de la pression b) de la vitesse du gaz obtenue après simulation COMSOL® à 20L/h d'un composant IMT4 avec un design serpentin avec une largeur de canal de 500  $\mu\text{m}$**

## III.2. Microfabrication

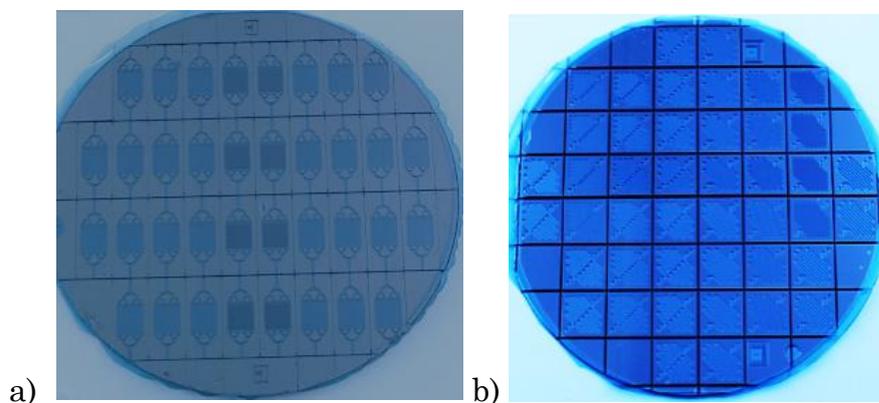
### III.2.1. Gravure de silicium : DRIE

Les microcomposants ainsi désignés ont été réalisés par la technique de gravure sèche qu'est la DRIE (Deep Reactive Ion Etching). Ce procédé de fabrication commence tout d'abord par un dépôt d'une couche de résine photosensible épaisse AZ4562. Cette résine est structurée par photolithographie en utilisant les masques élaborés préalablement pour le design choisi. La gravure des microréacteurs de cette étude fait appel au procédé Bosch, procédé ambiant cyclique : cycle gravure/passivation. Il utilise alternativement un plasma de gaz réactifs  $\text{SF}_6$  pour graver le silicium et un plasma de  $\text{C}_4\text{F}_8$  qui recouvre les surfaces de polymères. Ce plasma de gaz  $\text{SF}_6$  chimiquement réactif avec le silicium est formé en dissociant des molécules relativement stables. Cette étape DRIE permet non seulement d'atteindre la profondeur cible de 500  $\mu\text{m}$  aussi bien au niveau de la chambre de réaction qu'aux entrées/sortie. Les wafers sont ensuite scellés avec un wafer de verre par soudure anodique et sont découpés. Cette étape rend possible la libération des entrées et sorties des microcomposants, ce qui permet d'y placer les capillaires [Figure 84].



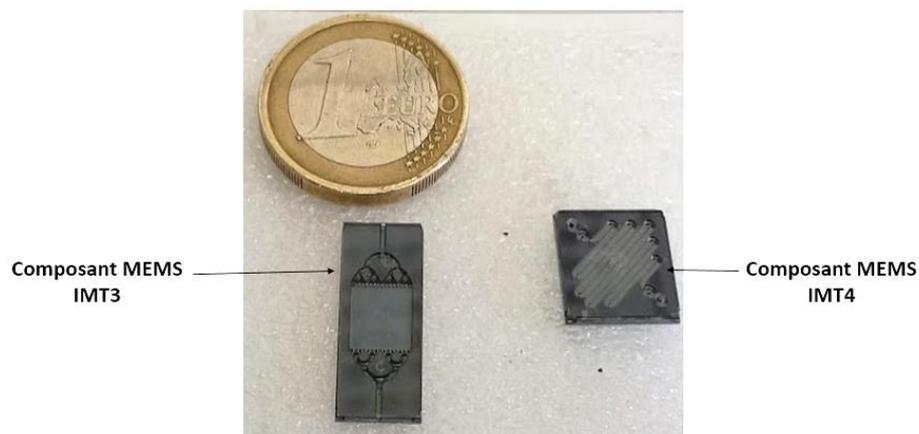
**Figure 84 : Etapes de gravure du silicium**

Le système ainsi obtenu (wafer de silicium gravé) est découpé à l'aide d'une scie diamantée afin de séparer les composants [Figure 85].



**Figure 85 : Wafers entier a) de 36 composants IMT3 et b) de 44 composants IMT4**

Les composants séparés constituent des MEMS qui vont pouvoir être utilisés indépendamment les uns des autres [Figure 86].

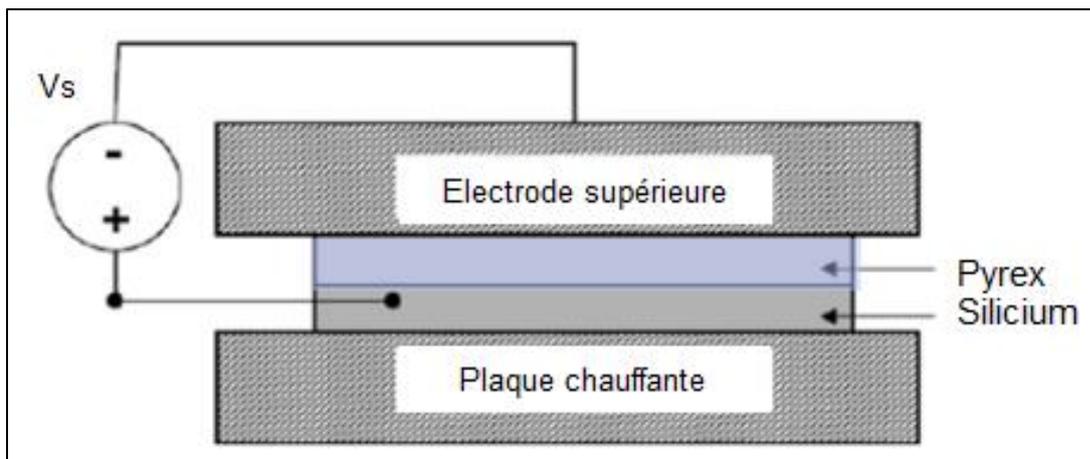


**Figure 86 : Microcomposants IMT3 et IMT4 comparés à la dimension d'une pièce de 1 euro**

### III.2.2. Soudure anodique des capots en verre

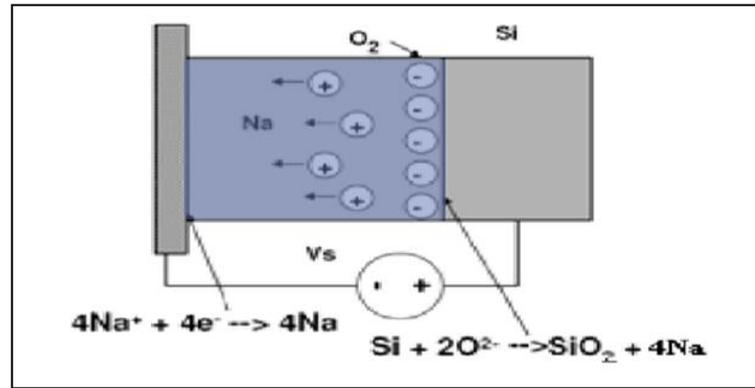
Le collage de wafer est une méthode de packaging des composants MEMS. Cette technique est devenue un outil technologique important pour l'intégration de matériaux. Plus précisément, la soudure anodique (anodic bonding) est un procédé électrochimique qui permet l'assemblage à basse température d'un verre à un métal ou semi-conducteur. Sa principale utilisation est l'assemblage de dispositifs micro-usinés en silicium. Ce procédé présente plusieurs différences par rapport à un assemblage plus classique, où un verre est fondu sur un métal.

La soudure anodique est une technique de scellement assistée par un champ électrique. Elle est typiquement adaptée au collage d'un matériau conducteur ou semi-conducteur (silicium) avec du verre riche en sodium. Le substrat de verre est placé au-dessus du substrat de silicium et l'ensemble est chauffé à une température d'environ 500°C. Une électrode supérieure (cathode) plaque le pyrex contre le silicium (anode) [Figure 87].



**Figure 87 : Schéma de fonctionnement de la soudure anodique**

Les ions  $\text{Na}^+$  présents dans le verre à cette température sont mobiles. Suite à l'application d'une différence de potentiel à l'ensemble, les ions positifs  $\text{Na}^+$  du verre migrent et créent une zone de déplétion à l'interface silicium/verre. La création des anions  $\text{O}^{2-}$  à l'interface va permettre la génération d'une fine couche de silice, assurant ainsi la « soudure » des deux matériaux [Figure 88]. Ce processus garantit généralement une très bonne adhérence dans la mesure où les deux surfaces à coller ne comportent pas d'impuretés.



**Figure 88 : Réaction aux interfaces lors de la soudure par « anodic bonding »**

Ces méthodes sont utilisées en microélectronique pour la fermeture des microréacteurs. Le scellement entre le silicium et le pyrex est rendu possible car leurs coefficients de dilatation thermique sont voisins :  $\alpha_{\text{pyrex}} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_{\text{Si}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [Tableau 15]. Le capot étant en pyrex, ce microréacteur est alors limité à des températures de 600°C. L'intérêt d'avoir un capot en verre et non pas en silicium, par exemple, est de pouvoir observer à l'œil nu le contenu et la qualité du scellement.

Pour réaliser ce procédé, certaines conditions doivent être respectées :

- le verre doit contenir des ions mobiles (par exemple, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>) à des températures modestes, sous champ électrique élevé,
- les deux surfaces doivent être rigoureusement planes et il est avantageux d'appliquer une certaine pression mécanique pour améliorer leur contact.

Le mécanisme de collage suit la procédure suivante :

- le chauffage du verre à la température de 500°C, pour qu'il devienne conducteur ionique et que les ions lui confèrent une résistance électrique assez faible,
- l'application d'un champ électrique élevé pour la diffusion des espèces chimiques (Na<sup>+</sup> et O<sup>2-</sup>) et aussi pour que la surface du verre soit attirée par des forces électrostatiques vers le métal ou le semi-conducteur,
- la compression des deux pièces, pour gommer les petites irrégularités et diminuer la porosité du joint.

Le transport ionique modifie la composition du verre, il se crée à l'interface une zone de déplétion, pauvre en ions mobiles, et qui concentre donc l'essentiel de la tension électrique. Le champ électrique dans la zone de déplétion devient donc très intense et d'autres ions moins mobiles participent alors au transport

ionique. La tension de 2 kV est appliquée pendant 15 min afin de sceller définitivement les deux éléments [De Labachellerie, 2004].

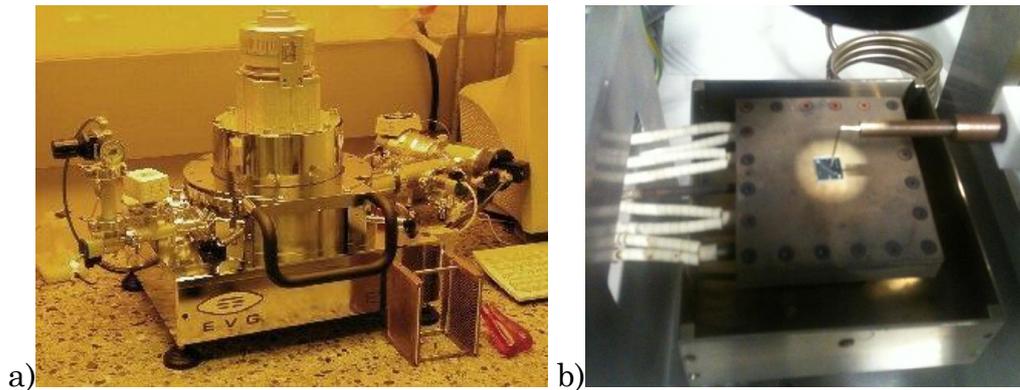
Le principal avantage de cette méthode est l'utilisation de faibles températures.

Propriétés	Pyrex	Silicium
Densité à 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	2,23	2,33
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	3,00	2,26
Point de ramollissement (°C)	821	
Point de fusion (°C)		1410
Point d'ébullition (°C)		2355

**Tableau 15 : Propriétés du pyrex et du silicium**

Nous parlerons de « wafer bonding » lorsque le procédé est appliqué sur un wafer complet de microcomposants, et de « chip bonding » lorsqu'il est appliqué à un seul microréacteur pour le scellage du capot après dépôt d'adsorbant.

Les deux types d'« anodic bonding » nécessitent deux appareillages différents [Figure 89].



**Figure 89 : a) Appareillage pour « wafer bonding »,  
b) appareillage pour « chip bonding »**

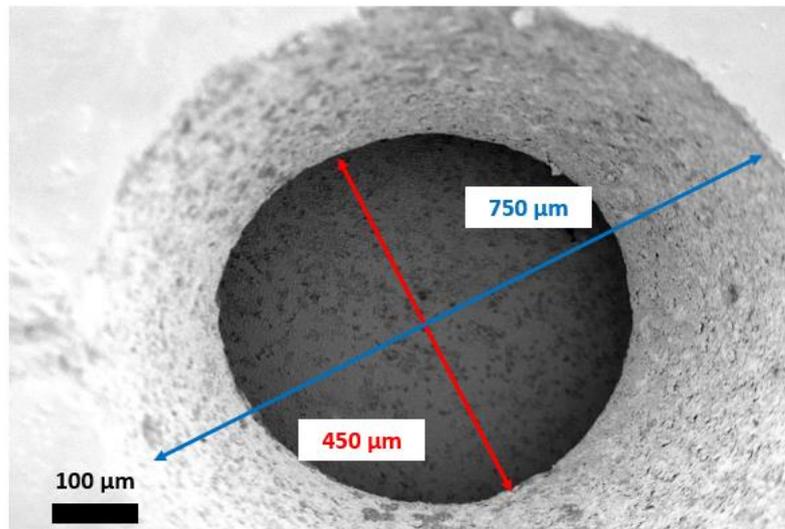
Au cours de la thèse précédente [Camara, 2009], seul le wafer bonding a pu être utilisé réduisant les possibilités de remplissage à la voie fluide. Les tentatives pour utiliser le Tenax (non déposable par voie fluide) en collant un couvercle en verre à l'aide d'une colle epoxy ont échoué à cause de problèmes de dégazage. Le chip bonding a donc été retenu pour sceller le dispositif après dépôt d'une poudre dans le composant.

### III.2.3. Usinage du capot en verre

Dans le cas du microcomposant IMT4 un usinage du capot en verre est indispensable. En effet, ce composant est destiné à recevoir des capillaires qui vont être fixés perpendiculairement à sa face supérieure présentant le capot. La gravure (DRIE) du composant ne suffit plus à recevoir le capillaire, comme c'est le cas pour le microréacteur IMT3, il faut alors usiner le capot en pyrex. Cette étape peut s'effectuer avant l'étape de soudure par « anodic bonding ».

L'usinage est réalisé à l'aide de la technologie de micro-sablage. Cette technique est effectuée à température ambiante à travers un masque qui permet de réaliser le motif souhaité. L'érosion mécanique générée grave des formes complexes avec des précisions de quelques microns. Pour des formes circulaires, comme c'est le cas des trous devant accueillir les capillaires, les structures forment un biseau de 15° par rapport à la perpendiculaire. L'orifice obtenu doit prendre en compte cette inclinaison afin de permettre l'intégration du capillaire.

Ainsi, nous avons obtenu des trous coniques avec des diamètres de 750  $\mu\text{m}$  sur la face supérieure et de 450  $\mu\text{m}$  sur la face inférieure du capot [Figure 90]. Le capillaire de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre externe ne peut ainsi pas complètement traverser le capot ce qui empêche ce dernier de venir buter au fond du trou et ainsi boucher le composant.



**Figure 90 : Photo MEB d'un trou conique du capot en pyrex permettant d'accueillir un capillaire de 500  $\mu\text{m}$**

### III.3. Elaboration de résistance de chauffage

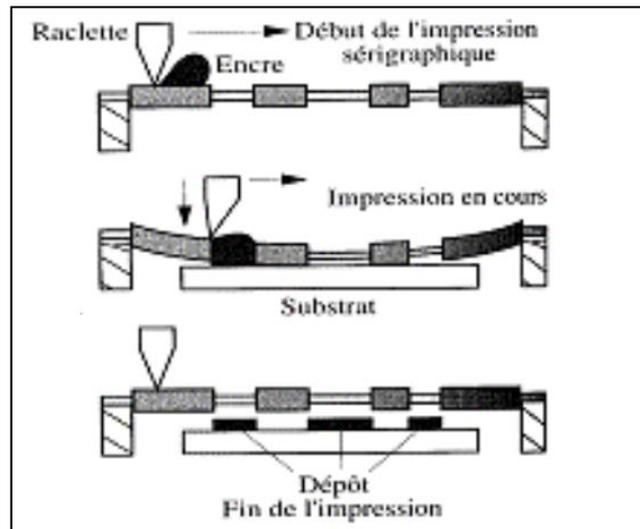
La préconcentration est réalisée à l'aide de cycles d'adsorption/désorption successifs permettant d'accroître la concentration d'un gaz donné avant de le diriger vers un détecteur. La désorption est une phase importante qui consiste en l'élévation rapide de la température du préconcentrateur afin de libérer les molécules de polluant adsorbées. Son efficacité dépend essentiellement de la vitesse de montée en température : plus celle-ci est grande, plus l'amplitude du pic de désorption est élevée. Le système de chauffage doit donc répondre à certains critères :

- un bon coefficient de transfert thermique du substrat accueillant le dépôt de la résistance de chauffage,
- une bonne géométrie pour avoir une température homogène sur l'ensemble du composant MEMS,
- une capacité à atteindre rapidement la température souhaitée pour cette application moyennant des valeurs de tension ( $V \leq 24V$ ), de courant ( $I \leq 5A$ ) et de puissance ( $P \leq 50W$ ) raisonnables, ce qui conditionne la valeur de la résistance ( $5\Omega \leq R \leq 15\Omega$  à froid),
- une bonne stabilité dans le temps de cette résistance.

La sérigraphie ou « screen printing » correspond, de par sa simplicité, à la méthode choisie pour déposer l'élément chauffant au dos du préconcentrateur.

#### III.3.1. Dépôt par sérigraphie

Le principe de la sérigraphie repose sur le transfert d'encre au travers d'un écran sur le support, par pression à l'aide d'une « raclette ». Cet écran laisse pénétrer l'encre dans les zones imprimables et la bloque au niveau des zones non imprimables [Figure 91]. L'épaisseur de l'encre déposée sur le support dépend de la pression et de l'angle de la raclette ainsi que de la finesse de l'écran [Boch, 2001].



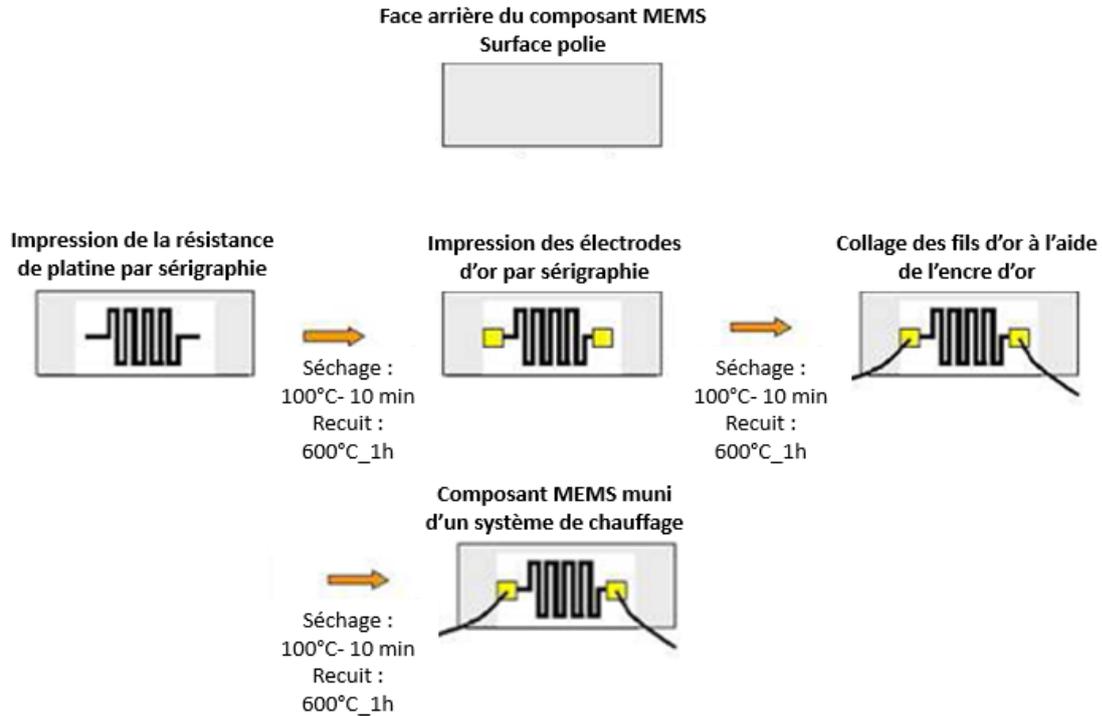
**Figure 91 : Technique de dépôt par sérigraphie [Boch, 2001]**

L'élaboration de la résistance de chauffage commence par ce dépôt d'une encre de platine à travers un masque présentant le motif de la résistance à déposer. Cette encre est commercialisée par la compagnie ESL ElectroScience (ref : 5545). Un séchage à 100°C est ensuite réalisé afin d'éliminer le solvant très volatil. Un frittage à 600°C est effectué pour obtenir la couche de platine dense nécessaire à l'utilisation de la résistance. La température préconisée pour le recuit de ce type de résistance est de l'ordre de 850°C. Dans notre cas, nous ne pouvons pas recuire à cette température en raison de la présence du capot en verre. En effet dernier se déforme à des températures avoisinant 700°C. Par conséquent nous avons choisi de limiter notre recuit à 600°C.

L'élément chauffant est constitué de trois parties :

- une résistance de platine déposée par sérigraphie pour un chauffage par effet Joule,
- deux électrodes d'or (qui conduit mieux le courant), comme support pour les connexions électriques,
- et une connexion électrique, réalisée avec des fils d'or collés aux électrodes avec une encre d'or.

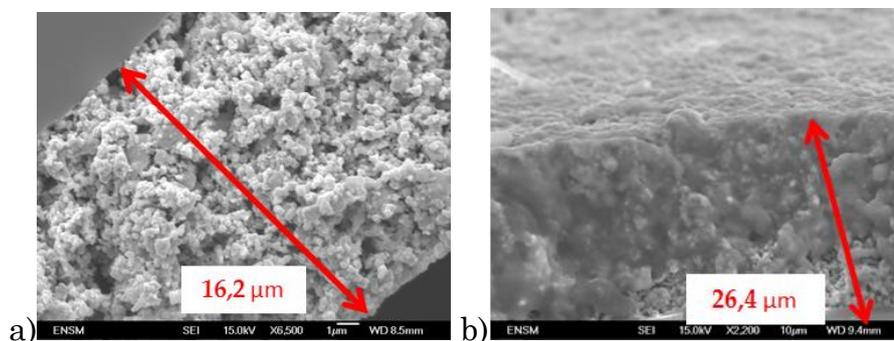
Les différentes étapes de fabrication de la résistance de chauffage suivent un protocole permettant d'obtenir une certaine répétabilité des dépôts [Figure 92].



**Figure 92 : Schéma de différentes étapes de fabrication du système de chauffage**

Pour avoir les meilleures performances en termes de stabilité dans le temps, la microstructure du dépôt de platine doit être la plus compacte possible. Afin d'optimiser la méthode de sérigraphie et les valeurs de résistances obtenues, nous pouvons réaliser un ou deux dépôts. Nous avons pu observer qu'un dépôt réalisé avec deux couches recuites à 600°C présentait une compacité plus importante que celui avec une seule couche recuite à la même température.

En effet, une porosité plus importante peut être visible pour un dépôt avec une seule couche [Figure 93].



**Figure 93 : Images MEB des états de surface et des épaisseurs de résistances a) avec un dépôt et b) avec deux dépôts**

De plus, les valeurs de résistances sont moins importantes pour les dépôts avec deux couches de platine du fait de cette épaisseur plus importante. Ce qui permettra d'utiliser une tension plus faible pour une puissance donnée.

### III.3.2. Caractérisation de la résistance par carré

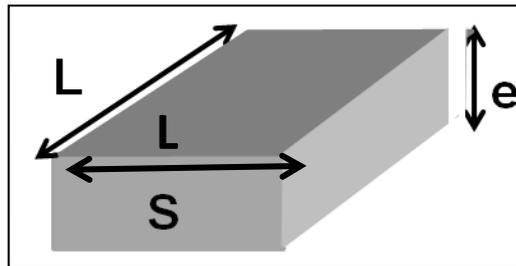
Nous avons souhaité caractériser l'encre de platine afin d'estimer la résistance surfacique, ou résistance par carré pour une épaisseur donnée.

La résistance par carré est l'unité de résistance électrique pour les couches minces.

La valeur de la résistance d'une couche de forme carrée est donnée par l'expression :

$$R_{\square} = \rho \left( \frac{L}{S} \right) = \frac{\rho}{e} \text{ où } S=L.e \quad (2)$$

avec  $R_{\square}$ , résistance par carré ; L, taille du dépôt carré ; S, section ;  $\rho$ , résistivité du platine et e, épaisseur du dépôt [Figure 94].



**Figure 94 : Schéma représentant les dimensions d'un dépôt de résistance**

Cette expression de  $R_{\square}$  ne dépend pas de L, et est donc bien représentative d'une résistance surfacique.

Le platine utilisé ne correspondant pas au métal pur, il n'était pas possible de calculer cette résistance singulière à l'aide de la valeur théorique de la résistivité de cet élément. Nous avons alors réalisé un dépôt ayant la forme d'un carré, puis mesuré la valeur de cette résistance par carré.

Ainsi, pour un dépôt correspondant à deux couches de platine par sérigraphie avec une épaisseur de 26  $\mu\text{m}$ ; nous avons obtenu une valeur de résistance par carré de  $6.10^{-3} \Omega/\square$ . Cette valeur sera déterminante pour le développement de motifs de résistance.

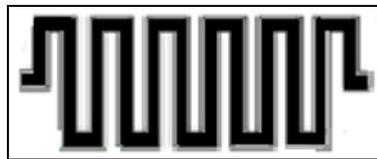
La valeur de la résistivité de notre dépôt est de  $156.10^{-9} \Omega.m$ . Elle est supérieure à la valeur théorique pour le platine qui est de  $94.10^{-9} \Omega.m$  car notre dépôt présente encore une porosité non négligeable.

### III.3.3. Répartition de la chaleur

A l'aide du logiciel Comsol®, nous avons étudié l'homogénéité de la chaleur au sein du microcomposant équipé de la résistance de chauffage.

Les motifs de résistances dépendent en grande partie de la forme du substrat en silicium. Ces motifs doivent permettre d'atteindre une homogénéité de la chaleur sur l'ensemble du substrat en silicium. Le développement de ces motifs a pris en compte la valeur de la résistance par carré du dépôt de platine. Ainsi, tous les futurs dépôts présenteront des valeurs de résistance avoisinant  $10 \Omega$ , qui correspond à la valeur que nous avons estimée comme étant optimale pour atteindre des températures de  $300^{\circ}C$  rapidement avec une alimentation de 20 V.

Le motif développé pour les composants de type IMT3 présente une forme qui recouvre l'ensemble du support en silicium [Figure 95]. Ce motif s'inspire de celui déjà utilisé au cours de la thèse précédente mais est adapté aux dimensions de ce composant.



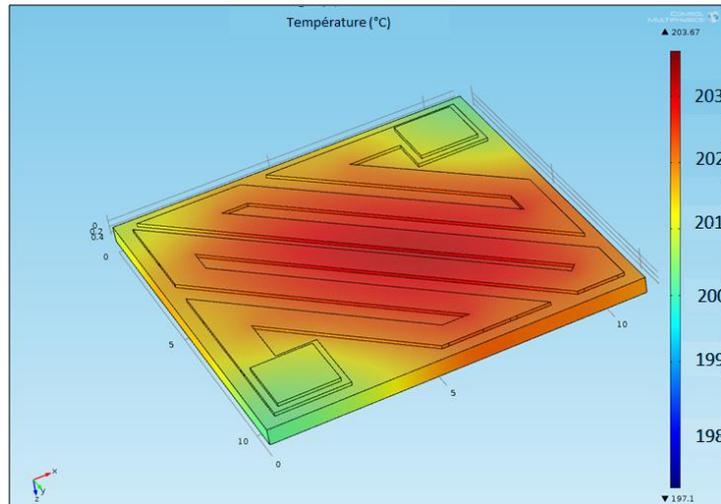
**Figure 95 : Motif de résistance de chauffage pour composant IMT3**

Le motif développé pour les composants de type IMT4 utilise un motif en diagonale pour une optimisation de l'espace réservé aux électrodes situées dans les coins [Figure 96]. Il présente un design avec des points de contact électrique larges afin de faciliter le collage des connexions à l'aide de fils d'or sur ces composants plus petits.



**Figure 96 : Motif de résistance de chauffage pour un composant IMT4**

A l'aide du logiciel Comsol® nous avons simulé la répartition de la chaleur pour une résistance de 10 Ω soumise à une tension de 5 V [Figure 97].



**Figure 97 : Cartographie de la température au sein d'un composant IMT4 muni de sa résistance de chauffage de 10 Ω soumise à 5 V**

Nous avons pu constater une bonne homogénéité de la température au sein de ce composant avec des écarts de température relativement faibles, par exemple n'excédant pas 4°C pour une température de 200°C. Des résultats similaires ont pu être obtenus avec le composant IMT3 équipé du motif de chauffage approprié.

### III.3.4. Résistance en fonction de la température

La valeur  $R$  d'une résistance en platine varie linéairement en fonction de la température  $T$  et donc suivant la loi :

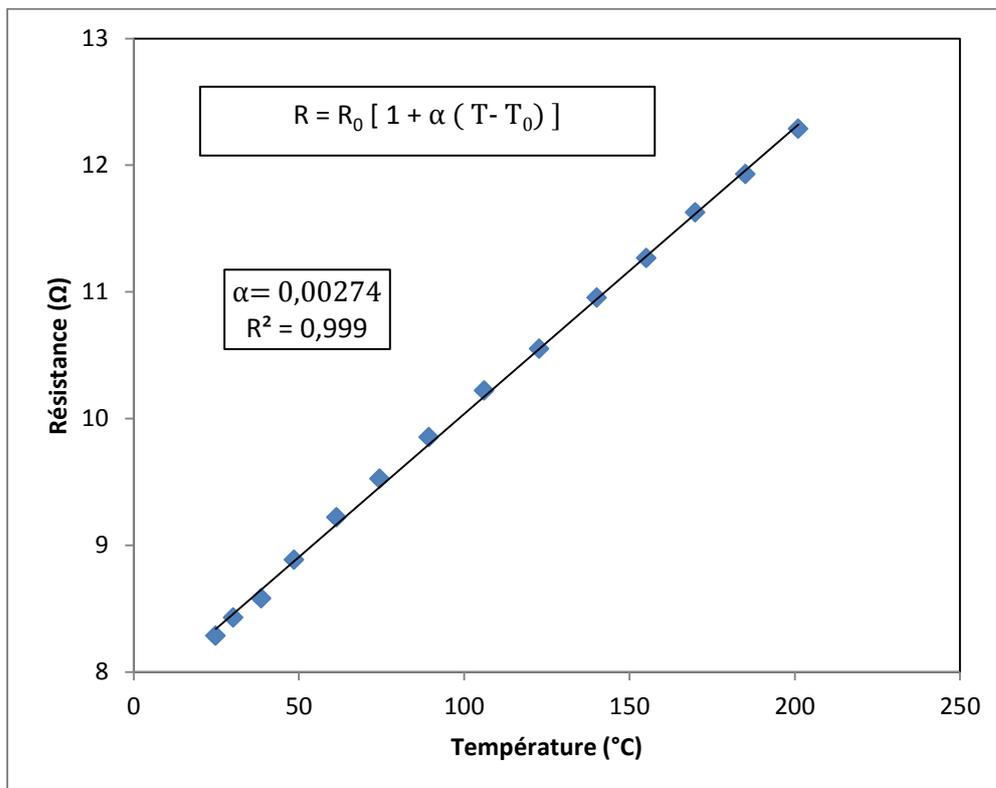
$$R = R_0 [1 + \alpha (T - T_0)] \quad (3)$$

avec  $\alpha$  : coefficient de température caractéristique du matériau de la résistance chauffante ;  $T_0$  : température ambiante et  $R_0$  : valeur de la résistance à la température  $T_0$  [3].

Le coefficient  $\alpha$  a été calculé expérimentalement en collant un microthermocouple de diamètre 100 μm de type K (chromel-alumel avec une plage de température de -270°C à 1370°C) sur l'élément chauffant. Ce coefficient a été calculé à l'aide de mesures de la résistance à froid et à différentes températures [Figure 98]. Cette détermination est nécessaire puisque  $\alpha$  dépend de la nature de l'encre utilisée et elle permettra par la suite

de calculer la température à partir de la résistance sans avoir à placer un thermocouple sur chaque microsystème.

La valeur de  $\alpha$ , donnée dans les tables pour le platine, est de  $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  alors qu'expérimentalement la valeur obtenue pour un recuit à  $600^\circ\text{C}$  est de  $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [Figure 98]. La différence entre la valeur théorique et la valeur expérimentale obtenue est probablement due au fait qu'il ne s'agit pas de platine pur. De plus, la méthode employée à l'aide d'un thermocouple présente des limites car la mesure est très approximative. La même encre de platine ayant été utilisée pour les deux types de préconcentrateurs étudiés, la valeur de  $\alpha$  est évidemment la même dans les deux cas.



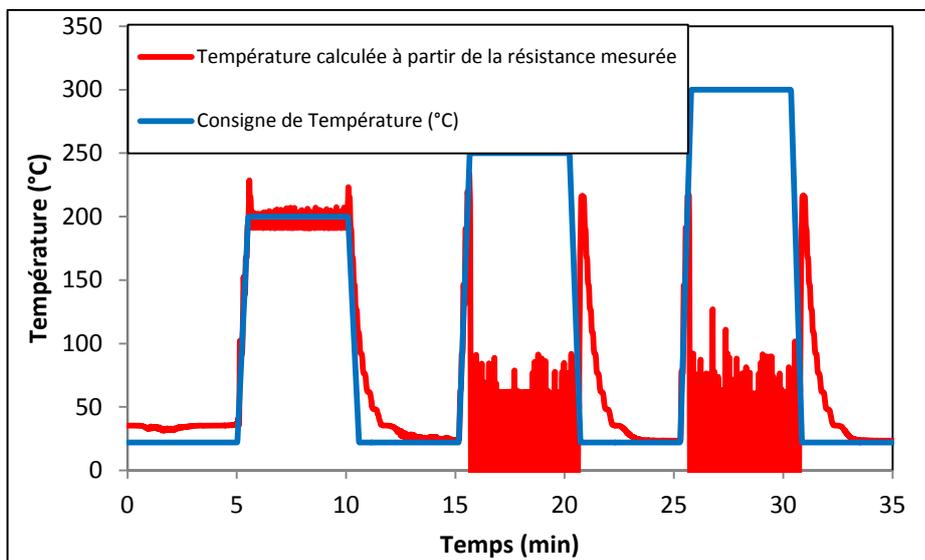
**Figure 98 : Résistance en fonction de la température et calcul du coefficient de température du platine utilisé**

### III.3.5. Problème de conduction du silicium

Le système de chauffage ainsi développé permet d'atteindre des températures de l'ordre de  $200^\circ\text{C}$  avec une vitesse de montée maximale d'environ  $40^\circ\text{C/s}$ . Cependant, au-delà de cette température un phénomène de conduction du silicium dopé apparaît. Celui-ci se produit car la conduction

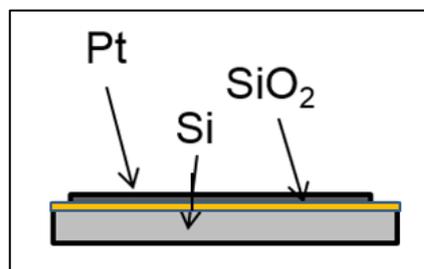
électrique du silicium augmente exponentiellement avec la température alors que celle du platine diminue linéairement avec la température.

Cette anomalie fausse considérablement la mesure de température et devient même catastrophique pour sa régulation car l'effet dû à la conductivité du silicium devient prépondérant. [Figure 99]. Ceci peut entraîner dans certains cas la destruction du composant. Nous appellerons ce phénomène : « perçage électrique » car il correspond à une situation où le silicium, devenu suffisamment conducteur sous l'effet de la température, la fine couche de silice comprise entre ce dernier et le platine n'est plus suffisante pour isoler électriquement les deux matériaux.



**Figure 99 : Montée en température avec phénomène de « perçage électrique »**

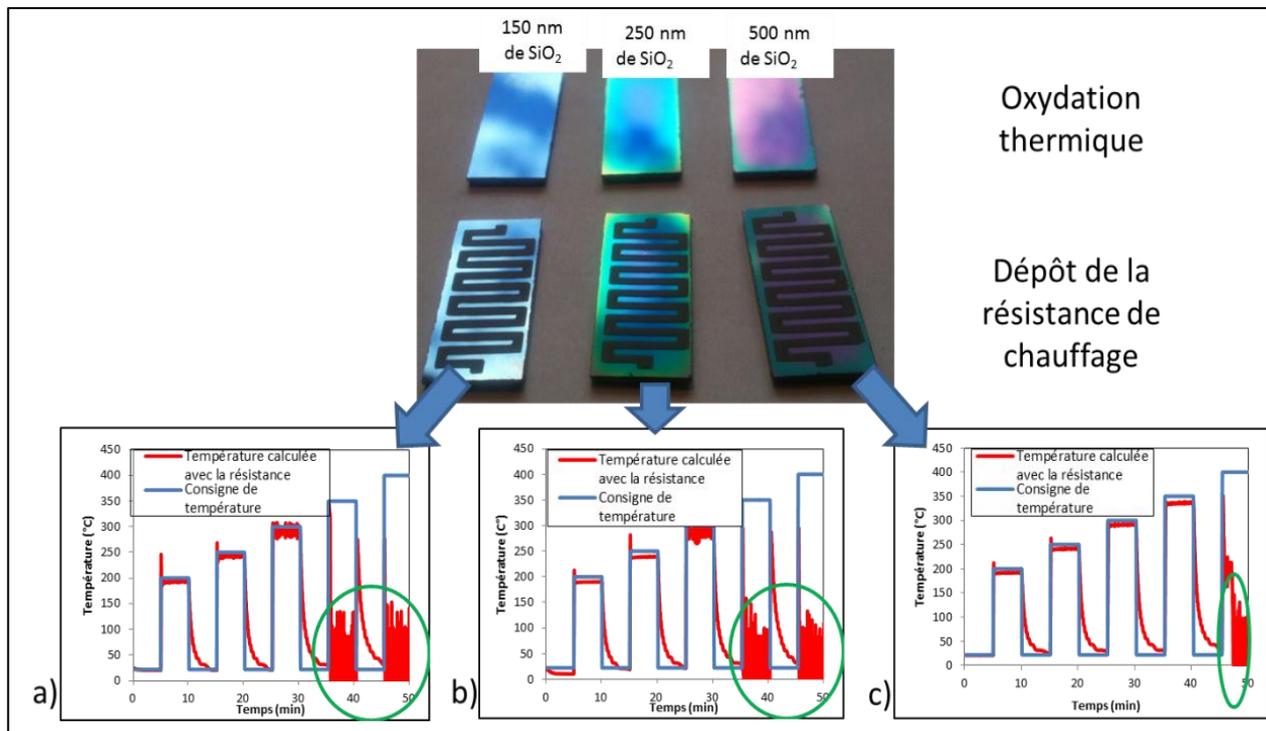
La disposition initiale [Figure 100] des couches de matériaux constituant le préconcentrateur correspond à une épaisseur de silicium sur laquelle il y a successivement une fine couche de silice naturelle et une couche de platine constituant la résistance de chauffage :



**Figure 100 : Disposition initiale des matériaux de la section du préconcentrateur**

### III.3.5.1. Dépôt d'une couche de silice plus importante

Nous avons conclu que l'épaisseur de la couche de silice, pouvant en principe faire office de barrière entre la résistance de platine et le support en silicium, n'était pas suffisante pour isoler électriquement ce dernier. Nous avons donc d'abord tenté d'augmenter la valeur de l'épaisseur de cette couche par oxydation thermique. Initialement l'épaisseur de la couche de silice était de 100 nm. Nous avons alors testé des composants avec 150, 250 et 500 nm afin de constituer une barrière plus importante entre le silicium et le platine [Figure 101].

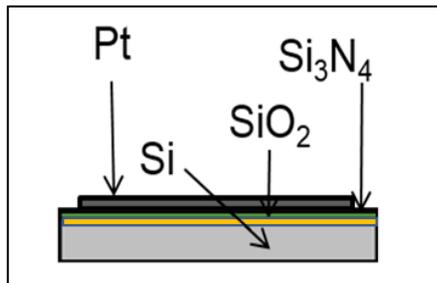


**Figure 101 : Tests de chauffage avec des épaisseurs de silicium de  
a) 150 nm b) 250 nm et c) 500 nm**

Les tests de chauffage de ces composants permettent une amélioration des performances. Cette amélioration repousse la limite de température à laquelle on atteint le phénomène de perçage. Cependant, ces performances ne se sont pas avérées répétibles en raison de la qualité de la silice formée par procédé d'oxydation thermique. Nous avons donc conclu qu'un autre matériau devrait être utilisé pour faire office de barrière.

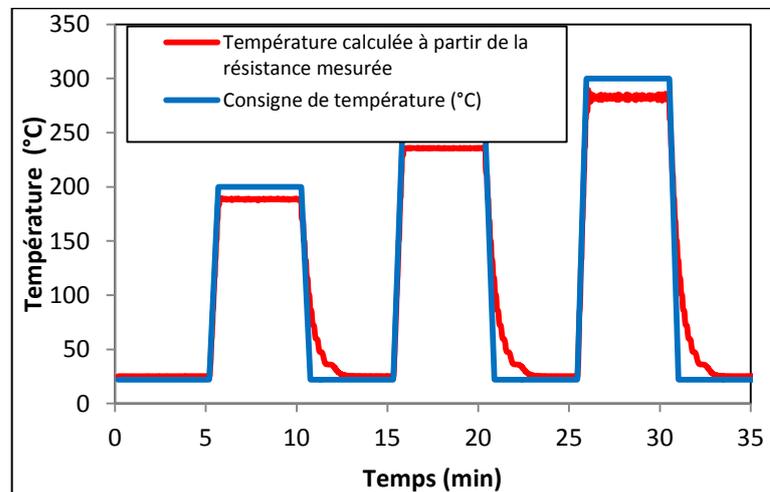
### III.3.5.2. Dépôt d'une couche de nitrure de silicium

Il a donc été convenu de rajouter une barrière supplémentaire, à savoir une couche de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) bien connu pour ses propriétés structurales et mécaniques qui en font un bon isolant électrique. Ainsi, une couche de 500 nm a été déposée par la méthode LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) [Figure 102].



**Figure 102 : Nouvelle disposition des matériaux de la section du préconcentrateur avec couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$**

Avec l'ajout de cette couche isolante supplémentaire entre le platine et la couche de silice au-dessus du silicium, nous avons obtenu des résultats satisfaisants [Figure 103]. De plus, ces résultats se sont avérés plus répétables et nous avons pu atteindre des températures avoisinant  $300^\circ\text{C}$  sans problème particulier.



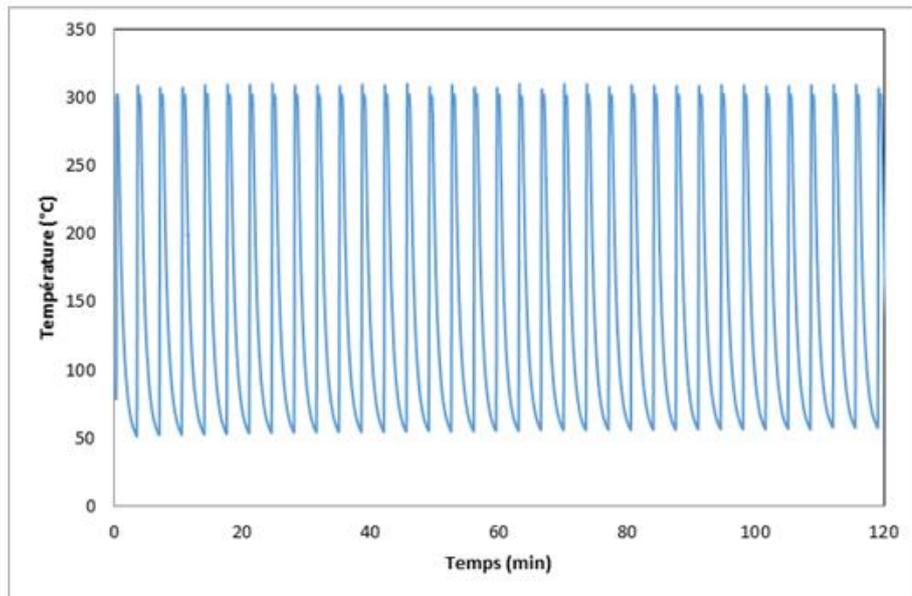
**Figure 103 : Tests de chauffage avec la couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$**

### III.3.6. Tenue dans le temps

Un des critères auxquels devait répondre la résistance de chauffage est une bonne stabilité dans le temps. En effet, le préconcentrateur sera amené à

enchainer les cycles d'adsorption et de désorption. Il doit alors présenter une certaine robustesse.

Celle-ci dépend essentiellement de la nature de l'encre de platine utilisée lors de la sérigraphie et du recuit appliqué. De plus, la couche de nitrure de silicium a permis d'atteindre des températures de 300°C de façon répétable.



**Figure 104 : Cycles de chauffage successifs pendant 2h**

Nous avons ainsi pu tester cette robustesse à l'aide de cycle de plusieurs dizaines d'heures. Nous avons fait le choix de montrer uniquement quelques cycles successifs [Figure 104] par souci de lisibilité du graphique.

## III.4. Mise en place des capillaires

### III.4.1. Fixation des capillaires

Le scellement des capillaires de connexion fluide constitue une étape délicate de l'élaboration du micro-préconcentrateur. Les capillaires choisis comme connectiques doivent avoir les propriétés suivantes :

- une bonne tenue en température (jusqu'à 700°C environ),
- une étanchéité parfaite,
- une bonne stabilité dans le temps.

Le collage du capillaire doit permettre une étanchéité parfaite à haute température au niveau de l'interface avec le silicium.

Les critères de la colle utilisée peuvent être listés :

- une compatibilité parfaite avec le type de micro-capillaire utilisé, c'est-à-dire un bon coefficient de dilatation et une température de recuit peu élevée, pour réaliser un collage à une température adaptée,
- une absence de dégazage lors des expérimentations à haute température, pour ne pas polluer l'adsorbant et ne pas fausser l'analyse.

Les capillaires utilisés sont en phynox, alliage de Co/Cr/Ni/Mo en proportion 40/20/16/7. Ce matériau a été choisi car il présente les qualités suivantes :

- une température d'utilisation jusqu'à 700°C,
- une résistance à la corrosion et à la fatigue,
- une limite d'élasticité très élevée
- et une compatibilité avec la méthode de scellement.

Les caractéristiques de ces capillaires [Tableau 16] montrent qu'ils possèdent de bonnes propriétés mécaniques.

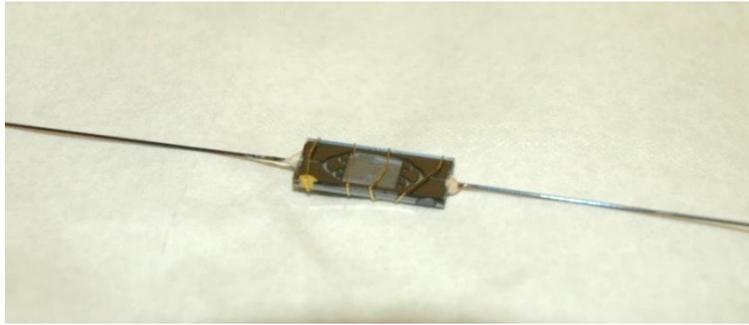
<b>Température de fusion</b>	1450-1460°C
<b>Module d'élasticité</b>	210 GPa
<b>Rupture à la traction</b>	2500 MPa
<b>Coefficient de dilatation entre 0 et 100°C</b>	$12,5 \cdot 10^{-6}$

**Tableau 16 : Propriétés des capillaires métalliques en phynox**

Les deux types de capillaires que nous avons utilisés pour les composants IMT3 et IMT4 ont des diamètres externes de 500 µm et de 1050 µm avec des diamètres internes respectivement de 385 µm et de 780 µm.

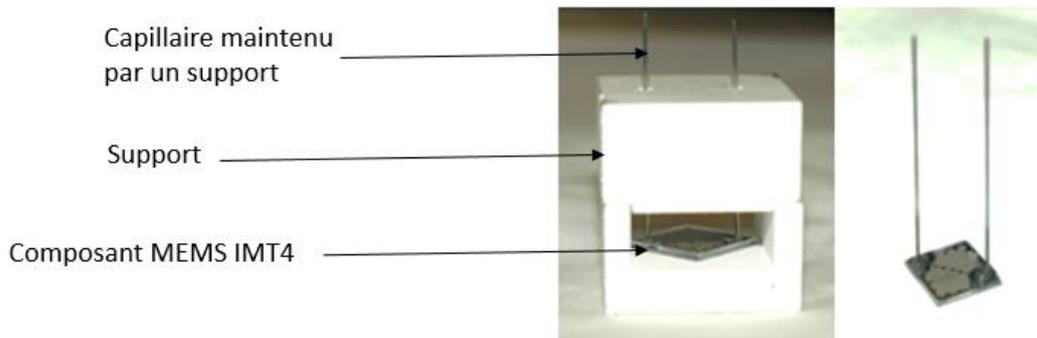
Le collage se fait par une première couche de ciment céramique à base de zircone, choisie pour ses propriétés de viscosité à la température ambiante, ses propriétés mécaniques et sa capacité à sécher rapidement. Ce matériau maintient aisément les capillaires dans la position souhaitée. Une seconde couche de pâte de verre est ensuite déposée au niveau de la jonction capillaire/microsystème. Après un séchage à 100°C à la fin de chaque dépôt, un recuit à 600°C est réalisé. La pâte de verre est utilisée pour garantir une étanchéité à des températures supérieures à 350°C. La température de transition du verre formé a été estimée à 400°C.

Suite à ce procédé de scellement, les microcomposants sont ainsi équipés de leurs capillaires [Figure 105].



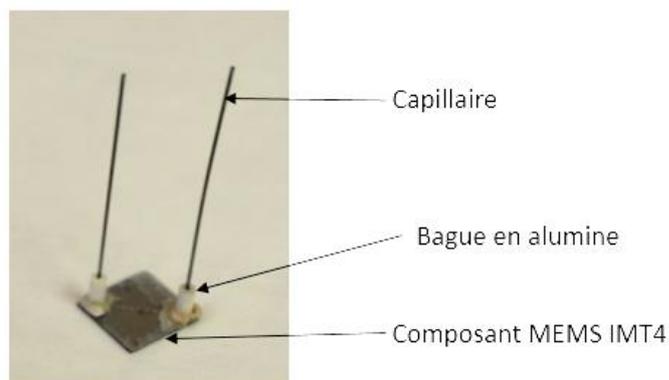
**Figure 105 : Microcomposant IMT3 avec connexion métallique**

La mise en place de capillaires pour les IMT4 nécessite l'utilisation d'un support réalisé à partir d'un matériau céramique pour le maintien des capillaires en position verticale. Ce support est également utilisé pendant le recuit [Figure 106].



**Figure 106 : Mise en place de capillaires sur un composant IMT4 à l'aide d'un support en alumine**

De plus, afin de renforcer mécaniquement la jonction capillaire/MEMS, une bague en alumine peut être ajoutée et scellée avec la pâte de verre [Figure 107].



**Figure 107 : Bagues d'alumine renforçant le maintien des capillaires au sein du MEMS**

### III.4.2. Fuites à la jonction capillaires/MEMS

#### III.4.2.1. Test de fuites après scellement

La mise en œuvre du scellement des capillaires au MEMS peut présenter des complications.

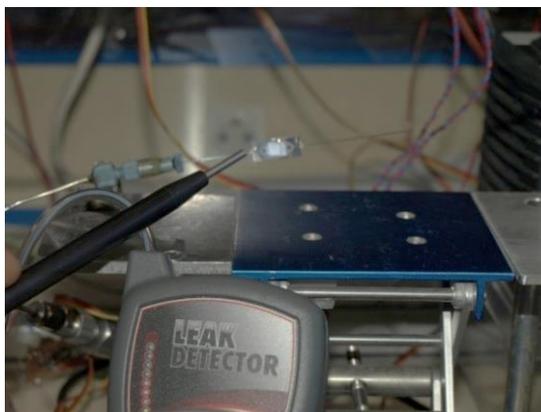
Dans un premier temps, pour vérifier si un gaz peut circuler dans le préconcentrateur, le système est alimenté en gaz et est plongé dans un récipient d'eau. Si aucune bulle n'est visible en sortie du composant ceci signifie que ce dernier est bouché.

Par contre, si on observe des bulles uniquement en sortie de capillaire, la connexion apparait étanche [Figure 108].



**Figure 108 : Test d'étanchéité en plongeant le préconcentrateur alimenté en gaz dans un récipient d'eau**

Dans un second temps, toujours pour tester cette étanchéité mais de manière plus précise, nous avons vérifié l'absence de fuite à l'aide d'un détecteur d'hélium [Figure 109]. Pour cela, le préconcentrateur est alimenté avec ce gaz puis, nous avons recherché la présence d'éventuelles fuites.



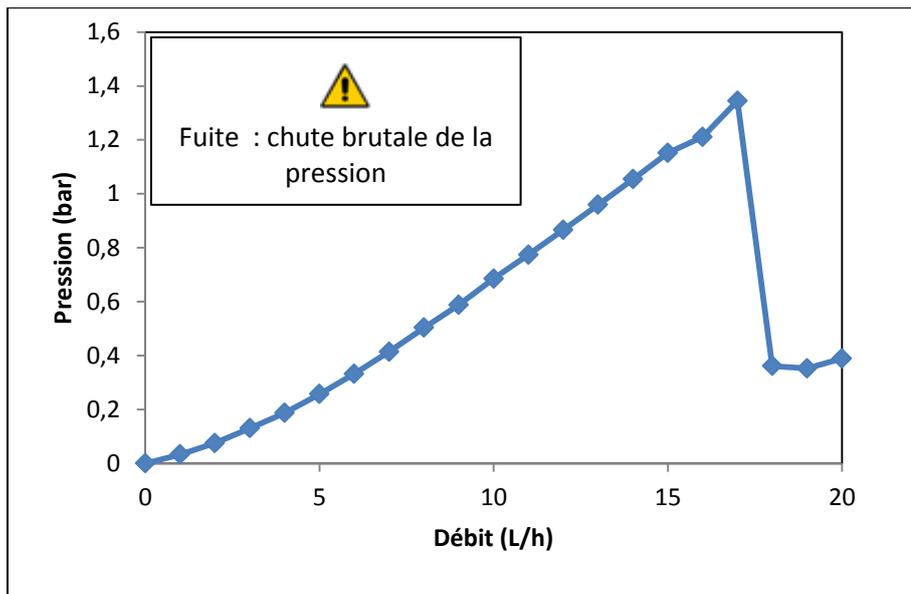
**Figure 109 : Test d'étanchéité à l'aide d'un détecteur de fuite d'hélium**

L'hélium est utilisé comme gaz traceur car il permet d'atteindre une précision importante. En effet, l'hélium diffuse à travers les solides 3 fois plus vite que l'air car il présente une molécule de très faible dimension et est de plus facilement détectable. Lorsqu'une fuite est observée, un ajout de pâte de verre bien ciblé permet très souvent de pallier au problème.

#### III.4.2.2. Tenue à la pression.

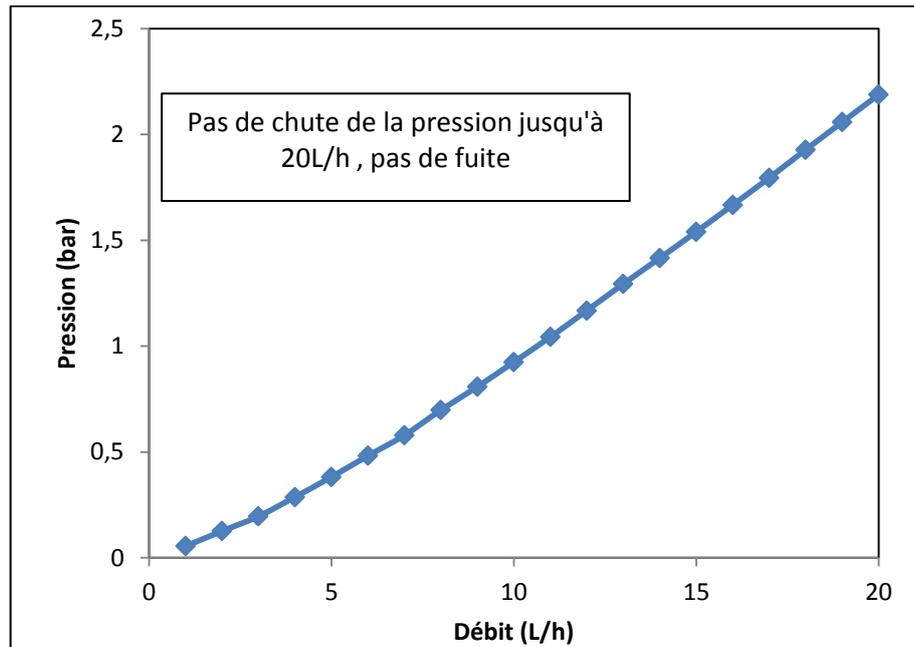
Un test de tenue à la pression est réalisé afin de déterminer les pressions limites et de s'assurer que notre système permettra de réaliser une succession de cycles de préconcentration sans dégradation.

Un capteur de pression connecté à un système d'acquisition est placé en amont d'un microcomposant alimenté en gaz. L'enregistrement des valeurs de débits injectés associés aux valeurs de pressions nous permet d'étudier le comportement du microsystème contenant une masse de 1 mg de nanopoudre de carbone.



**Figure 110 : Exemple d'une fuite provoquée par une augmentation de la pression**

Ainsi, des composants peuvent présenter des fuites suite à une élévation de la pression [Figure 110]. Notre objectif étant de réaliser un préconcentrateur pouvant fonctionner avec débits allant jusqu'à 20L/h, nous avons testés nos microcomposants dans cette gamme de débits [Figure 111].



**Figure 111 : Exemple d'une bonne étanchéité**

Afin de mieux maîtriser ces problèmes de mauvaise étanchéité, une étude des pertes de charges a été effectuée.

### III.4.3. Etude des pertes de charge

La phase d'adsorption nécessite des débits importants pour l'accumulation rapide du gaz à détecter, mais ces forts débits occasionnent des pertes de charges et donc une élévation de la pression dans le microsysteme. Cette augmentation de la pression peut être néfaste pour l'intégrité du préconcentrateur. Elle peut également être incompatible avec la pression nécessaire à l'installation, notamment le générateur de vapeurs.

#### III.4.3.1. Pertes de charge et écoulement du gaz : Théorie

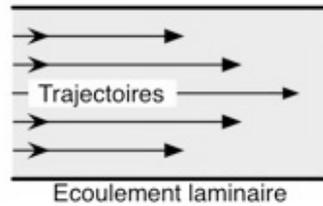
Le régime d'écoulement d'un fluide est caractérisé par la valeur du nombre sans dimension de Reynolds qui est caractéristique de la vitesse d'écoulement, de la densité et de la viscosité du fluide. Le nombre de Reynolds est défini par l'expression :

$$Re = \frac{\rho.V.D}{\mu} \quad (4)$$

avec  $\rho$ , la masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ ) ;  $V$ , la vitesse d'écoulement ( $\text{m/s}$ ) ;  $D$ , le diamètre hydraulique du conduit ( $\text{m}$ ) ;  $\mu$ , la viscosité dynamique ( $\text{Pa.s}$  ou  $\text{kg/m.s}$ ).

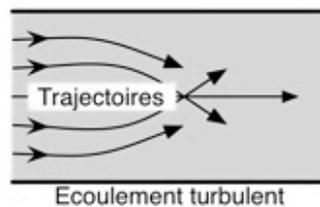
Selon la valeur du nombre de Reynolds, on distingue trois types de régime d'écoulement :

- le régime laminaire, défini par un écoulement calme et régulier [Figure 112] est obtenu pour des valeurs de Re inférieures à 2000 ; il est caractérisé par une vitesse nulle au niveau des parois,



**Figure 112 : Trajectoires du flux pour un écoulement laminaire**

- le régime turbulent, caractérisé par un écoulement sous forme de remous et tourbillons [Figure 113], est observé pour des valeurs de Re supérieures à 4000 ; la vitesse moyenne est constante sur toute la section,



**Figure 113 : Trajectoires du flux pour un écoulement turbulent**

- et le régime critique, écoulement instable entre laminaire et turbulent pour des valeurs de Re comprises 2000 et 4000.

Dans notre cas, Re est toujours inférieur ou égal à 1400 (avec un débit de 20L/h, et un diamètre interne du capillaire de 385  $\mu\text{m}$ ). Nous avons donc un régime laminaire au sein du microcomposant.

La perte de charge générale est la somme de la perte de charge singulière et de la perte linéaire. La perte de charge singulière n'apparaît que ponctuellement à certaine interface, tandis que la perte de charge linéaire est proportionnelle à la longueur de la canalisation et est donnée par la relation suivante :

$$\Delta p_{lin} = \frac{\Lambda \rho \cdot V^2}{D} L \quad (7)$$

avec  $\Delta p_{lin}$ , perte de charge linéaire (Pa) ;  $\Lambda$ , coefficient de perte de charge (sans dimension) ; D, diamètre hydraulique de la canalisation (m) ;  $\rho$ , masse volumique du fluide ( $\text{kg/m}^3$ ) ; V, vitesse d'écoulement (m/s) et L, longueur de la canalisation (m).

Pour les régimes laminaires, le coefficient dit « de perte de charge »  $\Lambda$  est donné par la relation :

$$\Lambda = \frac{64}{Re} \quad (5)$$

D'après la définition du nombre de Reynolds, nous pouvons écrire :

$$\Delta p_{lin} = \frac{64 \cdot \mu \cdot \rho \cdot V^2}{\rho \cdot V \cdot D^2} \frac{L}{2} = \frac{32 \cdot \mu \cdot V}{D^2} L \quad (8)$$

$$\text{où } V = \frac{d}{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad (9) \text{ avec } d, \text{ le débit de gaz (m}^3/\text{s)}$$

$$\text{et par conséquent } \Delta p_{lin} = \frac{32 \cdot \mu \cdot d}{\pi \cdot D^4} L \quad (10)$$

Nous pouvons observer que la perte de charge linéaire est inversement proportionnelle au diamètre du capillaire à la puissance 4. Ceci montre toute l'importance du diamètre du capillaire pour l'évolution de la perte de charge totale. Les pertes singulières, quant à elles, dépendent du système et seront accessibles par la mesure de la perte de charge totale.

$$\text{Soit } \Delta P_{tot} = \Delta P_{lin} + \Delta P_{sng} \quad (11)$$

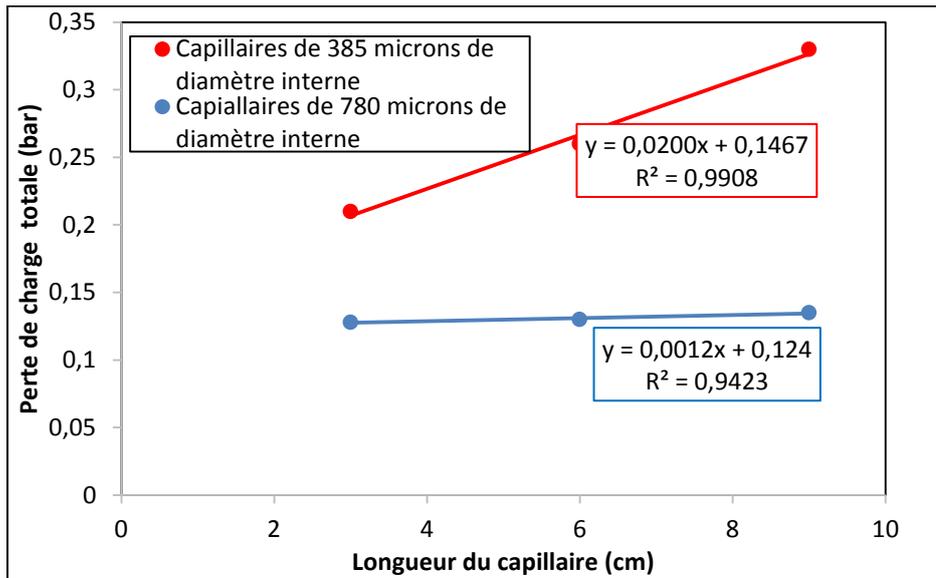
avec  $\Delta P_{tot}$ , la perte de charge totale,  $\Delta P_{lin}$ , la perte de charge linéaire qui est proportionnelle à de la longueur  $L$  du capillaire et  $\Delta P_{sng}$ , les pertes de charges singulières.

### III.4.3.2. Pertes de charge et écoulement du gaz : Mesures

#### III.4.3.2.i. Capillaires seuls

Afin de mesurer les parts respectives de la perte de charge linéaire et de la perte de charge singulière, nous avons réalisé des mesures pour différentes longueurs de capillaires sous un débit de 20L/h et pour deux diamètres de capillaire de 385 et 780  $\mu\text{m}$ .

Les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites obtenues nous permettent d'évaluer la perte de charge linéaire et la perte de charge singulière [Figure 114].



**Figure 114 : Perte de charges pour différentes longueurs de capillaire**

Les valeurs de pertes de charges mesurées expérimentalement sont rassemblées dans le Tableau 17.

Diamètre interne du capillaire (μm)	Pertes de charge singulières (bar)	Pertes de charge linéaires par longueur du capillaire (bar/cm)	Pertes de charge linéaires mesurées pour un capillaire de 6 cm	Pertes de charges totales
385	0,147	0,0200	0,112	0,26
780	0,124	0,0012	0,007	0,13

**Tableau 17 : Valeurs de pertes de charges**

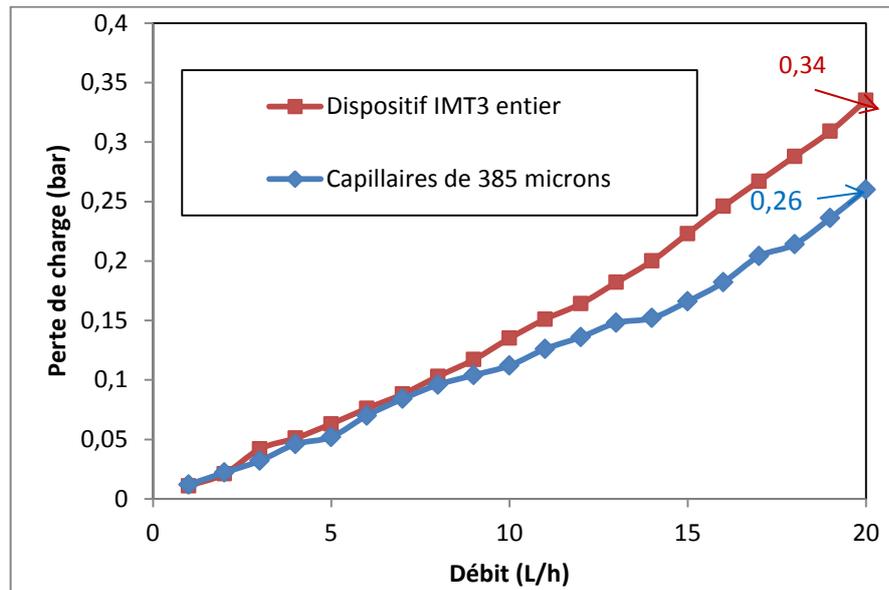
Remarquons que lorsque l'on multiplie par deux le diamètre, les pertes de charges sont divisées par 2<sup>4</sup>, soit 16 comme le prévoit l'équation 10.

Même si la perte de charge finale est due en grande partie aux pertes de charge singulières et est a priori assez peu dépendante du diamètre du capillaire, le doublement de ce diamètre interne (grâce à la géométrie de l'IMT4) a permis de diviser par 2 la perte de charge totale.

#### III.4.3.2.ii. IMT3 vides munis de capillaires

Nous avons ensuite mesuré la perte de charge pour les microcomposants IMT3 sans dépôt d'adsorbant. Rappelons que seuls les capillaires de 385 μm sont utilisables pour ce type de composant car nous sommes limités par l'épaisseur du MEMS (500 μm).

Nous avons comparé la perte de charge des capillaires seuls avec celle du composé complet. Nous avons ainsi déterminé quel élément était limitant.



**Figure 115 : Pertes de charge des capillaires de diamètre de 385  $\mu\text{m}$  et de l'ensemble du dispositif**

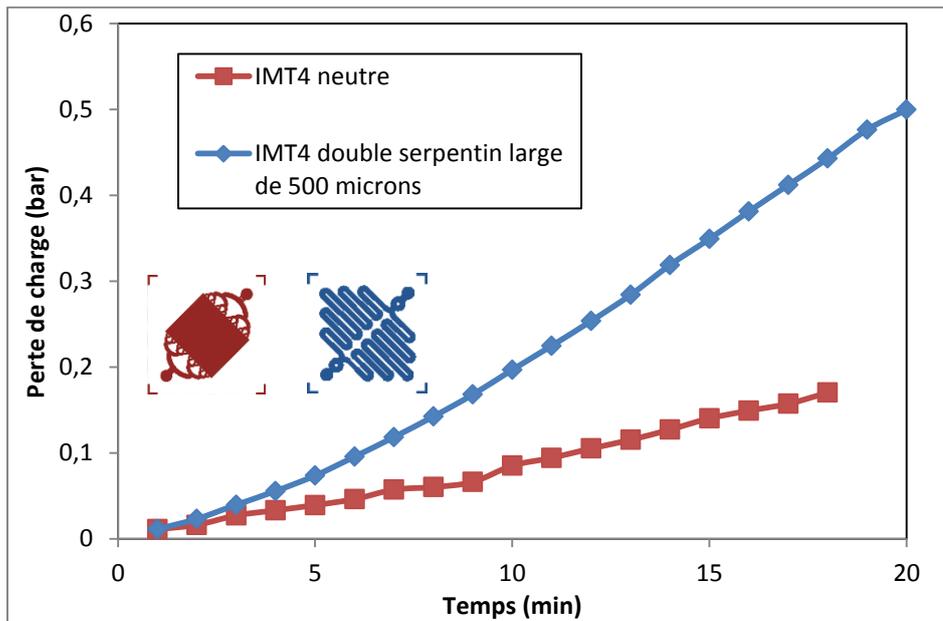
Nous pouvons ainsi mettre en évidence le fait que la perte de charge de l'ensemble du dispositif est principalement due aux capillaires [Figure 115]. Ne pouvant pas intégrer de capillaires de plus grand diamètre, en raison de l'épaisseur du MEMS, les composés IMT3 seront utilisés en l'état, c'est-à-dire avec une perte de charge déjà non négligeable pour un composant vide (0,335 bar pour 20L/h). Ce résultat est conforme au résultat de la simulation présentée sur la Figure 77 qui indique qu'avec un tel débit, la perte de charge est supérieure à 0,2 bar pour un composant IMT3. Cette perte de charge s'amplifiera lorsque que le composant sera rempli de matériau adsorbant.

#### III.4.3.2.iii. IMT4 vides munis de capillaires

Nous avons ensuite mesuré la perte de charge générée par l'écoulement de l'air à travers des microcomposants IMT4 sans dépôt d'adsorbant avec des capillaires de diamètre de 780  $\mu\text{m}$ . Deux designs caractéristiques ont été comparés et ont permis d'établir des tendances. Un composant IMT4 « neutre » et un composant « double serpent » avec des canaux de 500  $\mu\text{m}$  ont donc été utilisés pour cette étude.

En raison de l'étroitesse des canaux, nous pouvons observer que le microcomposant serpent présente une perte de charge beaucoup plus

importante si on la compare à celle obtenue avec le composant neutre [Figure 116]. Ce résultat est conforme au résultat de la simulation présentée sur la Figure 83 a) qui indique qu'avec un débit de 20L/h, la perte de charge est supérieure à 0,4 bar pour un composant IMT4. Rappelons que ces canaux peuvent s'avérer bénéfiques car ils permettent d'augmenter le temps de séjour du gaz. Selon les applications un compromis sera donc nécessaire pour le choix du design.



**Figure 116 : Comparaison des pertes de charge mesurées dans le cas d'un composant IMT4 muni de capillaires et présentant un design soit « neutre » soit « double serpentin »**

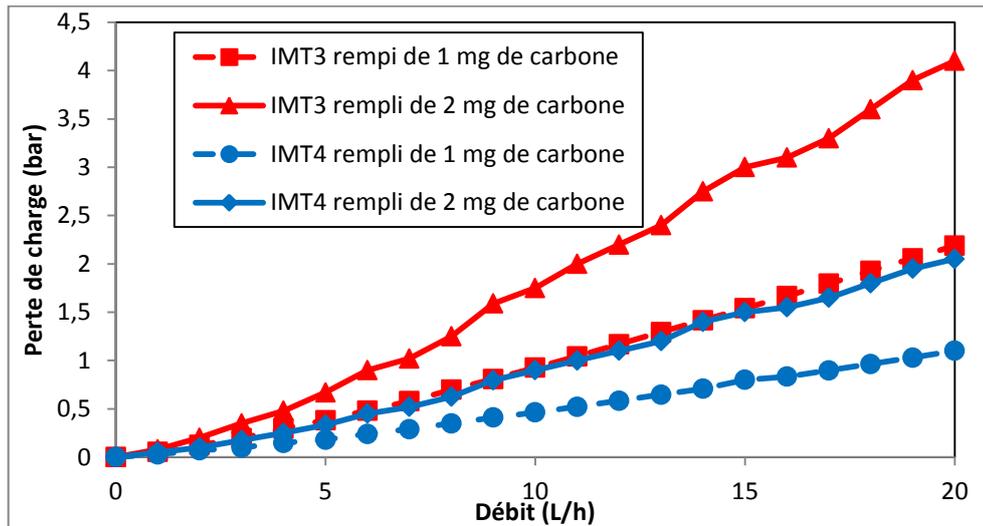
D'une façon générale, le dépôt d'adsorbant augmente la perte de charge dans le système. Cependant, il est difficile de comparer les pertes de charge pour les composants remplis d'adsorbant car les méthodes de dépôts diffèrent selon les matériaux, selon les designs et selon les applications visées.

#### III.4.3.2.iv. IMT3 et IMT4 remplis et munis de capillaires

Nous avons donc mesuré les pertes de charge pour des microcomposants IMT3 et IMT4 neutres avec 1 mg et 2 mg de nanopoudre de carbone.

Les capillaires utilisés pour le composant IMT3 ont un diamètre de 385  $\mu\text{m}$ , tandis que ceux utilisés pour le composant IMT4 ont un diamètre de 780  $\mu\text{m}$ .

Il est clair que les pertes de charge deviennent fonction croissante de la masse d'adsorbant déposé quel que soit le diamètre du capillaire [Figure 117].



**Figure 117 : Influence de la masse d'adsorbant sur la perte de charge mesurée pour les composants IMT3 (capillaires de diamètre 385 µm) et IMT4 (capillaires de diamètre 780 µm)**

Cependant ces pertes de charges restent moins importantes pour des composants IMT4. Par expérience nous verrons qu'un dépôt de 1 mg de nanopoudre de carbone suffit pour le bon déroulement du procédé de préconcentration.

## III.5. Matériaux adsorbants dans les microsystèmes

### III.5.1. Dépôt de matériau adsorbant

L'étape de remplissage est également très importante pour l'optimisation des performances de la préconcentration. Suivant deux approches distinctes, ce dépôt d'adsorbant sur microcomposant sera réalisé en fonction de la granulométrie des particules du matériau adsorbant :

- un dépôt par voie fluïdique, développé au cours de la thèse précédente [Camara, 2009], sur dispositif fermé pour des particules de faible dimension (<200 µm),
- un dépôt sur microcomposant ouvert que nous avons développé, c'est-à-dire avant scellement anodique du capot en verre pour des particules d'adsorbant dont la taille des grains (>100 µm) n'est pas adaptée à la première méthode.

### III.5.1.1. Dépôt dans un réacteur fermé par voie fluïdique

Le dépôt par voie fluïdique est une méthode très peu utilisée en micro-technologie. Dans le domaine des préconcentrateurs miniaturisés, elle nécessite de maîtriser de nombreux paramètres, tels que le débit d'injection et la viscosité de la suspension d'adsorbant, la température du dispositif et la pression à l'intérieur du microcomposant. Il faut également une bonne dispersion de l'adsorbant dans un solvant (l'eau), une vitesse de ré-agglomération pas trop rapide afin d'éviter le bouchage des microcanaux avant que le dépôt ne se fasse dans la chambre principale.

#### III.5.1.1.i. Préparation de la solution

La préparation de la suspension de nanopoudre de carbone correspond au cas le plus utilisé. Elle consiste à disperser le composé solide dans un diluant, généralement de l'eau. La composition et la concentration de la solution obtenue sont deux facteurs majeurs. Ils permettent de définir l'écoulement de la solution à travers les capillaires et de mieux appréhender la formation de la couche de carbone dans le microcomposant dont dépend le processus d'adsorption de gaz.

La suspension préparée avec de l'eau et de la nanopoudre de carbone a tendance à sédimenter rapidement. Elle nécessite un traitement par ultrasons ou un mouvement d'agitation constant pour empêcher ce phénomène. Aucun dispersant n'a été utilisé pour ne pas polluer le matériau déposé.

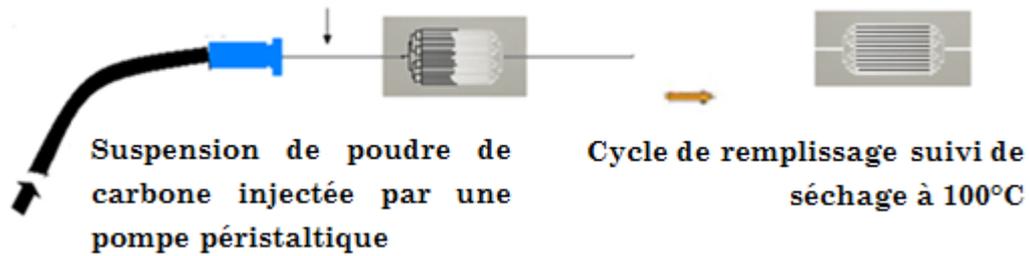
#### III.5.1.1.ii. Injection de la solution

L'injection de la solution dans le microsystème est réalisée à l'aide d'une pompe péristaltique, qui permet d'injecter la suspension dans les micro-canaux [Figure 118].



**Figure 118 : Appareil de dépôt par voie fluïdique réalisé à l'aide d'une pompe péristaltique [Camara, 2009]**

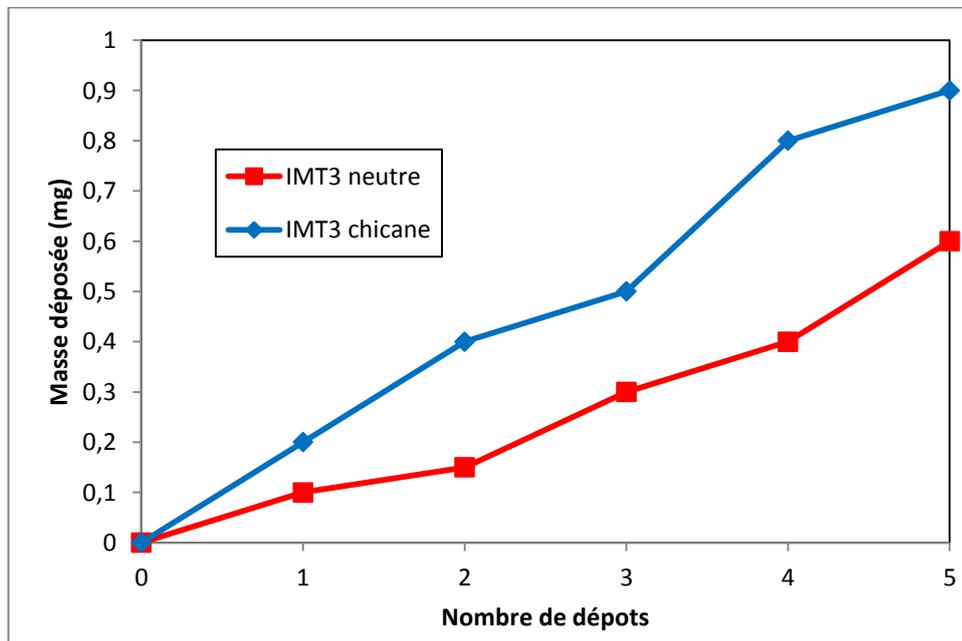
Il convient de répéter l'opération de remplissage du composant 4 à 5 fois avec alternance d'étuvages entre chaque cycle afin d'obtenir un dépôt conséquent [Figure 119).



**Figure 119 : Schéma du dépôt par voie fluïdique**

Pour éviter le bouchage des capillaires durant ces différentes opérations, nous réalisons ce procédé de remplissage à l'aide de capillaires non scellés, afin de pouvoir les retirer à chaque opération.

Concernant la dépendance entre la masse déposée et le design du préconcentrateur, nous avons pu constater qu'une quantité plus importante de poudre pouvait être déposée dans des designs « chicanes » [Figure 120].



**Figure 120 : Courbe traçant l'évolution de la masse déposée en fonction du nombre de dépôts et du design du microcomposant IMT3**

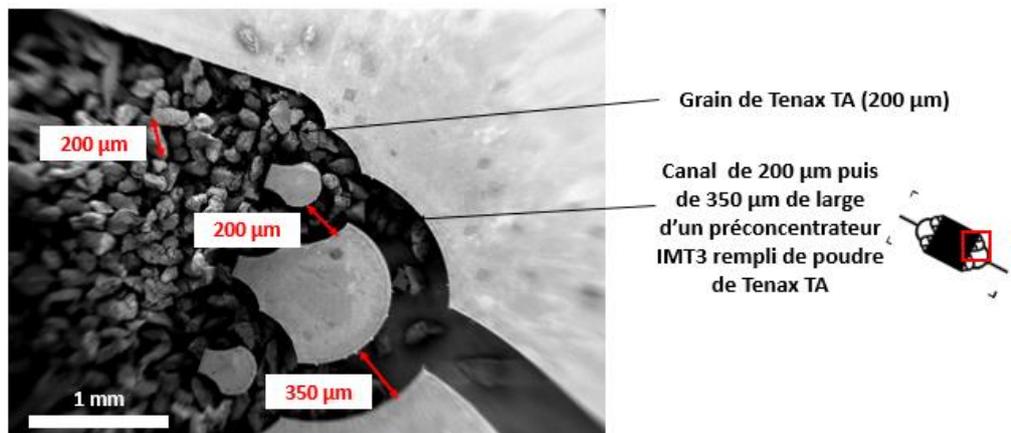
Il convient de rappeler que toutes les poudres de matériaux adsorbants ne sont pas compatibles avec cette méthode dépôt. L'utilisation d'une suspension

injectable dans des microcanaux nécessite de faibles tailles de grains (<200  $\mu\text{m}$ ). La nanopoudre de carbone a pu être déposée à l'aide de cette méthode.

### III.5.1.2. Dépôt direct dans réacteur ouvert

Le dépôt direct dans les réacteurs ouverts est réalisé avant l'étape de soudure du capot en pyrex. En effet comme nous l'avons précisé, la méthode de « chip bonding » permet d'encapsuler le matériau adsorbant déposé dans un microcomposant. Nous avons eu recours à cette méthode de dépôt pour les matériaux présentant une taille de grain trop importante pour la méthode de dépôt par voie fluide.

La méthode d'encapsulation par « chip bonding » a donc été utilisée dans le cas des poudres de Tenax TA et de Carbopack™ B caractérisées dans le chapitre précédent [Figure 121].



**Figure 121 : Image MEB de la poudre Tenax TA dans un préconcentrateur IMT3**

Ainsi ces poudres, une fois humidifiées afin d'obtenir une certaine cohésion, ont été déposées dans la chambre d'adsorption des composants MEMS. Des masses avoisinant 2 mg de poudre ont pu être disposées dans le système et, après s'être assuré qu'il n'y avait aucune trace de poudre sur les surfaces à coller, nous avons réalisé le bonding permettant d'étanchéifier la zone d'adsorption.

Il est important de préciser que les étapes de dépôt de la résistance et du collage des fils d'or doivent être réalisées avant le dépôt de Tenax, afin d'éviter par la suite des recuits à des températures pouvant dégrader le matériau adsorbant. Le scellement des capillaires, qui a lieu après, devra donc se faire à une température inférieure à 350°C.

### III.5.2. Formation de silicium poreux sur les parois du microsystème

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent, le support de préconcentration en silicium peut également faire office de matériau adsorbant en développant une porosité à la surface de ce matériau moyennant un traitement adéquat [Camara, 2010]. Le silicium poreux a montré des résultats intéressants en tant que support d'adsorption grâce à sa surface spécifique non négligeable [Sun, 2014] mais aussi sa capacité à adsorber certains gaz [Camara, 2010]. Par contre, la difficulté va être reliée au fait que la réalisation du silicium poreux ne peut se faire qu'avant fermeture des composants (étape de bonding du capot en verre).

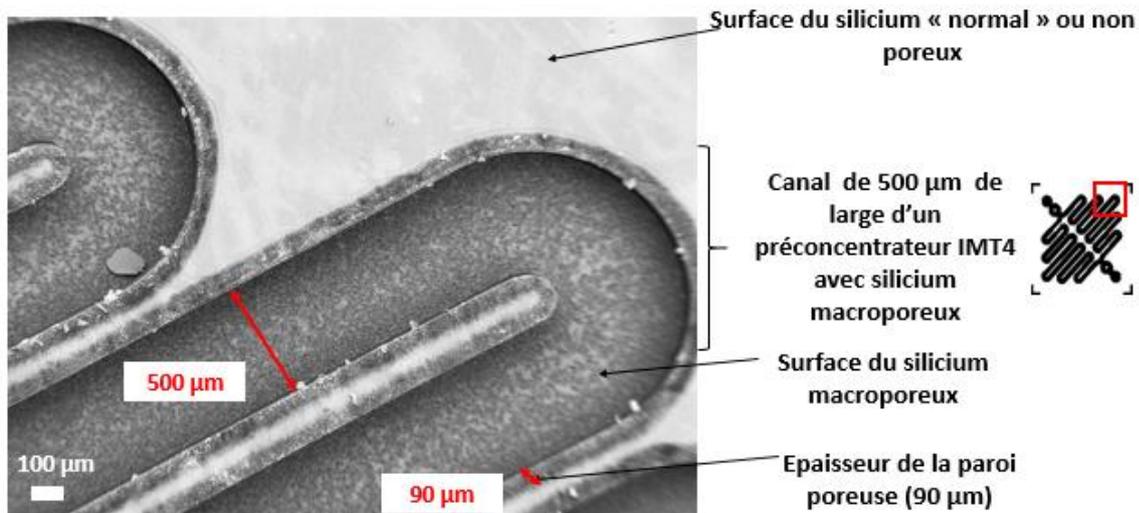
Pour obtenir cette porosité, il y a tout d'abord un dépôt d'une couche de nitrure sur les parties à protéger, puis, la réalisation du traitement électrochimique permettant la porosification. Ce traitement, détaillé dans le chapitre 2, correspond à une anodisation électrochimique qui dissout le silicium à certains endroits. Cette dissolution permet de développer la porosité. Les trous migrent préférentiellement au niveau des inhomogénéités et ainsi amorcent la formation de pores en favorisant une gravure localisée à ces zones [Mery, 2006]. Suite à ce traitement, la couche de nitrure peut être éliminée [Figure 122]. Pour des wafers non structurés, on note un développement inhomogène sur certaines régions. Cet effet d'inhomogénéité au niveau de la densité des pores de la couche poreuse est essentiellement dû aux forts champs électriques [Camara, 2009]. Ainsi, en travaillant sur des wafers dont les structures souhaitées sont déjà micro-usinés par DRIE, nous avons obtenu une bonne maîtrise de la porosité.



**Figure 122 : Etapes de développement de silicium poreux sur les parois des MEMS**

Grâce à l'utilisation d'un masque, la porosité à la surface des canaux présente une très bonne homogénéité [Figure 123]. Cette propriété intéressante est due à une meilleure répartition des lignes de courant occasionnée par la réduction de deux paramètres essentiels, à savoir :

- la surface active, grâce à la couche de nitrure qui n'est ouverte que sur des zones spécifiques,
- l'épaisseur de la zone où l'on veut créer de la porosité, suite à l'étape de DRIE, facilitant ainsi la diffusion des porteurs de charges à travers la surface.



**Figure 123 : Images MEB de canaux dont les parois sont constituées de silicium macroporeux**

Ainsi, nous avons obtenu un préconcentrateur intégrant un adsorbant en silicium poreux avec une bonne homogénéité qui est prêt à être utilisé sur un banc de test, après les différentes étapes de collage d'un capot en verre, de dépôt d'une résistance de chauffage et de mise en place de capillaires.

Nous pouvons rappeler que ce type de composant a été développé uniquement pour la préconcentration de faibles concentrations de composés explosifs présentant une faible pression de vapeur saturante et ayant une trop forte affinité vis à vis des adsorbants classiques.

## III.6. Assemblage final

### III.6.1. Propriétés physiques des microcomposants

Au cours des paragraphes précédents, nous avons présenté deux séries de microcomposants (IMT3 et IMT4) fabriqués par gravure DRIE.

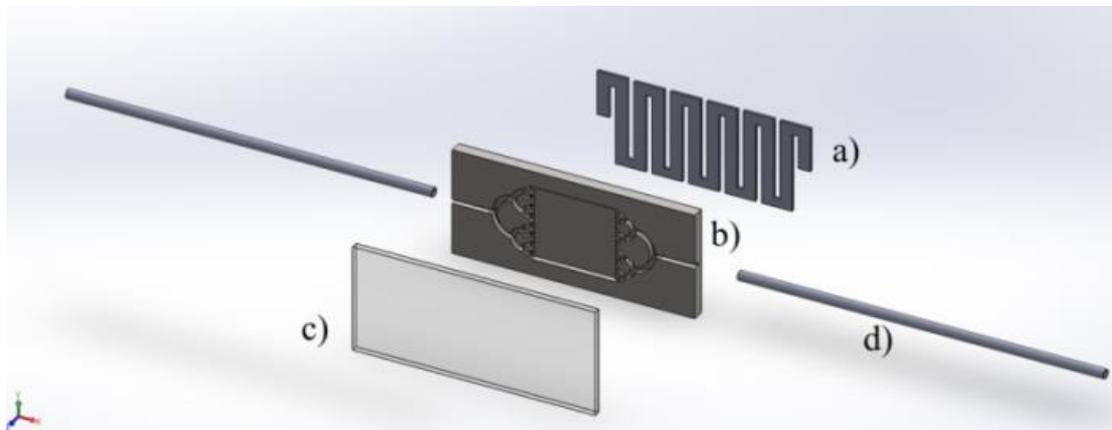
Après cette fabrication, nous avons vu que ces différents composants sont munis d'un capot en verre, d'une résistance de chauffage et de capillaires pour obtenir dans un premier temps un système capable de faire chauffer et de faire circuler un gaz.

La composition des dispositifs développés est alors :

- un substrat en silicium gravé par DRIE,
- un capot en verre fixé par anodic bonding,
- une résistance de chauffage déposée par sérigraphie,
- et des capillaires fixés par une pâte de verre.

Cette composition est commune à tous les composants développés quel que soit le design et quel que soit le matériau adsorbant à l'intérieur.

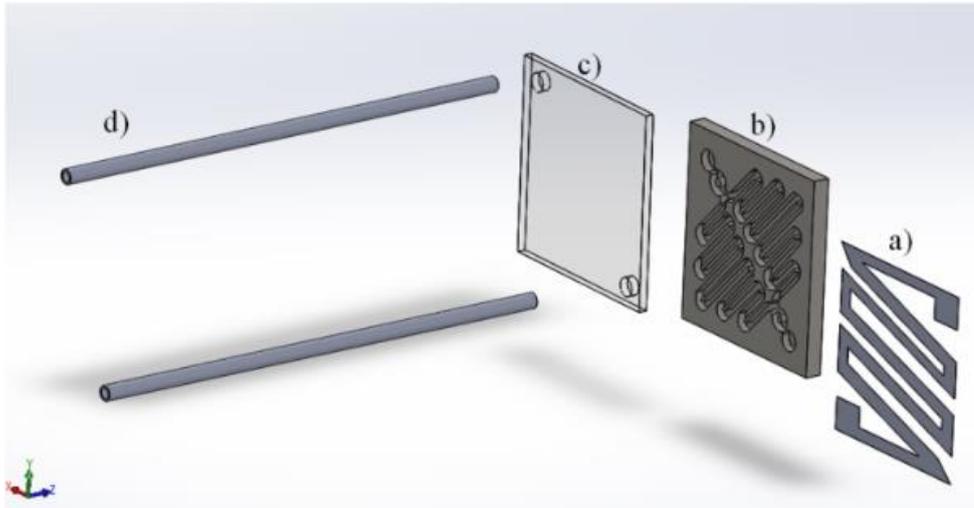
Le microsystème IMT3 [Figure 124] présente une chambre de 14  $\mu\text{L}$  et des capillaires parallèles au support en silicium.



**Figure 124 : Disposition des éléments et composition schématique pour composant IMT3 a) résistance de platine, b) composant MEMS en silicium c) capot en pyrex, d) capillaires en phynox**

Le microcomposant IMT4 [Figure 125], quant à lui, présente une chambre d'adsorption de 8  $\mu\text{L}$  environ et des capillaires qui sont fixés perpendiculairement au support en platine afin de ne plus être limité par

l'épaisseur du MEMS. Nous pouvons équiper le dispositif avec des capillaires de plus gros diamètres comme nous l'avons déjà précisé précédemment.



**Figure 125 : Disposition des éléments et composition schématique pour un composant IMT4 a) résistance de platine, b) composant MEMS en silicium, c) capot en verre, d) capillaires en phynox**

Les propriétés physiques et les géométries de ces microsystèmes diffèrent et nous pouvons présenter les améliorations obtenues par la modification du design entre un IMT3 et un IMT4 [Tableau 18].

	IMT3	IMT4
Profondeur des canaux	500 $\mu\text{m}$	500 $\mu\text{m}$
Volume de la chambre	14 $\mu\text{L}$	8 $\mu\text{L}$
Diamètre externe du capillaire	500 $\mu\text{m}$	1050 $\mu\text{m}$
Diamètre interne du capillaire	385 $\mu\text{m}$	760 $\mu\text{m}$
Perte de charge pour un composant neutre vide	0,26 bar pour 20 L/h	0,13 bar pour 20L/h
Perte de charge pour un composant rempli (1mg de poudre de carbone)	2,18 bars pour 20 L/h	1,1 bar pour 20L/h
Résistance de chauffage	8 $\Omega$	6 $\Omega$
Masse des composants	0,35 g	0,29 g
Vitesse de montée en température	40°C/s	50°C/s
Nombre de composants/wafer	36	44

**Tableau 18 : Caractéristiques des microsystèmes**

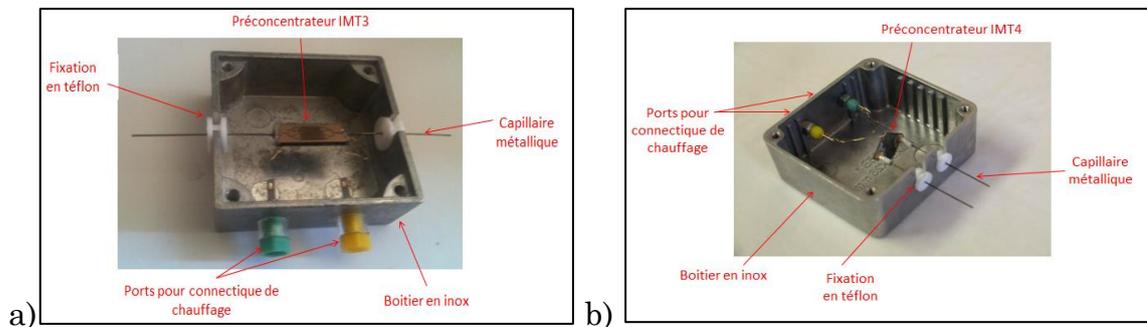
Les principales améliorations correspondent donc :

- à l'augmentation de la vitesse de montée en température, due à la diminution de la masse thermique du composant et au nouveau design permettant d'obtenir des résistances plus faibles,
- à la diminution des pertes de charge liées aux capillaires, avec la possibilité d'utiliser des diamètres plus importants.

Cependant, en raison de l'étroitesse des canaux internes, il est intéressant de noter que les pertes de charge sont importantes pour des composants IMT4 munis de serpentins. Ces dispositifs ne seront pas destinés à être remplis par une poudre mais subiront une attaque donnant lieu au développement de porosité sur les parois.

### III.6.2. Connection du système à un banc de test

Les préconcentrateurs IMT3 et IMT4 ainsi obtenus sont destinés à être testés sur différents bancs de test. Afin de faciliter leur transport et leur utilisation, ces microcomposants sont fixés dans des boîtiers en aluminium adaptés aux connectiques de chauffage et aux connexions pour les capillaires [Figure 126]. Dans certains cas, les couvercles de ces boîtiers peuvent être équipés de ventilateurs pour accélérer la descente en température après une phase de désorption.



**Figure 126 : Description de l'assemblage final pour a) un IMT3 et b) un IMT4**

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu présenter le développement de différents types de composants et leurs caractéristiques techniques. Du design à la caractérisation de la perte de charge en passant par la gravure DRIE et la

fonctionnalisation de ce microsystème, nous avons pu étudier l'ensemble du système de préconcentration.

Ces optimisations ont permis d'obtenir un composé qui peut présenter :

- de faibles dimensions, pour une faible masse thermique,
- des pertes de charge faibles (1,1 bar pour 20L/h et 1 mg de poudre de carbone), grâce à l'utilisation de capillaires de diamètre plus important.
- un matériau adsorbant adapté à la vapeur à analyser, facilement implantable en utilisant différentes techniques adaptées.
- des possibilités d'utilisation du silicium poreux.

Ainsi, après les différentes étapes d'élaboration, ces microcomposants sont prêts à être utilisés afin de concentrer des vapeurs comme les Composés Organiques Volatils (COV) et les vapeurs d'explosifs dans certaines conditions.

## Références bibliographiques

Boch P., Matériaux et Processus Céramiques, ed. Hermes Science (2001).

Camara E.H.M., Breuil P., Briand D., Rooij N. F., Pijolat C., Micro gas preconcentrator in porous silicon filled with a carbon absorbent, Sensors and Actuators B 148 (2) (2010) 610-619

Camara. E.H.M, Thèse : Développement d'un préconcentrateur pour la détection de substances chimiques à l'état de trace, Ecole des Mines de Saint-Etienne (2009).

De Labachellerie M., Techniques de fabrication de microsystèmes 2, ed. Lavoisier. Vol.330. chapitre V, (2004).

Mery E., Thèse : Intégration du silicium poreux dans les microsystèmes fluidiques : Application aux laboratoires sur puces, INSA-Lyon (2006).

Roumanie M., Thèse : Microsystème pour catalyse hétérogène. Application : stockage d'hydrogène dans les hydrocarbures et filtre pour capteur de gaz, Ecole des Mines de Saint-Etienne (2005).

Sun J., Cui D., Guan F., Chen X, Zhang L., High resolution microfabricated gas chromatography column with porous silicon acting as support, Sensors and Actuators B: Chemical 201 (2014) 19-24.

## Chapitre IV. Instrumentations utilisées pour les tests de préconcentration

## Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter le banc de tests et l'instrumentation associée qui ont été utilisés pour les tests de nos dispositifs [Figure 127]. L'ensemble doit permettre :

- de générer les faibles concentrations de vapeurs dans l'air,
- de réguler le chauffage du préconcentrateur pour la réalisation des cycles d'adsorption/désorption,
- et de détecter les vapeurs concentrées à la sortie du préconcentrateur.

Nous avons réalisé la quasi-totalité des tests au laboratoire à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne afin d'explorer les différents paramètres. D'autres essais ont également été réalisés dans une société spécialisée dans l'analyse en chromatographie, à savoir SRA Instrument, pour réaliser un couplage préconcentrateur/micro-chromatographe.



Figure 127 : Principe des essais de préconcentration

### IV.1. Développement du banc de test pour validation des essais de préconcentration

Dans le but de tester notre micro-préconcentrateur, un banc d'essai a été développé au laboratoire à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

#### IV.1.1. Système de génération de faibles concentrations (ppb et ppm) de vapeurs

La difficulté d'une telle étude réside dans la nécessité de maîtriser parfaitement la génération des concentrations dans une gamme allant de quelques ppb à quelques ppm.

Contrairement à la thèse précédente [Camara, 2009], nous n'avons pas utilisé de bouteilles de mélange pour l'échantillonnage des vapeurs à analyser car pour cette étude nous avons besoin :

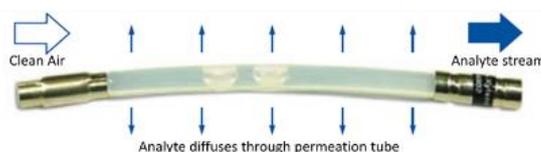
- d'une flexibilité plus importante étant donné le nombre élevé de vapeurs à analyser,
- d'une durée de vie des composés à analyser (souvent sous forme liquide ou solide) plus importante pour de longues périodes d'essais,
- et d'une possibilité de réaliser des vapeurs d'explosifs avec de très faibles pressions de vapeur saturante (donc de très faibles concentrations plus délicates à obtenir à partir d'une bouteille).

D'une façon générale, pour de nombreuses analyses, on utilise des dispositifs de stockage comme un ballon en verre, un sac Tedlar® ou une bouteille de gaz permettant l'injection de phases gazeuses à analyser à partir d'un système clos sans balayage. Des problèmes liés à l'adsorption sur les parois de ces dispositifs peuvent alors avoir lieu et fausser les valeurs des concentrations réelles obtenues. Par ailleurs, les préparations de vapeurs à faibles concentrations dans une bouteille de gaz n'ont une durée de vie que de quelques mois à quelques semaines.

Nous avons donc choisi d'obtenir de très faibles concentrations à partir d'un « générateur de vapeur » commercialisé par la société OWLSTONE. Ce système permet de générer des concentrations étalonnées à l'aide d'un tube à perméation étuvé à température stable et précise. La perméation gazeuse est le processus au cours duquel une vapeur d'un produit chimique diffuse à travers une membrane puis est entraînée par un gaz vecteur.

Ce tube à perméation [Figure 128] est constitué d'un polymère, le polytétrafluoroéthylène (PTFE), et contient le composant à analyser sous une forme solide ou liquide.

Le tube est balayé à l'extérieur par un gaz vecteur (de l'air ou de l'azote) avec un débit constant.



**Figure 128 : Principe de la génération de gaz par un tube à perméation [Owlstone, 2008]**

La pression partielle du liquide ou du solide contenu dans le tube à perméation est égale à la pression de vapeur saturante. La pression partielle du produit dans le gaz vecteur circulant autour est, quant à elle, plus faible du fait du balayage continu du gaz, et on la considère négligeable devant celle du tube. Il y a donc une différence de pression partielle de part et d'autre de la paroi du tube, entraînant la diffusion du produit à l'extérieur de façon plus ou moins importante selon la température.

Ce système de génération de vapeur [Figure 129] présente les avantages suivants :

- une possibilité de réaliser des analyses de faibles concentrations avec un système de dilution,
- une possibilité de générer des gammes de concentrations selon la température choisie,
- une flexibilité pour l'étude de plusieurs types de vapeur, il suffit de changer de tube
- et un contrôle du taux de génération et donc de la concentration par gravimétrie.

Cependant, cette technique présente également des inconvénients tels que :

- la nécessité d'atteindre le régime permanent (notamment en ce qui concerne la température du tube) ce qui peut nécessiter d'attendre jusqu'à 24 h,
- la nécessité d'avoir une régulation de la température très précise.



**Figure 129 : Générateur de vapeur [Owlstone, 2008]**

La température du four contenant le tube à perméation est régulée dans la gamme 30°C – 100°C. Comme nous le verrons plus loin, une variation de la

température d'étuvage de 10°C peut faire varier le taux de perméation d'un facteur 2 pour tous les composés chimiques.

#### IV.1.1.1. Principe de la perméation

Cette méthode repose sur le principe de la perméation d'un composé chimique à travers une membrane appropriée dans un flux de gaz vecteur. Le constituant chimique est donc contenu dans un tube, lui-même contenu dans un four ou « une chambre thermorégulée ». Ce four est balayé par un débit connu et réglé de gaz vecteur.

La concentration du mélange est déterminée à partir du taux de perméation du constituant (quantité émise par unité de temps) et du débit du gaz vecteur. Ce gaz vecteur est de grande pureté.

Le taux de perméation du constituant à travers la membrane dépend du constituant lui-même, de la nature et de la structure chimique de la membrane, de sa surface, de son épaisseur et de la température. Afin que ce taux de perméation soit indépendant du débit gazeux, on considère que celui-ci est suffisamment important pour que la pression partielle à l'extérieur soit négligeable par rapport à celle de l'intérieur. Ces facteurs doivent être maintenus constants pour le bon fonctionnement de l'installation. La génération de gaz par cette méthode de perméation est régit par la norme française NF EN ISO 6145-10 établie en 2008 [AFNOR, 2008].

##### IV.1.1.1.i. Equation de diffusion et calcul du taux de perméation d'un tube

La perméation d'un gaz à travers un matériau à base de polymère correspond à un procédé de diffusion dû à une différence de concentration entre les surfaces internes et externes du tube. La diffusion est définie par la loi de Fick et donc le flux de gaz migre des régions à forte concentration vers les régions à faible concentration, avec un flux proportionnel au gradient de concentration dans la membrane [Figure 130].

La loi de Fick pour un état stationnaire est définie par l'équation ci-dessous :

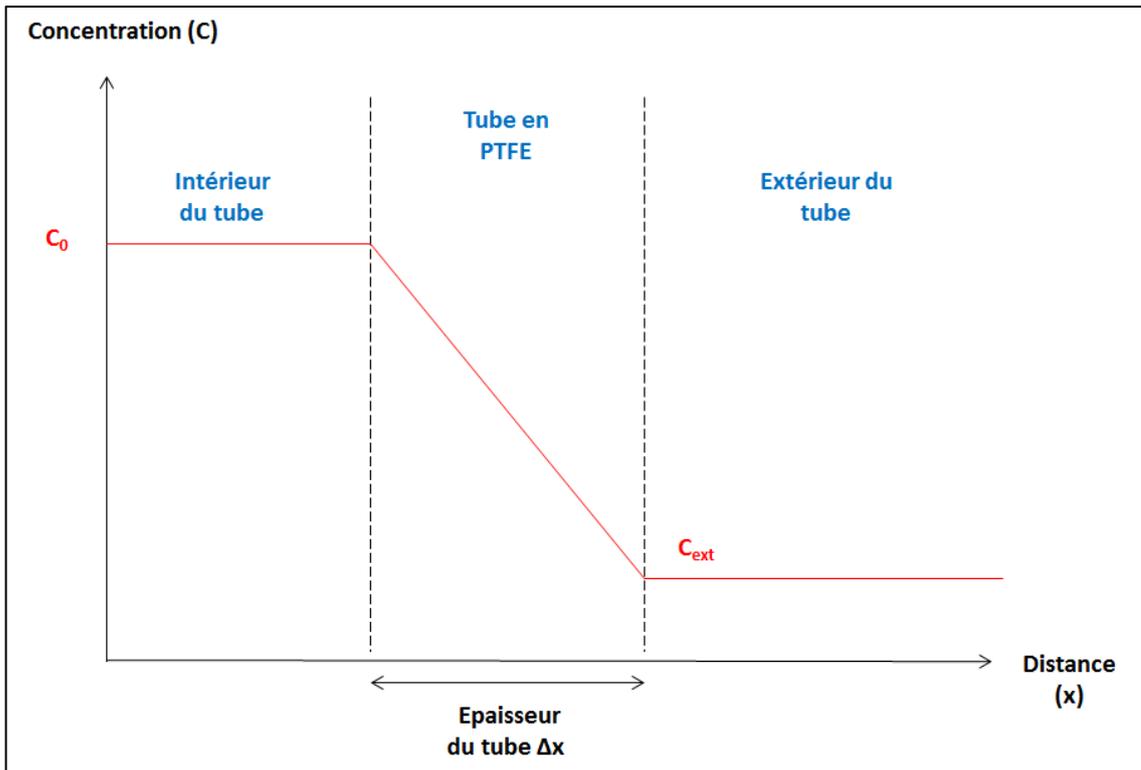
$$J(x) = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (1)$$

Avec J, le flux de gaz (mol.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) D, le coefficient de diffusion du gaz (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) ; C, la concentration du gaz dans la membrane (mol.m<sup>-3</sup>) et x, la dimension suivant l'épaisseur (m) dans la membrane.

Pour un tube à perméation la loi de Fick en régime permanent à travers une paroi peut alors être exprimée d'après la relation suivante :

$$Q_d = \frac{D.S.M(P_{sat}-P_{ext})}{\Delta x} = \frac{D.S.P_{sat}}{\Delta x} \quad (2) \text{ car } P_{ext} \approx 0$$

avec  $Q_d$  le taux de perméation ;  $D$ , le coefficient de diffusion ;  $S$ , la surface du polymère ;  $P_{sat}$ , la pression de vapeur saturante à l'intérieur du tube,  $P_{ext}$ , la pression de vapeur à l'extérieur du tube ; et  $\Delta x$ , l'épaisseur du tube.



**Figure 130 : Profil de la concentration du composé chimique de l'intérieur à l'extérieur du tube à perméation**

#### IV.1.1.1.ii. Relation entre le taux de perméation et la concentration

La concentration molaire du gaz générée dépend du taux de perméation, du débit du gaz vecteur et de la masse molaire de la vapeur.

La relation entre le taux de perméation et la concentration molaire est donnée par l'équation suivante :

$$C = \frac{Q_d}{d} \left( \frac{V_M}{M} \right) \quad (3)$$

avec  $C$ , la concentration en ppm ;  $Q_d$ , le taux de perméation en ng/min ;  $d$ , le débit de gaz en ml/min ;  $V_M$ , le volume molaire du gaz (24,1 L/mol à 20°C) et  $M$ , la masse molaire du gaz en g/mol.

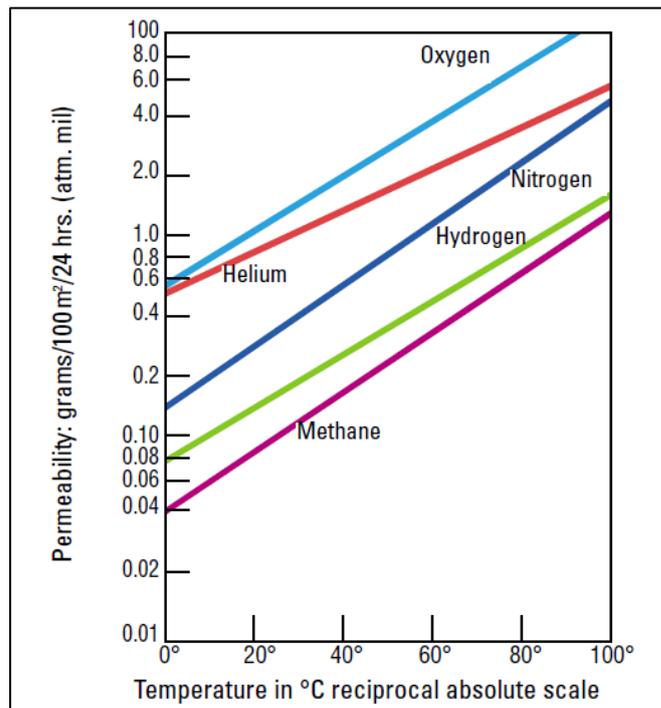
#### IV.1.1.1.iii. Concentration et coefficient de diffusion en fonction de la température

L'influence de la température sur la pression de vapeur saturante est représentée selon la relation suivante :

$$P_{sat} = P_{sat}^0 \exp\left[\frac{-\Delta L}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (4) \text{ (relation de Clausius Clapeyron)}$$

avec  $P_{sat}$ , la pression de vapeur saturante à la température du tube ;  $P_{sat}^0$ , la pression de vapeur saturante à la température  $T_0$ ;  $\Delta L$ , la chaleur latente d'évaporation dont la valeur est comprise entre 20 et 35 kJ/mol,  $T_0$  la température de référence et  $T$  la température du tube.

L'influence de la température sur le coefficient de diffusion suit le même type de loi comme on peut le voir dans les spécifications DuPont [DuPont] [Figure 131].



**Figure 131 : Taux de perméation surfacique pour différents gaz pour un tube en PTFE [DuPont]**

Ainsi l'expression du coefficient de diffusion en fonction de la température est :

$$D = D_0 \exp\left[\frac{-\Delta E_{dif}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (5)$$

avec  $D$ , le coefficient de diffusion à la température du tube ;  $D_0$  le coefficient de diffusion à la température de référence  $T_0$  et le terme  $\Delta E_{dif}$ , étant homogène à une énergie (environ 25 kJ/mol).

D'après les équations (4) et (5) on aura donc

$$Q_d = Q_d^0 \exp\left[\frac{-(\Delta L + \Delta E_{dif})}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (6)$$

$$\text{avec } \Delta E = \Delta L + \Delta E_{dif} \quad (7)$$

soit une valeur comprise entre 40 et 60 kJ/mol, pour la plupart des vapeurs.

Cette énergie peut être interprétée comme une énergie d'activation. Le fournisseur des tubes (Owlstone) met à disposition une feuille de calcul pour laquelle cette énergie est prise constante et égale à 56 kJ/mol quelle que soit la vapeur. Il délivre par ailleurs pour chaque tube vendu un certificat d'étalonnage pour une température donnée. Il est donc prudent d'utiliser ces tubes uniquement à la température à laquelle ils ont été étalonnés.

#### IV.1.1.2. Contrôle des débits et de la dilution

Le système de génération [Figure 132] permet d'obtenir de très faibles concentrations. Rappelons que le mélange air/composé est généré dans le four à perméation. La concentration du gaz d'échantillonnage dépend des débits utilisés.

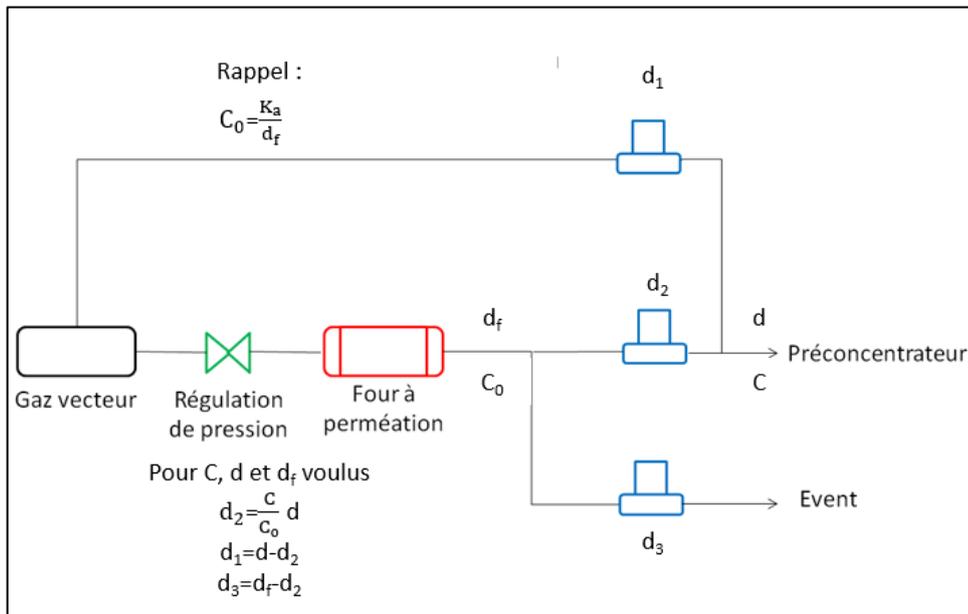


Figure 132 : Schéma du système de génération de vapeur à faibles concentrations

Ces débits sont contrôlés par trois débitmètres massiques avec une précision de 1,5% qui permettent de :

- maintenir constant le débit dans le four à perméation afin de ne pas perturber son inertie,
- choisir de façon indépendante la concentration C et le débit d au niveau du préconcentrateur.

#### IV.1.1.3. Réactifs et produits

L'un des intérêts de l'utilisation d'un générateur à perméation réside dans le fait de pouvoir changer facilement les tubes (donc les composés cibles) afin d'enchaîner les tests de manière simple. Un protocole doit cependant être pris en compte lors des manipulations de ces composés.

##### IV.1.1.3.i. Etalonnage par gravimétrie et gamme de concentration

Les substances de perméation pour l'étalonnage et les essais doivent être les plus pures possibles afin d'éviter toute influence d'autres traces sur le taux de perméation.

Ces tubes à perméation doivent être étalonnés par gravimétrie afin de définir les taux de perméation en ng/min aux températures d'utilisation. Ce taux de perméation nous permettra de calculer des concentrations comme nous l'avons détaillé précédemment.

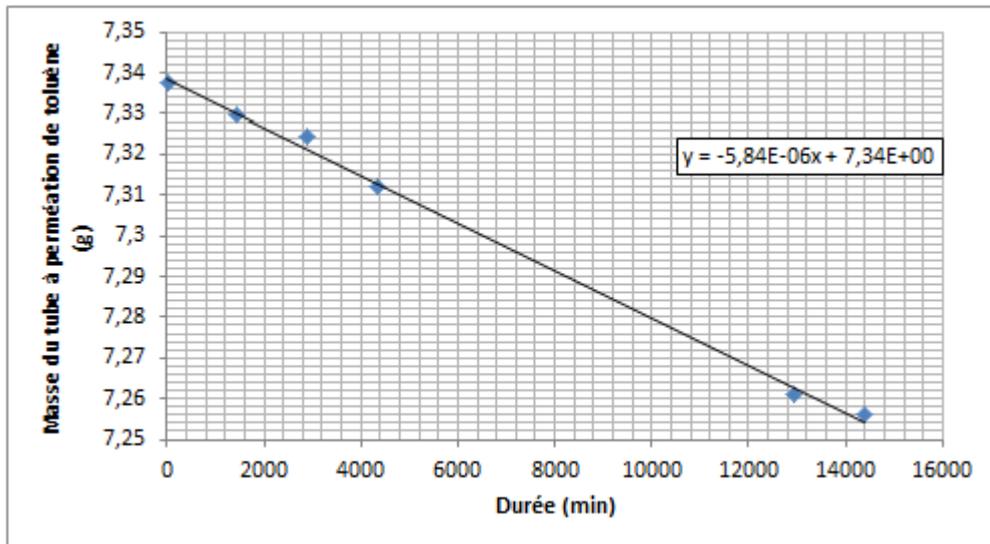
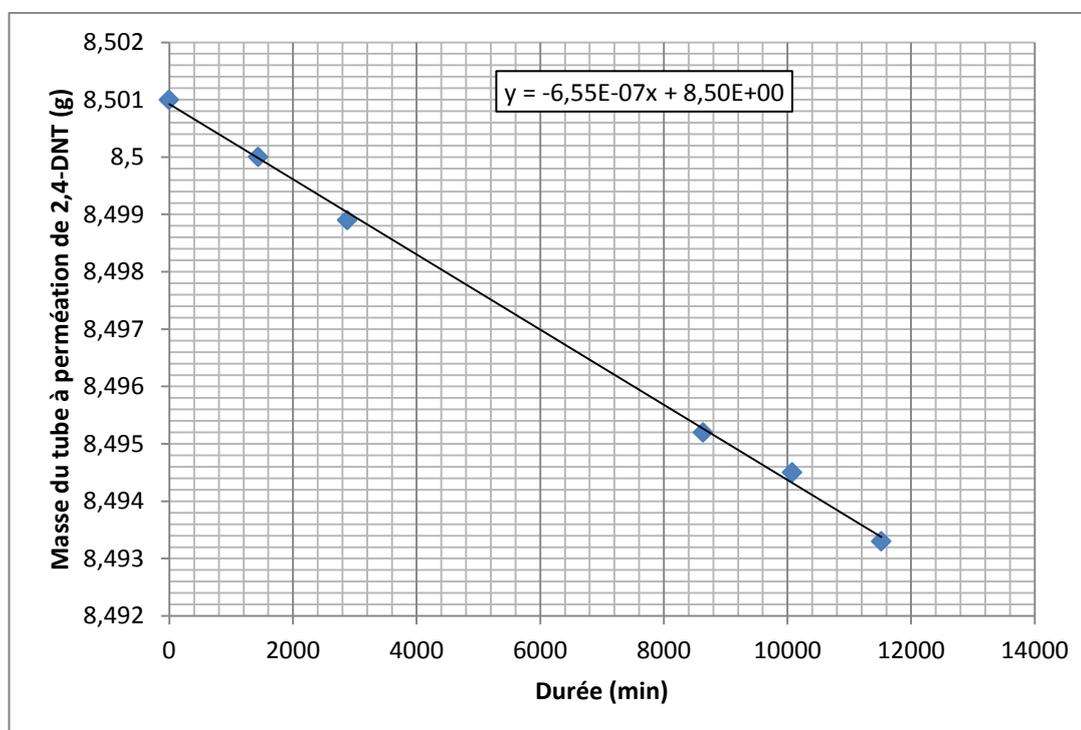


Figure 133 : Etalonnage par gravimétrie d'un tube à perméation de toluène à 70°C

Le taux de perméation du tube de toluène a été obtenu par pesée pour une température de 70°C [Figure 133]. Ce taux a été estimé à  $5\,840 \pm 190$  ng/min. Cette valeur est conforme au certificat d'étalonnage du tube présenté par le fournisseur, qui annonçait un taux de 5 697 ng/min. Dans ce cas, nous avons un taux de perméation important qui nous permet d'atteindre une large gamme de concentrations (de quelques ppb à plus de 8 000 ppb pour un débit de 10L/h).

Dans le cas de l'étude des composés explosifs, la faible pression de vapeur saturante de ces composés ne nous permettra pas d'atteindre une gamme aussi large. En effet, nous avons réalisé un étalonnage similaire pour le 2,4-dinitrotoluène et nous avons obtenu une perte de masse et un taux de perméation beaucoup plus faibles que ceux obtenus pour le toluène.



**Figure 134 : Etalonnage par gravimétrie d'un tube à perméation de 2,4-DNT à 100°C**

Le taux de perméation du tube de 2,4-DNT obtenu par pesée pour une température de 100°C [Figure 134] a été estimé à  $655 \pm 22$  ng/min. Cette valeur conforme au certificat de calibration (640 ng/min) permet d'atteindre une gamme de concentration de quelques ppb à 486 ppb de 2,4-DNT pour un débit de 10L/h.

#### IV.1.1.3.i. Concentration et pression de vapeur saturante

Les tubes à perméation sont maintenus à des températures élevées (70 à 100°C). Lorsque certaines parties du dispositif sont à température ambiante, il est nécessaire de générer des concentrations inférieures à la pression de vapeur saturante du composé afin d'éviter des phénomènes de condensation. Il est donc important de connaître les concentrations maximales pouvant être générées et préconcentrées.

Par ailleurs, il n'a pas été possible d'étuver l'intégralité des tuyaux et équipement entre le tube à perméation et le préconcentrateur.

La relation entre la température et la pression de vapeur saturante est donnée par la forme intégrale de l'équation de Clausius Clapeyron :

$$\text{Log}_{10}(P) = A - \frac{B}{T} \quad (8)$$

avec P, la pression de vapeur saturante en atm, A et B des constantes définies pour chaque gaz dans la littérature et T la température en °C. Ces constantes ne sont valables que pour une certaine gamme de température [Ewing, 2013].

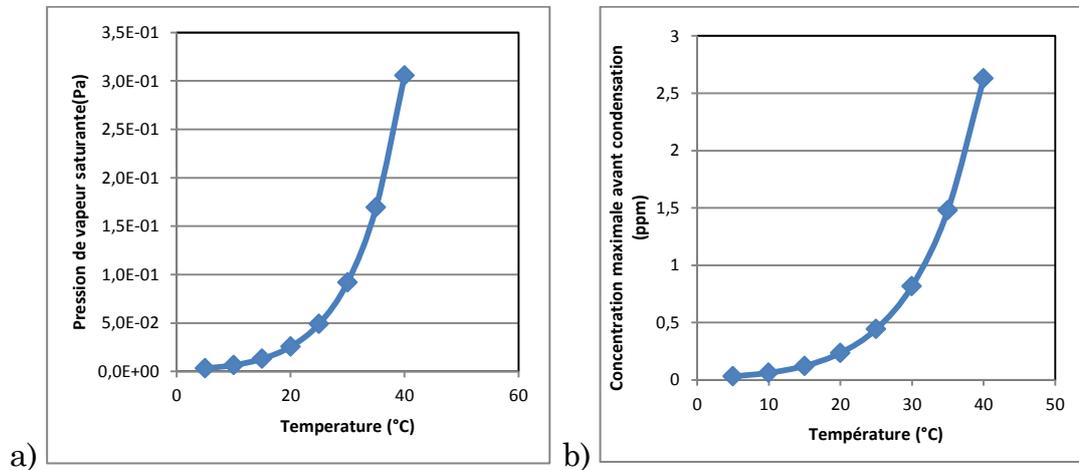
Pour un composé organique comme le toluène, la concentration maximale pouvant être atteinte à 25°C est supérieure à 3% (pression de vapeur saturante de  $2,9 \cdot 10^3$  Pa), ce qui constitue une valeur largement supérieure à celle utilisée dans nos travaux. Comme la pression de vapeur saturante du 2,4-DNT est très faible par rapport à celle du toluène (rapport 10 000), nous allons nous focaliser sur la concentration pouvant être obtenue pour ce composé nitro-aromatique.

Pour des températures comprises entre -3 et 42°C, il a été établi les valeurs des constantes A et B pour le 2,4-dinitrotoluène [Freedman, 2008] suivantes :

- A = 10,28 atm,
- B = 4948 atm/°C.

A l'aide de ces constantes nous pouvons calculer qu'à 25°C la pression de vapeur saturante est de  $4,83 \cdot 10^{-7}$  atm, soit  $4,89 \cdot 10^{-2}$  Pa. Cela correspond à une concentration de 495 ppb. Nous pouvons ainsi affirmer que la concentration maximale théorique (486 ppb) qu'il est possible d'obtenir avec le taux de perméation du tube pour un débit de 10L/h est compatible avec la pression de vapeur saturante à 25°C.

Il est ainsi possible de calculer la pression de vapeur saturante et la concentration maximale théorique en fonction de la température (de 25 à 40°C) [Figure 135].



**Figure 135 : a) Evolution de la pression de vapeur saturante et b) de la concentration maximale avant condensation de la vapeur de 2,4-DNT en fonction de la température.**

Par ailleurs, la concentration en aval du préconcentrateur est généralement plus grande qu'en amont ce qui réduit d'autant plus les concentrations que l'on doit générer. Toutefois, le préconcentrateur et le système de détection sont eux placés dans une enceinte à 40°C. Une telle température permettra donc de préconcentrer des vapeurs de 2,4-DNT jusqu'à 2,6 ppm sans provoquer de condensation.

#### IV.1.2. Régulation de la température du préconcentrateur

Comme nous l'avons présenté au cours du chapitre précédent, l'élément chauffant est une résistance de platine d'environ 10  $\Omega$  (à 20°C).

Cette résistance est déposée en couche épaisse par sérigraphie au dos du microcomposant et munie de connexions électriques réalisées avec des fils d'or collés avec une encre d'or.

Une régulation de la température est nécessaire afin de contrôler la phase de désorption du préconcentrateur en atteignant des températures élevées sans détruire le composant. Rappelons que nous souhaitons une montée rapide suivie d'un palier de température lors de la désorption.

Cette régulation de la température du système nécessite de calculer :

- la résistance  $R = \frac{V}{I}$  avec  $V$ , la tension et  $I$ , le courant,
- la température  $T = T_0 + \frac{R-R_0}{k_{PT}R_0}$  avec  $T_0$  la température ambiante,  $R_0$  la résistance à température ambiante et  $k_{PT}$  le coefficient de température du platine.
- l'action  $V(t)$  calculée périodiquement en utilisant un algorithme de régulation.

L'objectif de la régulation est de maintenir la valeur de la température réelle la plus proche possible de la valeur de consigne à l'aide d'une boucle fermée, la température de consigne pouvant varier rapidement lors de la rampe.

Avec une régulation de type PID (Proportional Integral Derivative) il est possible de faire varier l'action  $V(t)$  en fonction de la température mesurée et de la température de consigne :

$$V = K_p \left[ \underbrace{(T_c - T)}_{\text{Action Proportionnelle}} + \underbrace{\frac{1}{t_i} \int_0^t (T_c - T) dt}_{\text{Action Intégrale}} + \underbrace{t_d \frac{d(T_c - T)}{dt}}_{\text{Action Dérivée}} \right] \quad (9)$$

ici  $V$  ne dépend que de l'écart  $(T_c - T)$  et de son historique.

Il est nécessaire de générer des rampes de température à la fois très rapides et très précises.

Pour cette montée en température nous nous heurtons à trois principales difficultés :

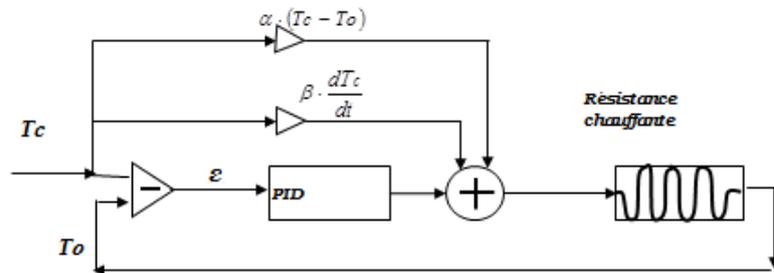
- une période de cycle d'environ 1s,
- une constante de temps thermique du préconcentrateur d'environ 15s,
- une montée en température rapide (40°C/s)

Une telle régulation n'est pas possible avec un simple algorithme PID en boucle fermée.

Nous avons alors dû ajouter au terme de tension en boucle fermée (PID) deux termes en boucle ouverte, donc ne dépendant que de la consigne  $T_c$  :

- un premier ( $\alpha$ ), dit « statique », proportionnel à l'écart entre la consigne et la température ambiante,
- et un deuxième ( $\beta$ ), dit « dynamique », proportionnel à la dérivée de la consigne [Figure 136].

Les coefficients de proportionnalité de ces 2 termes ( $\alpha$  et  $\beta$ ) sont calculés à partir de l'identification du système de chauffage, approximé comme étant un ordre 1.



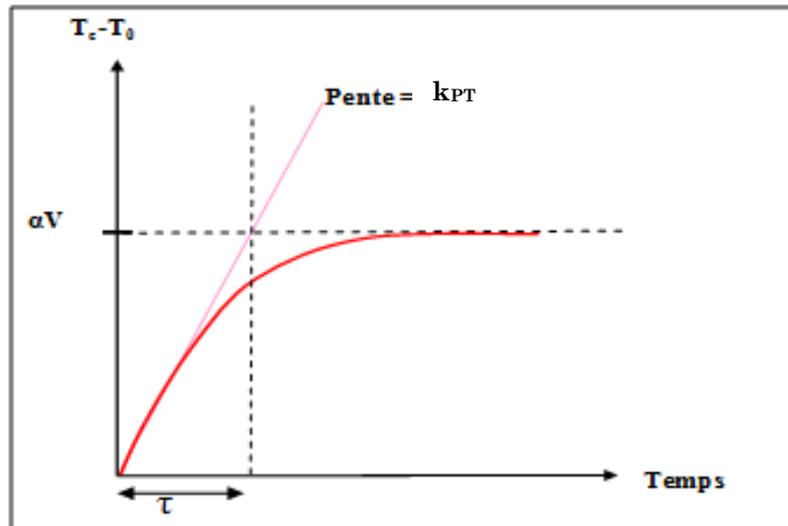
**Figure 136 : Schéma de base de la boucle de régulation du chauffage du micro-préconcentrateur.**

Si  $T_c$  désigne la consigne en température,  $T_0$  la température ambiante et  $V$  la tension de chauffage du micro-préconcentrateur, alors les termes  $\alpha$  et  $\beta$  sont donnés par les relations :

$$\alpha = \frac{T_c - T_0}{V} \quad (10) ,$$

$$\beta = \frac{a\tau}{V} \quad (11)$$

où  $a$  est la vitesse de montée désirée et  $\tau$  la constante de temps du système.  $\alpha$  et  $\tau$  ont été mesurées lors d'une expérience de réponse du système à un échelon de tension  $V_0$  [Figure 137].



**Figure 137 : Détermination de  $\alpha$  et  $\tau$  à partir de la réponse à un échelon de tension  $V$**

Ainsi, avec ces deux boucles (fermée et ouverte) nous sommes capables de réguler rapidement et précisément la température.

### IV.1.3. Système de détection

La particularité de notre préconcentrateur repose, entre autres, sur son adaptabilité à de nombreux types de détecteurs allant d'un simple détecteur à photoionisation à un micro-chromatographe. Au cours de ces travaux sur le banc de test, nous avons principalement travaillé avec un détecteur PID (Photo Ionization Detector) de marque ppRAE se situant en aval du dispositif de préconcentration. Un capteur semi-conducteur a également été utilisé.

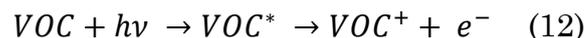
Le système de détection constitue un composant essentiel dont dépend en grande partie l'efficacité de l'appareillage mis en œuvre.

#### IV.1.3.1. Détecteur à photoionisation

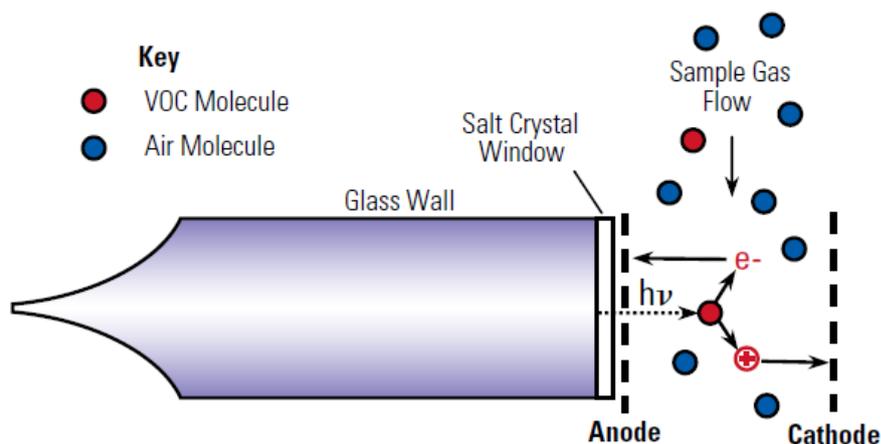
Les détecteurs à photo-ionisation (PID) sont des détecteurs de gaz portables, non spécifiques, dont le principe de fonctionnement repose sur l'ionisation des molécules du gaz par un rayonnement UV.

##### IV.1.3.1.i. Principe de fonctionnement du détecteur à photoionisation

Le phénomène de photo-ionisation apparaît lorsqu'une molécule absorbant un photon d'énergie suffisante produit une paire électron-ion positif. A cette fin, on emploie des sources UV qui seules peuvent délivrer des photons d'énergie suffisante à un coût raisonnable. La source UV correspond à une lampe à décharge à basse pression de xénon (raies à 8,4 et 9,6 eV), krypton (raies à 10,0 et 10,6 eV dans notre cas) ou argon (raie à 11,7 eV). La lampe est isolée du gaz par un hublot transparent à la longueur d'onde utile ( $MgF_2$  pour les lampes en krypton). Le processus de photo-ionisation implique l'absorption d'un photon par une molécule. L'énergie nécessaire pour éjecter un électron correspond à l'énergie d'ionisation (ou potentiel d'ionisation) et dépend fortement du gaz ou du type de COV.



Une paire d'électrodes est placée à proximité de la lampe. L'une d'elles, polarisée positivement (anode), repousse les ions positifs vers la seconde électrode (cathode) reliée au circuit de mesure [Figure 138].



**Figure 138 : Schéma de fonctionnement du détecteur PID [RAE, 2013]**

Le courant qui en résulte est directement proportionnel à la concentration du composé à analyser. Les électrons et les ions positifs sont propulsés vers les électrodes et le courant qui en résulte est proportionnel à la concentration de gaz ou de vapeur.

En général, n'importe quel composé avec une énergie d'ionisation (EI) plus faible que celle des photons de la lampe peut être mesuré avec une efficacité variable. Le rayonnement de 10,6 eV n'est pas suffisamment énergétique pour ioniser les principaux constituants de l'air,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , qui possèdent une énergie d'ionisation comprise entre 12,0 eV et 15,6 eV, mais l'est assez pour ioniser la plupart des vapeurs organiques pas trop légères.

Bien qu'il puisse être étalonné pour un gaz spécifique, ce type de capteur est incapable de discriminer les différents gaz détectés dans un mélange et ne donne qu'une indication globale suffisante pour cette étude.

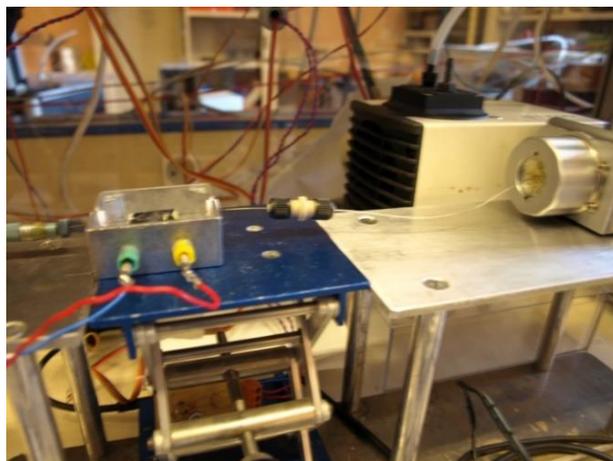
Ces détecteurs à photo-ionisation sont des appareils quantitatifs à réponse rapide, précis et sensibles. Ce type de détecteur [Figure 139] est couramment utilisé pour la détection des composés organiques volatils (COV) à des concentrations allant de quelques ppb à 2 000 ppm. La réponse du détecteur est quasi linéaire dans la gamme de 10 ppb à 2 000 ppm, puis devient saturée au-dessus de 2 000 ppm. La limite de détection est de l'ordre de 10 ppb pour l'isobutylène avec une précision de l'ordre de 10 à 20% et un temps de réponse à 90% de l'ordre de la seconde.



**Figure 139 : Détecteur PID**

Ce temps de réponse est généralement déterminé par la vitesse à laquelle l'échantillon est pompé à travers la chambre de détection.

Le détecteur a été modifié afin de permettre sa connexion à la ligne de préconcentration à l'aide du capillaire du préconcentrateur [Figure 140]. Par ailleurs, une pièce en PTFE a été usinée et permet de réduire le volume de la chambre d'ionisation (quelque mm<sup>3</sup>) et donc de diminuer le phénomène de dilution.



**Figure 140 : Connexion entre le préconcentrateur et le PID**

Les procédés d'adsorption dans le système d'admission de l'instrument peuvent ralentir le temps de réponse pour les composés peu volatils.

La lampe est directement exposée au gaz à mesurer et est ainsi sujette à l'encrassement [Figure 141], ce qui conduit à une dérive des caractéristiques du capteur si un nettoyage régulier n'est pas effectué. La durée de vie d'une lampe à 10,6 eV est de l'ordre de 6 000 h.



**Figure 141 : Comparaison entre une lampe « encrassée » suite à l'adsorption de DNT et une lampe « propre »**

#### IV.1.3.1.ii. Etalonnage du détecteur à photoionisation

Un micro-contrôleur permet l'acquisition des données du détecteur et fournit les concentrations de gaz à partir des courbes d'étalonnages établies avec des gaz standards. Ce type de détecteur est extrêmement sensible (limite de détection de l'ordre de quelques ppb) mais peu sélectif puisque toutes les molécules relativement lourdes sont détectées.

Le PID est préalablement étalonné à l'aide d'un gaz « référence ». Le gaz conseillé, et que nous avons utilisé, est l'isobutylène. Il existe des facteurs de correction qui permettent à l'aide de ce gaz étalon de quantifier un grand nombre d'agents chimiques. Ce facteur de correction dépend de l'énergie d'ionisation du composé pour une source donnée [Tableau 19]. Un étalonnage direct de chaque gaz cible est alors possible.

Il faut tout de même préciser que ce détecteur n'est pas sensible à certaines substances comme le méthane, ou certains solvants chlorés tel que le chloroforme. Ce dernier fait partie des vapeurs à détecter et fera l'objet d'une autre méthode de détection.

L'énergie d'ionisation du 2,4-dinitrotoluène n'est pas reportée dans la littérature et est mal connue. Cependant, une équipe de chercheurs a montré qu'il était possible de détecter cette molécule à l'aide d'une source d'ionisation de 10,49 eV [Mullen, 2006].

Composé chimique	Iso-butylène	Toluène	Acétate de vinyle	Méthyl-isobuty-cétone	2,4-Dinitro-toluène
Energie d'ionisation (eV)	9,24	8,82	9,19	9,30	<10,49 [Mullen, 2006]
Coefficient de correction pour une source d'énergie d'ionisation de 10,6 eV	1	0,45	1,2	0,8	4,5*

**Tableau 19 : Energie d'ionisation et coefficient de correction pour une source d'énergie d'ionisation de 10,6 eV**

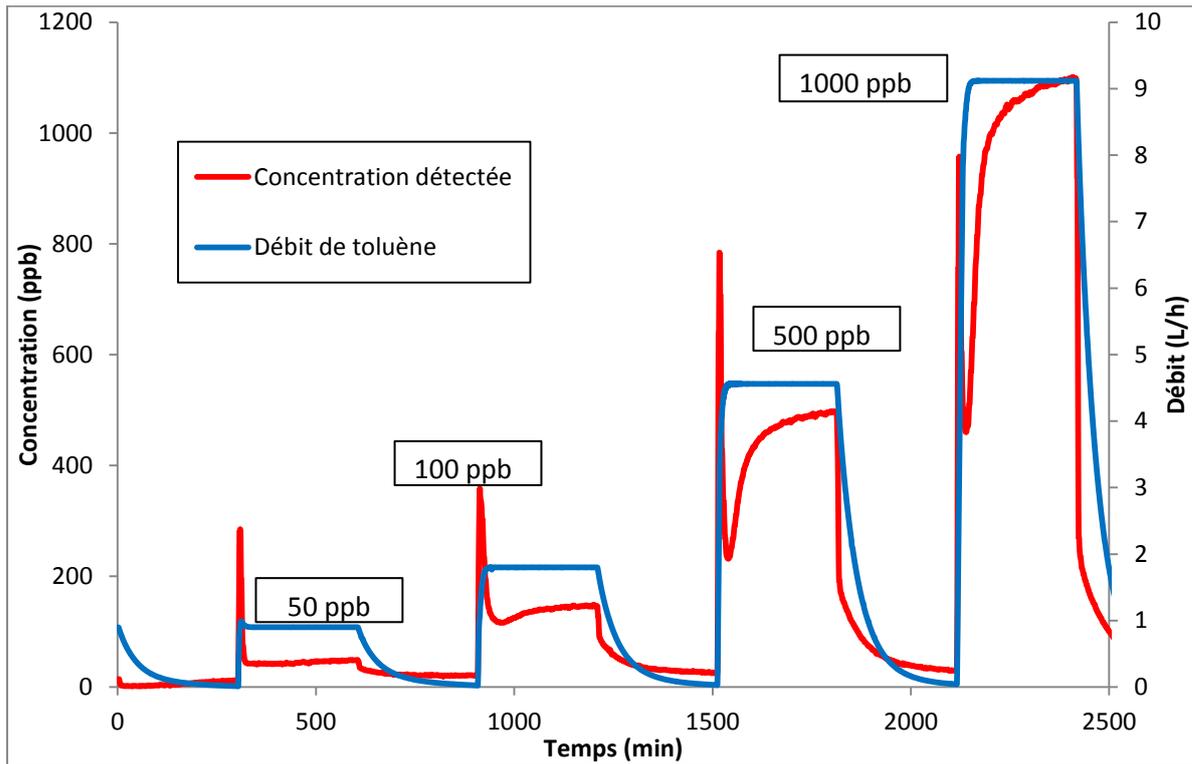
Par contre, il a été délicat d'appliquer un coefficient de correction pour cette vapeur car nous avons pu nous reposer uniquement sur des estimations théoriques des concentrations du gaz détecté.

Le PID est initialement muni d'une pompe à diaphragme permettant d'aspirer l'air pollué à l'intérieur du capteur et de le rejeter vers le port extérieur à un débit de 17L/h. Comme nous voulions utiliser le système à différents débits, nous avons désactivé cette pompe.

Après la suppression de la pompe, nous avons dû ré-étalonner le PID. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec huit débits différents (1 ; 2,5 ; 3 ; 4 ; 5 ; 7,5 ; 10 ; et 20L/h) afin de couvrir la plus large gamme de débits susceptibles d'être utilisés durant les expériences à venir.

Nous avons réalisé des créneaux de concentration pour chacun des débits et pour chacune des vapeurs à détecter. Par exemple, pour 10L/h nous avons noté les concentrations mesurées pour 50, 100, 500 et 1000 ppb de toluène théoriques [Figure 142].

Connaissant la valeur théorique de la concentration et le facteur de correction à appliquer pour la détermination de la concentration détectée, nous avons pu corrélérer les valeurs lues aux valeurs réelles.



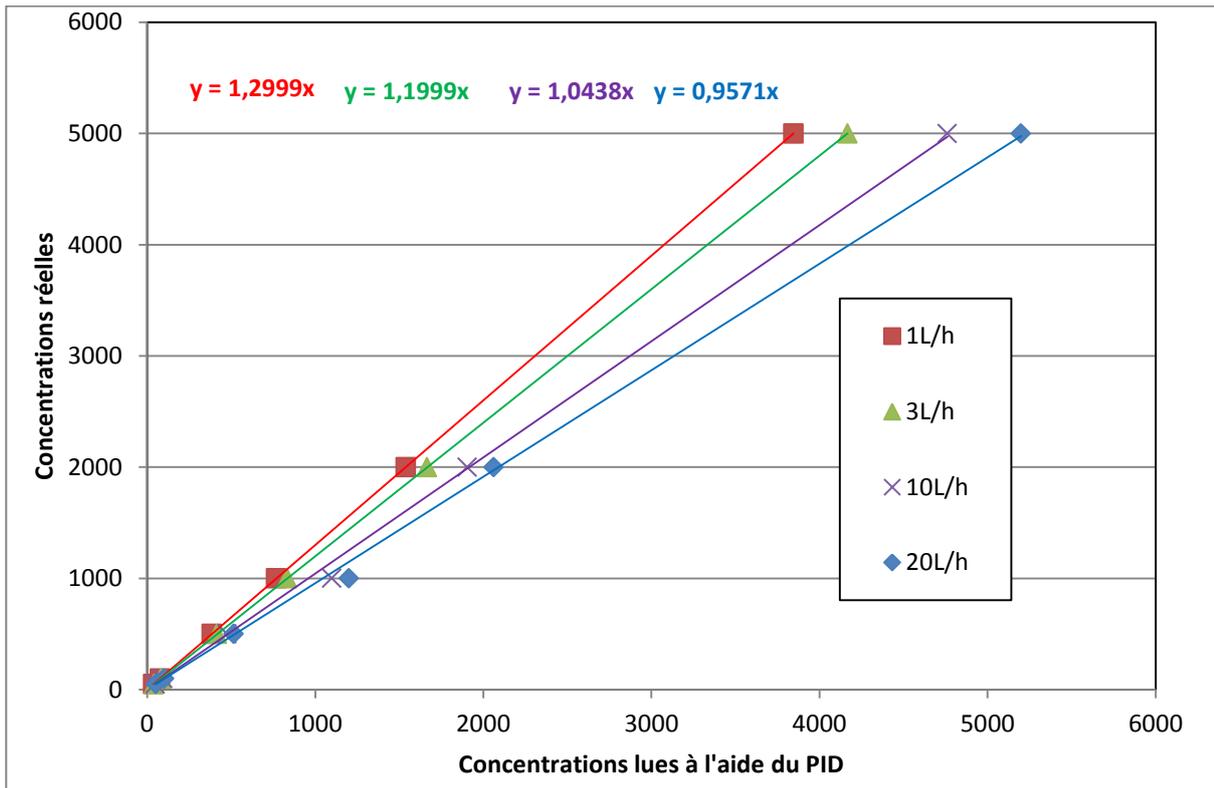
**Figure 142 : Créneaux de concentrations détectées de toluène de 50 à 1000 ppb avec un débit total de 10L/h**

Pour les différents débits utilisés, différents facteurs de correction ont également dû être appliqués à partir des courbes d'étalonnage [Tableau 20].

Débit appliqué (L/h)	1	2,5	3	4	5	7,5	10	20
Coefficient de correction moyen pour un mode « Low » (17L/h) du détecteur PID	1,30	1,24	1,20	1,15	1,10	1,08	1,04	0,96

**Tableau 20 : Facteurs de correction en fonction des débits pour des concentrations de 50 ppb à 50 ppm**

Ces facteurs de correction ont été obtenus à l'aide des étalonnages pour les différents débits en ajustant les valeurs des concentrations lues avec les concentrations réelles [Figure 143].



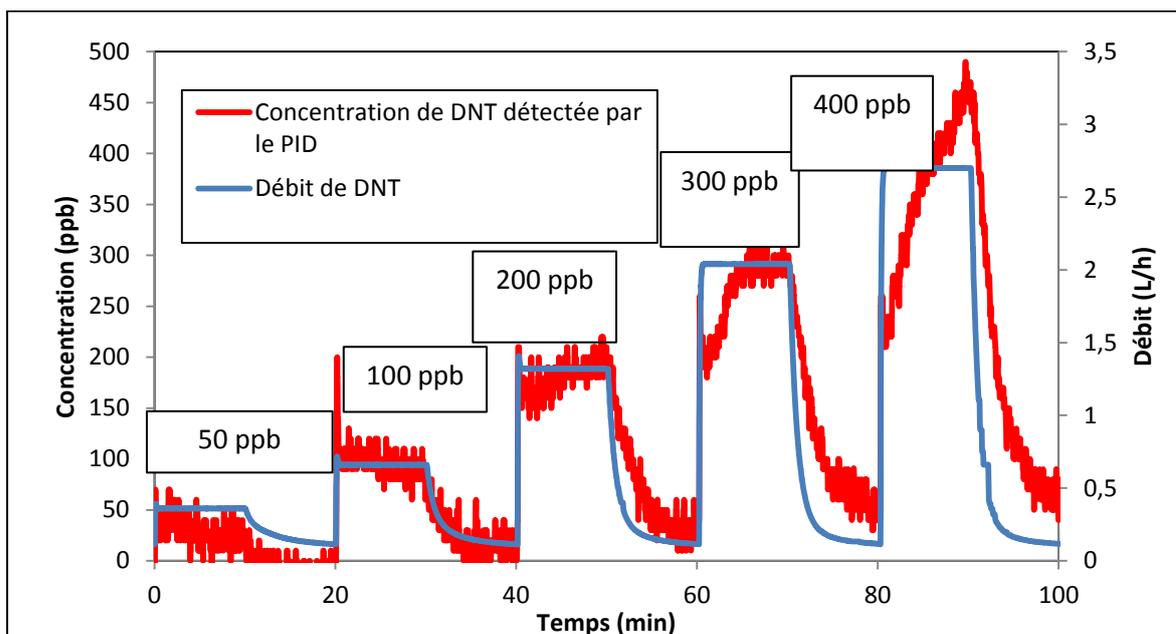
**Figure 143 : Comparaison entre concentrations lues et concentrations réelles pour différents débits de toluène à l'aide du PID**

Malgré tous les facteurs appliqués pour l'obtention des concentrations réelles détectées, nous avons obtenu des erreurs de mesure allant jusqu'à 10% par rapport aux concentrations calculées à l'aide des coefficients, et ceci pour des valeurs allant de 50 ppb à 50 ppm.

L'étalonnage pour la détection de concentration du 2,4-dinitrotoluène a été plus complexe car les concentrations à détecter sont beaucoup plus faibles. En effet, nous sommes limités par la faible pression de vapeur saturante du produit. Nous n'avons pu parcourir qu'une faible gamme de concentration de 50 à 400 ppb.

L'étalonnage à différents débits a montré les mêmes effets. Les faibles débits nécessitent des corrections plus importantes.

Des créneaux de concentrations ont également été réalisés pour ce produit [Figure 144].



**Figure 144 : Créneaux de concentrations détectées de 2,4-dinitrotoluène de 50 à 400 ppb avec un débit total de 10L/h**

A partir de 200 ppb, nous avons constaté une dérive du signal suite à la détection de vapeur de 2,4-DNT. Ceci pourrait traduire un problème de condensation de la vapeur malgré toutes les précautions que nous avons prises. Une telle dérive perturberait l'étude qualitative du procédé, c'est pourquoi nous nous sommes limités à une concentration maximale de 200 ppb.

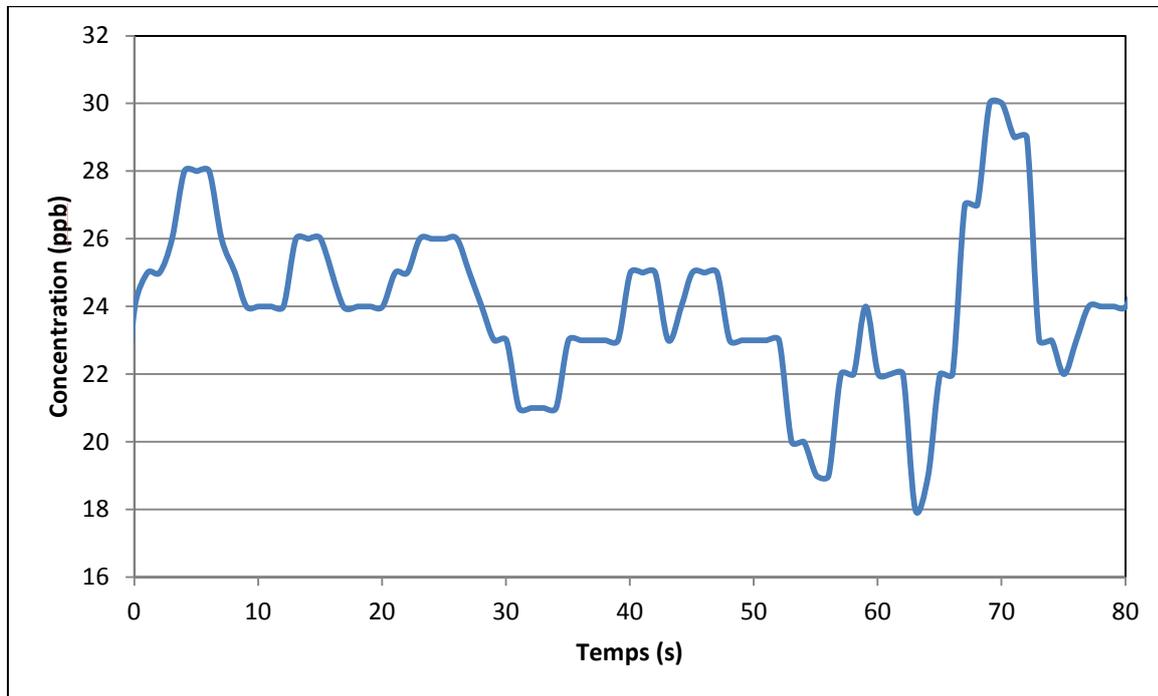
Les coefficients de correction en fonction des débits de gaz sont identiques à ceux appliqués pour les COV.

#### IV.1.3.1.iii. Limite de détection du détecteur à photoionisation

Pour les analyseurs dont l'objectif est de détecter de très faibles concentrations, une spécification importante est la limite de détection. Cette grandeur est définie comme étant la plus petite concentration non nulle détectable avec une probabilité d'erreur inférieure à une certaine valeur (généralement égale à 5%). On montre que pour une probabilité d'erreur de 5% et une distribution d'erreur gaussienne, la limite de détection est égale à 3,3 fois l'écart type de la mesure proche de zéro [Neuilly, 2009].

Par conséquent, après une détermination de l'écart-type de la mesure du PID proche de zéro par la même méthode, celle du capteur est évaluée à 11 ppb pour les COV et 40 ppb pour le 2,4-dinitrotoluène [Figure 145].

On voit dès lors que la mesure de DNT en sortie du générateur est une opération délicate.



**Figure 145 : Courbe de la réponse du PID permettant d'évaluer l'écart-type de la mesure 25 ppb de 2,4-DNT**

#### IV.1.3.2. Capteur semi-conducteur

Comme nous l'avons précisé, une des vapeurs à étudier n'est pas détectable par le PID. Il était intéressant d'utiliser une autre méthode de détection pour le chloroforme. Un capteur semi-conducteur a donc été mis en place.

##### IV.1.3.2.i. Principe de fonctionnement et méthode d'utilisation du capteur semi-conducteur

Les capteurs semi-conducteurs sont caractérisés par une couche sensible à base de dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  le plus souvent. Un matériau semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite, par rapport à un isolant, pour que les électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction.

Ce phénomène est fortement dépendant de la température et des impuretés présentes dans le matériau ou à sa surface.

Le principe de la détection dans l'air des capteurs de gaz à semi-conducteurs se base sur l'échange des électrons entre le matériau semi-conducteur de type n de

la couche sensible et des ions ( $O_2^-$ ) provenant des molécules d' $O_2$  adsorbées à la surface. Pour former les ions  $O_2^-$ , cette couche sensible doit être amenée à haute température (entre 200 et 400°C) [Debliqy, 2010]. La variation du taux d'oxygène adsorbé conduit à des échanges électroniques qui modifient la conductivité du matériau semi-conducteur.

Ceci se traduit par une variation de la conductivité du matériau [Jaffrezic-Renault, 1994][Debliqy, 2010]. La présence de gaz oxydants ou réducteurs occasionne des réactions catalytiques d'oxydo-réduction à la surface mettant en jeu ces ions et donc modifiant les équilibres et ainsi la conductivité électrique  $G$ .

L'étalonnage du capteur est donc important afin d'obtenir la concentration détectée par l'intermédiaire de la tension ou de la conductance.

Des fonctions du type  $\Delta G = G - G_0 = kC^n$  reliant la conductance à la concentration, ont pu être établies.

Le capteur TGS 2602 de la société Figaro a été utilisé. Ce capteur présente une sensibilité élevée vis-à-vis des COV.

Deux alimentations électriques sont nécessaires : une tension pour le chauffage  $V_H$  et une tension pour la mesure  $V_C$ . La tension  $V_H$  permet de maintenir le capteur à une température spécifique optimale pour la détection. La tension  $V_C$  est utilisée dans un système « pont diviseur de tension » et permet de mesurer une tension  $V_{RL}$  aux bornes d'une résistance de charge  $R_L$ .

Un circuit d'alimentation commun (5V) peut être utilisé pour  $V_C$  et  $V_H$  pour satisfaire les exigences électriques du capteur [Figure 146].

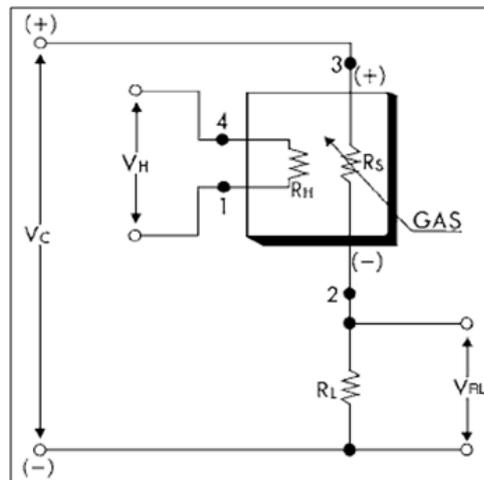


Figure 146 : Circuit de mesure du capteur Figaro [Figaro]

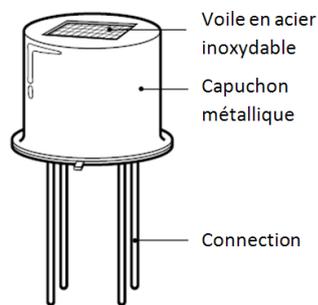
La mesure de la conductance :

$$G_S = \frac{1}{R_S} \quad (13)$$

de la couche sensible est ainsi réalisée grâce au pont diviseur de tension incluant la résistance de charge  $R_L$  :

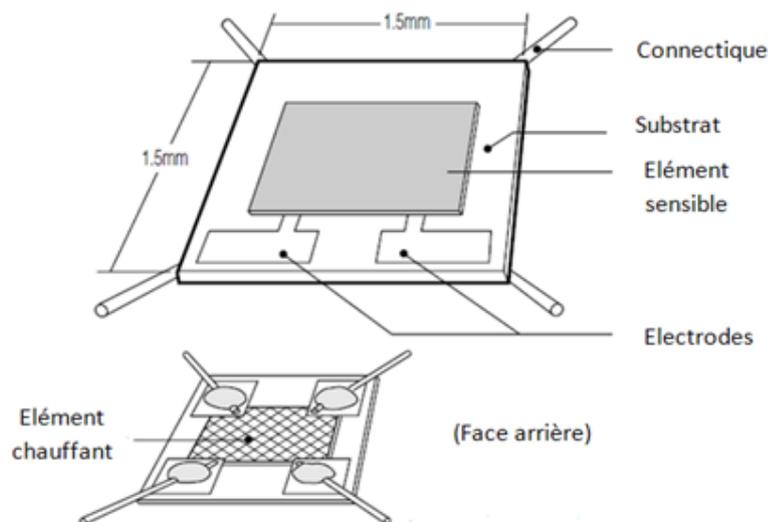
$$R_S = \frac{V_C - V_{RL}}{V_{RL}} \times R_L \quad (14)$$

Cette conductance  $G_S$  varie en fonction des concentrations des espèces gazeuses dans l'environnement du capteur. L'un des avantages de ce type de capteur réside dans sa faible taille et donc sa capacité à s'adapter à différents montages. Un boîtier d'encapsulation recouvre les composants de ce capteur [Figure 147].



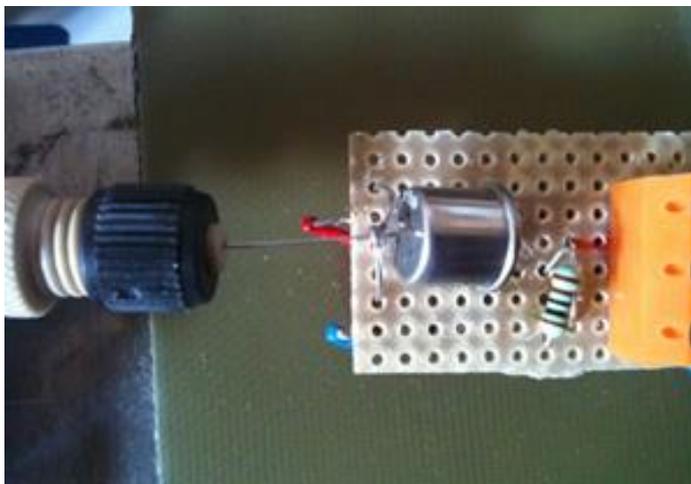
**Figure 147 : Vue générale du capteur avec son encapsulation**

Ce capuchon métallique permet de protéger l'élément sensible [Figure 148]



**Figure 148 : Description de l'élément sensible TGS 2602 [Figaro]**

Afin de réduire l'effet de dilution causé par le volume de détection, nous avons orienté le capot de façon à ce que le gaz pénètre directement dans l'encapsulation du capteur par l'intermédiaire d'un capillaire [Figure 149].



**Figure 149 : Capteur TGS 2602 muni d'un capillaire**

Le volume de détection est alors d'environ  $100 \text{ mm}^3$ , ce qui occasionne une constante de temps de détection de 0,3s pour un débit de 10L/h. Cette constante de temps est compatible avec celle du signal du capteur qui est d'environ 1 s.

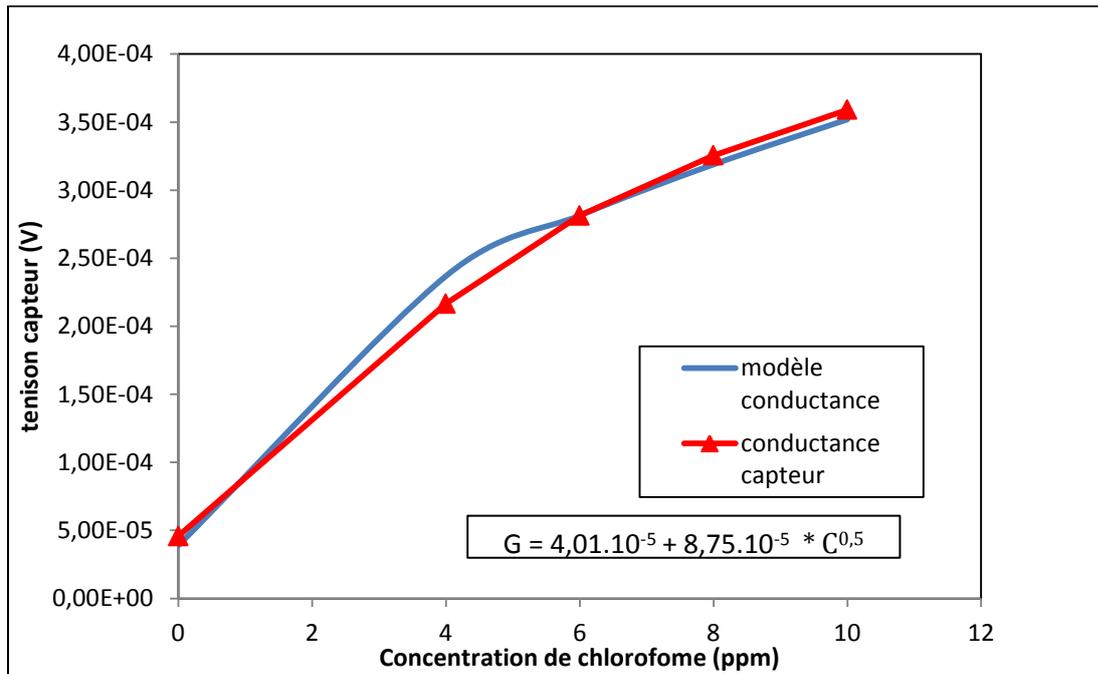
#### IV.1.3.2.ii. Etalonnage du capteur semi-conducteur

Au cours de ces travaux, le gaz détecté correspond au chloroforme. Deux débits différents sont utilisés.

A l'instar du détecteur PID, l'utilisation d'un capteur semi-conducteur, pour une gamme de débits variables, nécessite des précautions car le capteur n'est pas régulé en température. Par ailleurs, ce dernier doit être étalonné en concentrations.

Cet étalonnage [Figure 150] nécessite plusieurs études car il faut :

- prendre en compte qu'il dépend des échantillons à analyser,
- estimer la dérive dans le temps et refaire l'étalonnage environ tous les mois,
- étudier l'influence du débit,
- évaluer la relation entre la sensibilité et la concentration.

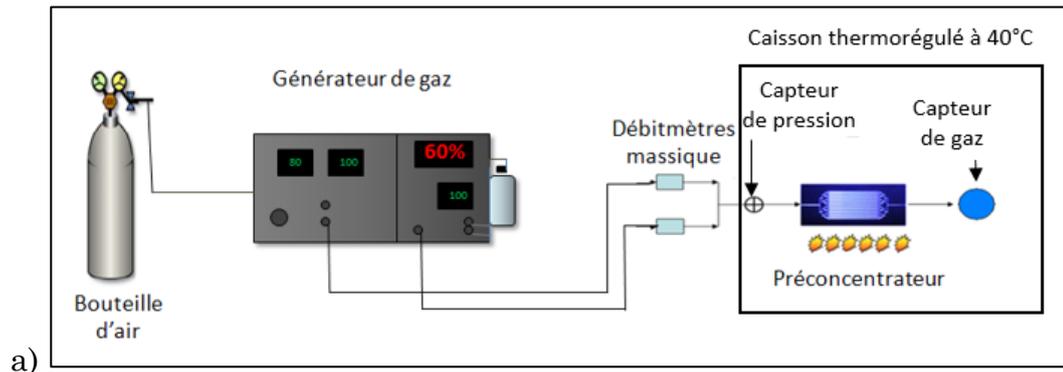


**Figure 150 : Courbes d'étalonnage du capteur pour un débit de 10L/h de différentes concentrations en chloroforme**

La loi en  $C^{0,5}$  est relativement courante dans le cas des gaz réducteurs. Par ailleurs, une extrapolation a été nécessaire pour les concentrations supérieures à 10 ppm.

#### IV.1.4. Ensemble du système

Après avoir détaillé chacun des éléments de l'installation permettant de générer les gaz à faibles concentrations et de les détecter, nous pouvons présenter l'ensemble du système [Figure 151].



**Figure 151 : a) Schéma du banc de test, b) Photographie de l'installation permettant de réaliser les tests de préconcentration**

L'installation permet donc de relier le système de génération au système de détection équipé du préconcentrateur.

Un programme de pilotage du banc de test a été développé sous Labview dans le but d'automatiser les cycles de préconcentration. Ce programme contient plusieurs sous-programmes (ou sous-VIs) indépendants les uns des autres pouvant gérer chacun une opération donnée à savoir :

- le pilotage des débitmètres massiques,
- la gestion de la boucle de régulation de température,
- l'acquisition du signal des détecteurs,
- et enfin, l'acquisition des signaux de température, pression et débit.

Cet outil permet en outre de programmer à l'avance des cycles de différents débits, concentrations et températures. Le programme peut ainsi être exécuté de façon autonome pendant plusieurs dizaines d'heures.

## IV.2. Présentation du banc de test pour couplage préconcentrateur/micro-chromatographe

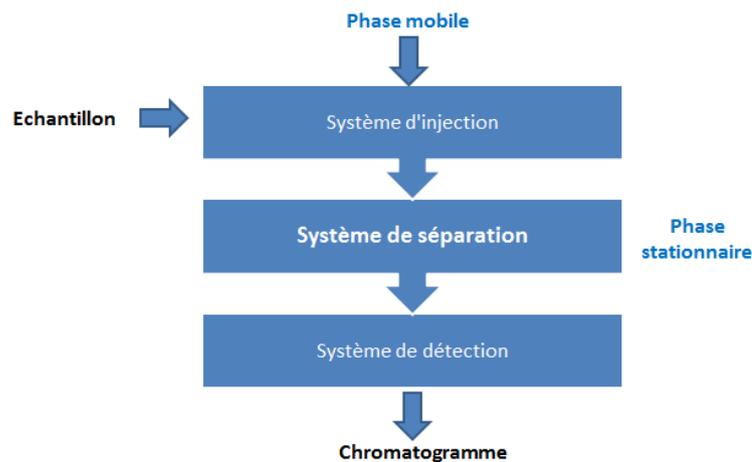
Dans le but de tester nos préconcentrateurs IMT3 dans des conditions proches de l'expérimentation avec un analyseur utilisé pour l'utilisation sur site industriel, nous avons couplé notre système de préconcentration à un micro-chromatographe. Un banc, différent de celui que nous venons de présenter, a donc été développé par la société SRA Instrument pour cet objectif. La difficulté d'un tel couplage réside dans l'adaptation du préconcentrateur par rapport au micro-chromatographe. En effet cet analyseur portatif présente des conditions d'utilisation et un cycle de fonctionnement qui doivent être respectés.

### IV.2.1. Principe de la chromatographie en phase gazeuse

#### IV.2.1.1. Introduction à la chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation non destructive qui repose sur la distribution des molécules d'échantillon entre une phase mobile gaz et une phase stationnaire à l'intérieur d'une colonne capillaire. Les produits d'un mélange gazeux sont entraînés avec la « phase mobile », généralement le gaz vecteur hélium. La colonne (phase stationnaire) permet de séparer ces constituants, jusqu'au détecteur qui va produire un signal proportionnel à la quantité de chacun des solutés [Figure 152]. En effet des données quantitatives et qualitatives sont obtenues par les analyses par chromatographie, seulement après séparation des différents composants du mélange.

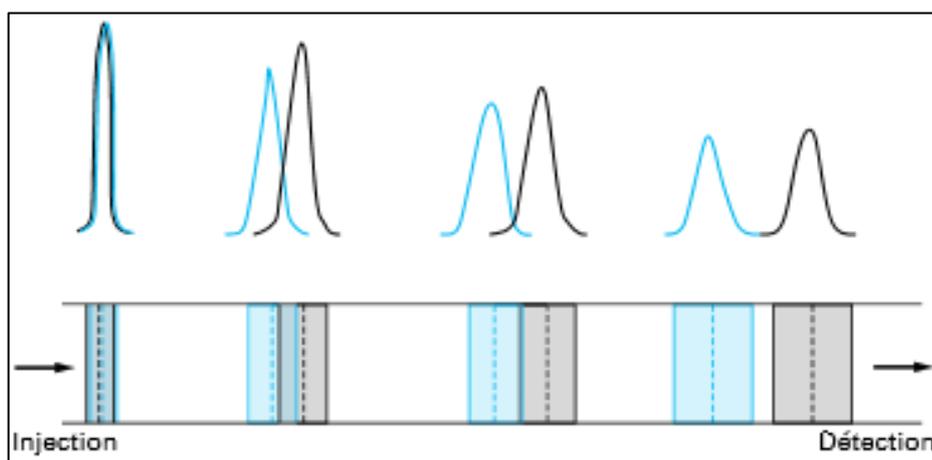
Sous des conditions optimales, un signal électrique peut être enregistré en continu formant ce que l'on appelle le chromatogramme. L'exploitation de ce chromatogramme permet d'obtenir les concentrations des différents gaz [Figure 153].



**Figure 152 : Schéma d'un système chromatographique**

Cette technique permet la caractérisation d'un grand nombre de COV en une seule analyse. La séparation de tous les composés organiques atmosphériques ne peut toutefois pas être effectuée avec une seule colonne de chromatographie, aussi performante soit-elle. Le choix des colonnes dépend alors du contexte de l'étude.

L'efficacité d'une séparation peut être atteinte grâce à l'optimisation du débit de gaz porteur et de la température. La séparation complète est importante pour la détection d'une seule espèce qui n'est ainsi pas perturbée par le chevauchement dû à un autre composé [Figure 153]. Ceci correspond à la résolution de l'analyse.



**Figure 153 : Schéma d'une séparation en développement par élution : évolution de la séparation des solutés entre leur injection et leur passage dans le détecteur [Caude, 1996]**

La séparation des composés qui ont sensiblement le même comportement chromatographique, peut être difficile, et peut nécessiter une grande efficacité de la séparation

La micro-GC reprend tous ces avantages mais ajoute une capacité à réaliser des analyses de manière in-situ sur des sites sensibles. La miniaturisation rend le dispositif portable et un développement particulier permet de s'affranchir des asservissements encombrant de la GC classique.

#### IV.2.1.2. Résultats de l'analyse par chromatographie : le chromatogramme

Tant que le gaz porteur seul quitte la colonne, la ligne de base est enregistrée. Lorsqu'une espèce séparée quitte la colonne et entre dans le détecteur, le signal augmente et retourne à la ligne de base lorsque l'élution de ces espèces est terminée. Le profil entier du composé peut être enregistré s'il n'est pas superposé au profil d'un autre composé qui ne se serait pas complètement séparé. Avec une résolution optimale de chaque composant, un seul pic par composé apparaît sur le chromatogramme.

La forme des pics ou le profil de concentration permet de tirer des conclusions sur la séparation et le processus de transport qui ont pris place au sein de la colonne. L'aire des pics et leur hauteur fournissent des informations sur la quantité de composé correspondant.

Pour une bonne séparation, il est important que les différentes espèces subissent différentes interactions intermoléculaires plus moins ou moins fortes avec la phase stationnaire. Le temps de rétention ou le temps d'élution dépendent de la stéréochimie des molécules des solutés.

Les chromatogrammes présentent deux dimensions, à savoir : le temps de rétention et l'intensité de la réponse. La distance d'un pic par rapport au point d'injection sur l'échelle de temps correspond au temps de rétention  $t_R$  pendant lequel le soluté est retenu dans la colonne.

Le temps total de rétention comprend deux parties, toutes deux fournissant des informations importantes sur la colonne utilisée et ses aptitudes à la séparation des composés étudiés.

$$t_R = t_m + t_s \quad (15)$$

ou  $t_m$  est la durée pendant laquelle le soluté est présent uniquement dans la phase mobile avant son entrée dans la colonne chromatographique et  $t_s$  la durée pendant laquelle il est dans la phase stationnaire,  $t_m$  est aussi appelé le temps mort [Figure 154].

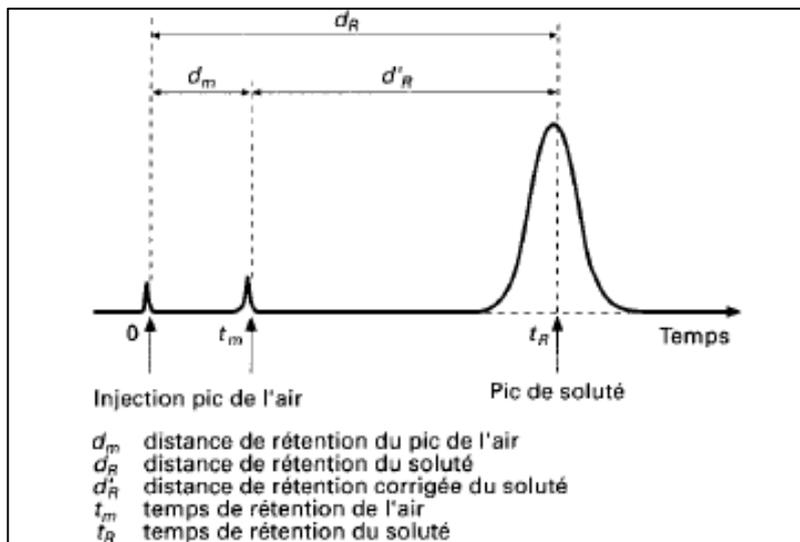


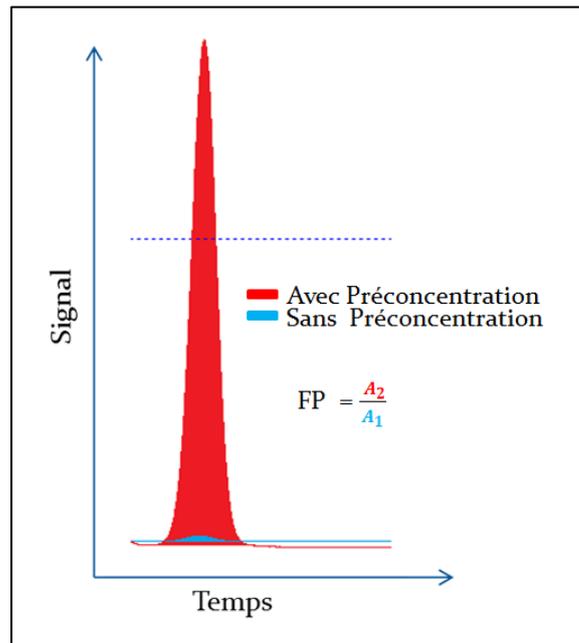
Figure 154 : Description d'un chromatogramme [Tranchant, 1996]

La distance de rétention  $d_R$  est aussi dépendante de la phase stationnaire et de la longueur de la colonne.

#### IV.2.1.3. Préconcentration pour la chromatographie

Si les analyseurs GC offrent une haute résolution des mesures en fonction du temps, leur limite de détection fait souvent défaut dès qu'il s'agit de détecter des traces de produits à des concentrations inférieures à la ppm. Il est alors nécessaire de passer par une étape de préconcentration, qui va, bien entendu, augmenter la durée entre deux mesures, mais améliorer la limite de détection d'un facteur 100 à 1000 suivant le volume de gaz échantillonné.

Afin de déterminer cette efficacité, nous avons comparé les aires des pics des chromatogrammes pour des analyses avec et sans préconcentration [Figure 155].



**Figure 155 : Comparaison des aires des pics pour des analyses avec et sans préconcentration et facteur d'« enrichissement »**

Le facteur d'enrichissement est alors défini comme le rapport :

$$FE = \frac{A_2}{A_1} \quad (16)$$

avec  $A_1$  et  $A_2$  les aires des pics pour respectivement des analyses sans préconcentration et avec préconcentration.

Ce facteur sera déterminant pour juger l'efficacité de la préconcentration en chromatographie.

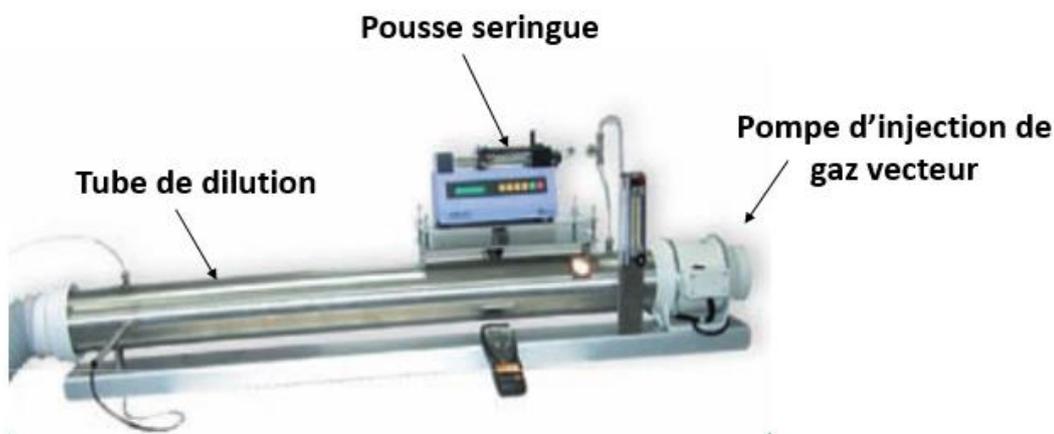
## IV.2.2. Système de génération de faibles concentrations

### IV.2.2.1. Sac Tedlar®

Plusieurs analyses à l'aide du chromatographe ont été réalisées et ont permis d'étudier différents mélanges. La plupart des mélanges ont été obtenus en vaporisant, à l'aide d'une seringue, les composés à analyser sous forme liquide dans le sac Tedlar®. Une injection de 2  $\mu$ L d'un mélange équimolaire des 4 composés (toluène, acétate de vinyle, chloroforme, MIBK) a le plus souvent été réalisée dans les 3 litres du sac contenant de l'hélium (gaz vecteur pour le chromatographe) et des traces de gaz naturel (mélange d'hydrocarbures). Ces traces d'hydrocarbures seront utilisées comme interférents..

### IV.2.2.2. Source d'émission contrôlée

Une autre méthode plus précise de génération de faibles concentrations a aussi été employée. Nous avons en effet aussi utilisé une source d'émission dynamique pour ces essais [Figure 156]. Dans ce cas, le ou les produits à analyser sont injectés dans un tube de dilution de manière contrôlée à l'état liquide puis vaporisés dans un débit d'air connu. La connaissance des deux débits permet de calculer la concentration théorique du ou des polluants dans l'air. La quantité de produit injecté et le débit d'air peuvent être ajustés avec précision de façon à obtenir n'importe quelle concentration de la ppm à la ppt.



**Figure 156 : Appareillage servant de source d'émission contrôlée de COV  
[SRA Instruments, 2010]**

Les produits étudiés sont introduits initialement à l'état liquide dans une micro-seringue. Il peut s'agir d'un composé unique ou d'un mélange de plusieurs composés en concentration connue. La solution est injectée et se vaporise dans un débit d'air primaire de l'ordre de 1,5 L/min. L'injection liquide est de l'ordre de quelques  $\mu\text{L/h}$ .

Connaissant à la fois le débit d'air et le débit de produit injecté, il est possible de calculer, au point de prélèvement, la concentration théorique dans le mélange final. Cela suppose également que le régime permanent soit atteint, c'est-à-dire que l'accumulation éventuelle de produit sur les parois internes du dispositif n'ait plus aucune influence sur la concentration finale. Il est donc nécessaire de vérifier ces différents paramètres avant l'utilisation de la source d'émission contrôlée.

Par la suite, le changement de la concentration se fait par modification du débit d'injection du liquide, le débit d'air étant constant. L'équation ci-dessous

permet de calculer la concentration théorique générée en fonction du débit d'injection, dans le cas d'un produit unique :

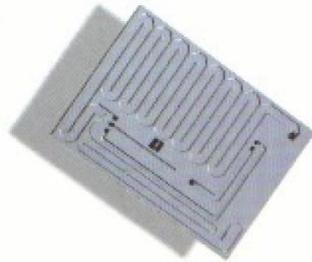
$$C = \frac{D_{\text{liquide}} \frac{\mu}{M} V_{\text{molaire}}}{D_{\text{air}}} \quad (17)$$

avec C, la concentration générée en ppb ;  $D_{\text{liquide}}$ , le débit d'injection liquide en  $\mu\text{L/h}$  ;  $D_{\text{air}}$ , le débit d'air en  $\text{m}^3/\text{h}$  ;  $\mu$ , la masse volumique du produit en  $\text{g}/\text{cm}^3$  ; M, la masse molaire du produit en  $\text{g}/\text{mol}$  et  $V_{\text{molaire}}$ , le volume molaire =  $25.10^3 \text{ml}/\text{mol}$  à  $25^\circ\text{C}$  et à  $101 \text{kPa}$ .

### IV.2.3. Système d'injection pour chromatographie GC

#### IV.2.3.1. Injecteur MEMS

L'injecteur MEMS permet d'introduire une quantité déterminée d'échantillon dans la colonne capillaire du micro-GC. Le module contient un micro-injecteur gravé dans un élément en silicium par des techniques identiques à celles utilisées dans la fabrication du préconcentrateur [Figure 157].



**Figure 157 : Injecteur MEMS [SRA Instruments]**

Deux pertes de charges limitent le débit du gaz vecteur dans les 2 colonnes (analytique et référence).

Aspiré par la pompe interne ou transporté par sa propre pression, l'échantillon circule dans la boucle d'échantillonnage en passant dans une première microvanne. Lorsque la pompe s'arrête, l'échantillon se trouve dans la boucle d'échantillonnage et cette microvanne est refermée. La boucle d'échantillonnage est alors pressurisée par un ajout de gaz vecteur assuré par l'ouverture d'une seconde microvanne.

Une troisième microvanne s'ouvre alors, et, sous l'effet du gaz vecteur, l'échantillon pressurisé est entraîné dans la colonne. La durée d'ouverture de

cette troisième microvanne conditionne la quantité injectée. Ceci confère à la vanne d'injection la qualification d'injecteur à volume programmable. A terme, notre objectif est de s'affranchir de cet injecteur MEMS car les volumes programmables induisent parfois une dilution de la vapeur concentrée. Par conséquent, nous souhaiterons injecter directement les gaz à analyser en les injectant directement dans la colonne après désorption dans le préconcentrateur. Ainsi, le microsystème développé agirait comme préconcentrateur/injecteur.

#### IV.2.3.2. Préconcentrateur/Injecteur avec vanne 6 voies

L'utilisation d'une vanne 6 voies connectée à un piège (ou un préconcentrateur) permet de réaliser la phase de prélèvement et l'introduction rapide dans la colonne d'analyse [Figure 158]. Cette vanne 6 voies permet d'utiliser le microcomposant développé avec des fonctions de préconcentration et d'injection dans la colonne d'analyse. Ainsi, dans ce cas le préconcentrateur remplace le l'injecteur MEMS précédemment présenté.



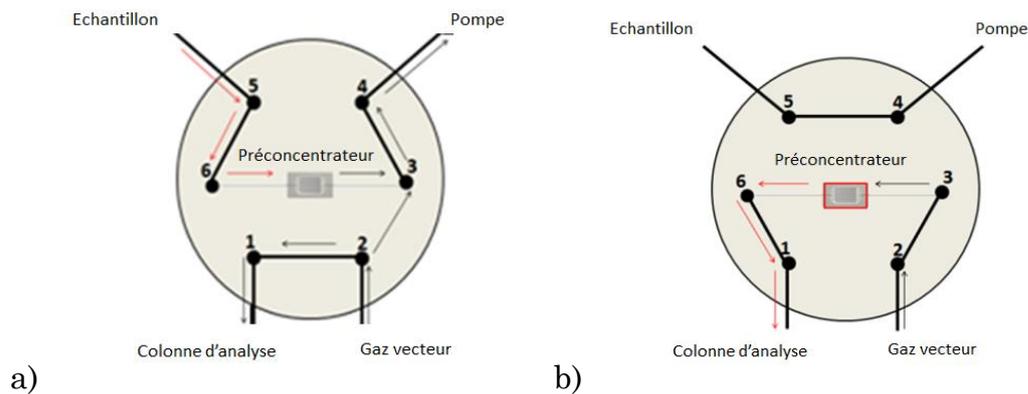
**Figure 158 : Connexion entre la vanne 6 voies et le préconcentrateur**

Deux phases sont nécessaires au procédé. Elles correspondent à deux commutations de la vanne 6 voies [Figure 159].

Dans un premier temps [Figure 159 a)], la vanne connecte les voies 5 et 6, d'une part, et 3, et 4 d'autre part afin de permettre l'échantillonnage de la vapeur dans le préconcentrateur. Une pompe permet de faire passer un débit de vapeur au sein du microcomposant que nous avons développé. Cette vapeur

est piégée par l'adsorbant (le plus souvent la nanopoudre de carbone) pendant un certain temps, afin de permettre l'accumulation d'une quantité suffisante de gaz.

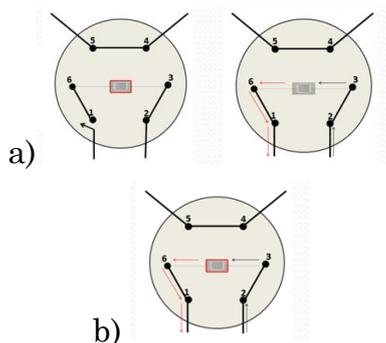
L'étape suivante consiste à chauffer le préconcentrateur pour libérer les vapeurs et balayer le système par le gaz vecteur qui va entraîner les composés cibles vers la colonne d'analyse. Pour cette étape d'injection, les voies 1 et 6 d'une part, et 3 et 2 d'autre part, sont connectées à l'aide de la vanne 6 voies après une commutation [Figure 159] b).



**Figure 159 : Principe de fonctionnement de la vanne 6 voies lors de a) l'échantillonnage de la vapeur et b) la désorption et injection de la vapeur concentrée dans la colonne d'analyse**

Pour la deuxième étape (désorption et injection) deux techniques [Figure 160] peuvent être appliquées :

- Le mode statique a) qui consiste à d'abord chauffer le préconcentrateur afin de libérer les vapeurs, puis à injecter les molécules désorbées dans la colonne d'analyse suite à l'ouverture d'une vanne.
- Le mode dynamique b) qui consiste à balayer le piège tout en le chauffant afin que les vapeurs désorbées soient entraînées de suite vers la colonne d'analyse.



**Figure 160 : a) Injection après chauffage en régime statique b) Injection après chauffage en régime dynamique**

La deuxième technique sera privilégiée car elle évite au gaz de se disperser dans le système et ne nécessite pas de monter à des pressions élevées.

#### IV.2.4. Système de séparation : colonne analytique

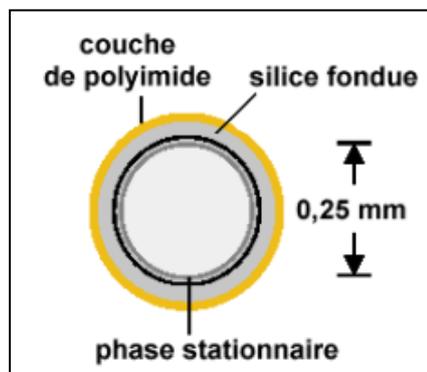
La colonne analytique est constituée d'un tube renfermant une matière stable dont la caractéristique est de retenir plus ou moins longtemps des composés qui la traversent. La rétention des composés est fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques vis-à-vis de cette matière appelée « Phase Stationnaire ». Pour l'obtention d'une bonne reproductibilité des temps de rétention des composés, la colonne utilise un dispositif de chauffage précis et régulé [Figure 161].



**Figure 161 : Colonne capillaire [SRA Instruments]**

La colonne du micro GC est confinée dans un coffret hermétique et fonctionne en température de 30 à 180°C.

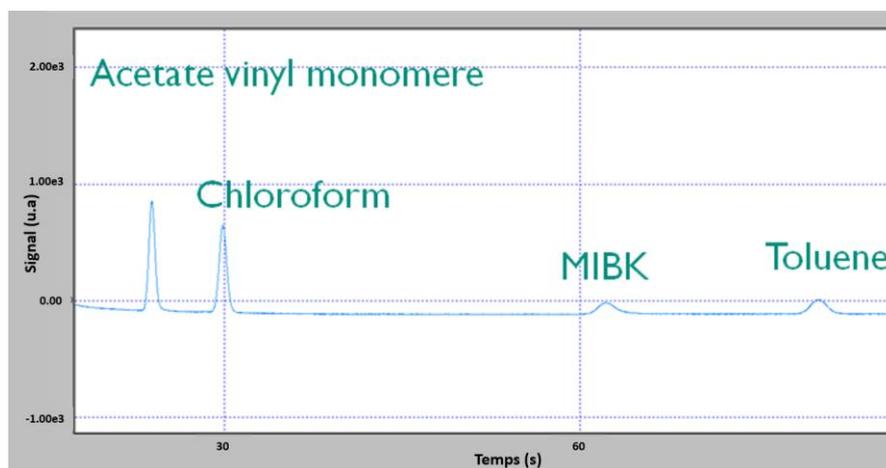
La colonne capillaire [Figure 162] utilisée pour les analyses du projet « Innoval » est une colonne type OV1 (phase stationnaire à base de diméthylpolysiloxane)



**Figure 162 : Schéma d'une colonne capillaire (vue en coupe)**

Le diméthylpolysiloxane est une phase apolaire permettant de séparer les hydrocarbures simples (n-alcanes) c'est-à-dire des molécules non-polaires présentant des liaisons C-H et C-C

Afin de valider l'utilisation de cette colonne analytique pour notre étude de la préconcentration des COV, des tests ont été réalisés sur le banc « SRA » avec un appareil classique de micro-GC et avec des concentrations de l'ordre de la ppm (seuil de détection du système) sans l'utilisation de préconcentrateur [Figure 163].



**Figure 163 : Analyse du mélange comportant les gaz cibles [SRA Instruments]**

La colonne s'est alors montrée parfaitement adaptée à la séparation de ces gaz et une analyse des quatre composés a dévoilé un chromatogramme avec une résolution suffisante pour distinguer ces espèces chimiques [Figure 163].

### IV.2.5. Système de chauffage du préconcentrateur

Une électronique autonome de régulation analogique de la température a été développée pour le chauffage du préconcentrateur dans cette application. Il s'agit d'une régulation de chauffage par la résistance. Un pont de Weastone permet de contrôler ce paramètre. Un signal logique permet alors de déclencher le chauffage et d'atteindre rapidement une température de désorption préprogrammée. Cette électronique a été développée dans notre laboratoire et mis à disposition de la société SRA Instrument.

### IV.2.6. Système de détection : détecteur à conductivité thermique

Dans le cas de la micro-chromatographie, le détecteur utilisé est un nano-détecteur à conductivité thermique (TCD).

Lorsqu'un gradient de température  $\nabla T$  est imposé à un gaz entre une source chaude (filament) et une source froide (paroi), un flux de chaleur  $\varphi$  est transféré de la source chaude à la source froide par conduction dans le gaz. La loi de Fourier est décrite ci-dessous :

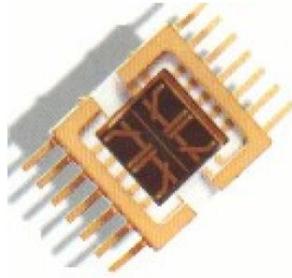
$$\varphi = -\lambda_g \nabla T \quad (18)$$

Elle indique que ce flux est proportionnel à la conductivité  $\lambda_g$  du gaz qui varie avec la nature du gaz.

Une variation de la composition du gaz va donc induire une altération de sa conductivité thermique se traduisant par une modification du flux de chaleur. Typiquement, un capteur à conductivité thermique est constitué d'un élément chauffant, généralement une résistance métallique en Pt ou Ni, déposée en couche mince sur une membrane de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{SiO}_2$  et suspendue au-dessus du substrat de silicium faisant office de puits thermique. Le rôle de la résistance est double puisqu'elle sert aussi de capteur de température.

La régulation est effectuée soit sur la tension d'alimentation de l'élément chauffant (une modification de la composition du gaz entraînant une variation de température), soit sur sa température par ajustement de la puissance injectée. Cette dernière méthode est plus précise car elle permet de s'affranchir de la dépendance en température de  $\lambda_g$ .

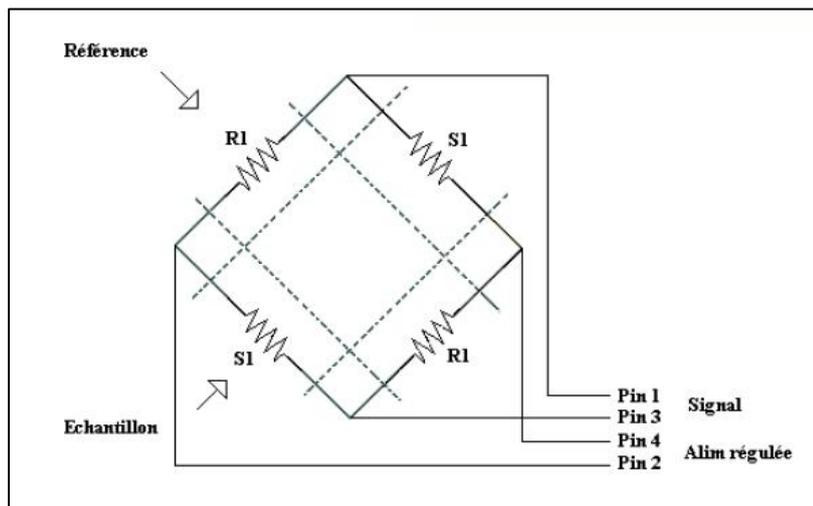
Ce détecteur à conductibilité thermique [Figure 164], sensible à l'élévation de la température, est également optimisé en insérant le capteur dans un pont Wheastone de façon à augmenter sa sensibilité.



**Figure 164 : Détecteur TCD [SRA Instruments]**

Une de ses branches est traversée en continu par le gaz vecteur (He ou Ar), dit de « Référence ». L'autre branche est traversée par le gaz vecteur, dit d'« Analyse », et provenant de la colonne analytique. Le gaz vecteur d'« Analyse » peut être pur ou contenir des composés qui ont été injectés dans l'analyseur.

Lorsque que le gaz vecteur « Analyse » ne contient pas de composés, le pont de Wheatstone est parfaitement équilibré et il n'y pas de signal de mesure. En sortie de colonne, lorsque le gaz vecteur « Analyse » contient des composés, le pont se déséquilibre par le fait de la variation de température de ses éléments sensibles. Ces variations sont dues aux changements de conductibilité thermique du gaz traversant. Le déséquilibre fournit un signal électrique à peu près proportionnel à la quantité de composé.



**Figure 165 : Schéma de fonctionnement d'un détecteur TCD [SRA Instruments]**

Le gaz de référence traverse la paire de filaments « R1 » alors que le gaz en sortie de colonne analytique traverse la paire « S1 » [Figure 165]. Les broches 1 et 3 permettent la mesure du signal tandis que les broches 2 et 4 permettent l'alimentation électrique des filaments.

Le temps de réponse du détecteur, de l'ordre de 5 millisecondes, permet d'effectuer des analyses très rapides par l'utilisation de colonnes capillaires.

Le capteur à conductivité thermique est utilisable pour caractériser tous nos mélanges gazeux avec une sensibilité d'autant meilleure que la différence de conductivité entre le gaz vecteur seul et le gaz contenant les composés à analyser est grande.

Les avantages de ce détecteur sont :

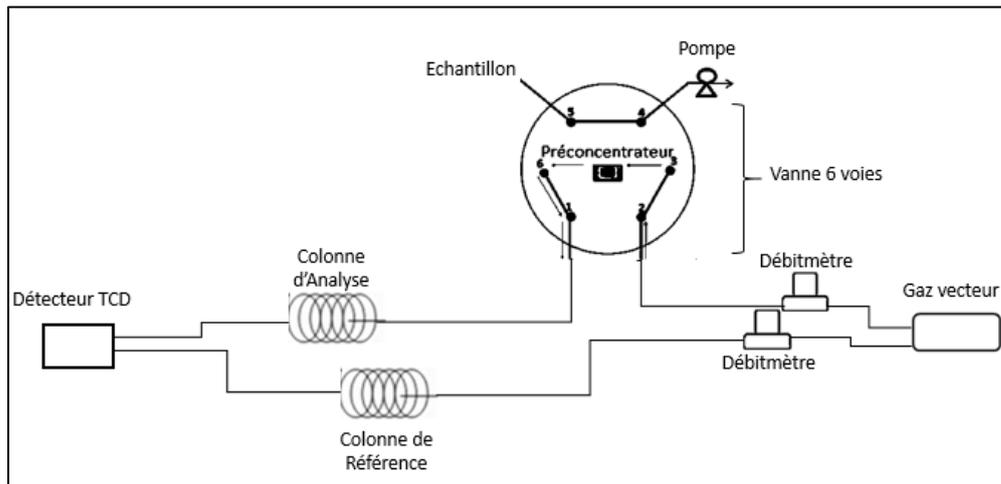
- sa simplicité,
- son large domaine de linéarité,
- sa réponse générale aux espèces organiques ou inorganiques,
- et son caractère non destructif qui permet de collecter les solutés après leur détection.

#### IV.2.7. Ensemble du couplage préconcentrateur/micro-chromatographe

Le mélange gazeux obtenu est injecté dans le préconcentrateur et subit les phases d'adsorption et de désorption présentées dans les chapitres précédents. Suite au procédé de préconcentration, le gaz concentré en sortie du préconcentrateur est envoyé dans la colonne d'analyse.

Le détecteur (TCD, le plus souvent) est placé en aval de la colonne d'analyse et constitue la dernière partie du montage.

Le couplage entre le préconcentrateur et le module de micro-chromatographie est réalisé sans modification majeure du système d'analyse [Figure 166].



**Figure 166 : Schéma du couplage entre le préconcentrateur et le microchromatographe**

Les mesures sont répétées plusieurs fois pour chaque expérience réalisée, dans le but de vérifier la reproductibilité des réponses électriques et de calculer les incertitudes de mesures.

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu détailler l'instrumentation qui permettra dans un premier temps de valider la préconcentration réalisée à l'aide de nos microcomposants.

Les préconcentrateurs seront testés à l'aide d'une installation développée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Il a été démontré que le système de génération de gaz permettait d'obtenir de faibles concentrations à l'aide de tube à perméation soumis à des températures, avec des erreurs de l'ordre 10%. Le détecteur utilisé sur cette installation présente quant à lui une limite de détection de 11 ppb à 40 ppb selon les gaz à détecter. Cette limite de détection est suffisante car nous allons concentrer des vapeurs de 200 ppb à 1 ppm. Enfin, l'ensemble du banc est automatisé afin de permettre la réalisation de tests de préconcentration en modifiant divers paramètres comme la température de désorption (à l'aide d'une régulation), les débits d'adsorption et de désorption, etc.

Nous avons pu également détailler l'instrumentation propre à la technique de chromatographie en phase gazeuse qui nous permettra de réaliser un couplage

avec notre préconcentrateur. Le fonctionnement d'un micro-chromatographe dépend de certains paramètres pour lesquels le préconcentrateur devra s'adapter, tout en restant efficace. Il s'agit d'un moyen d'estimer l'adaptabilité de notre système.

Suite à l'étude de l'instrumentation et des méthodes à employer pour l'analyse des gaz dans chacune des configurations, les microcomposants pourront alors être testés en veillant au respect de ces paramètres.

## Références bibliographiques

AFNOR, NF EN ISO 6145-10, Analyse des gaz-Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthode volumétriques dynamiques- Partie10 : méthode de perméation

Camara. M., Thèse : Développement d'un préconcentrateur pour la détection de substances chimique à l'état de trace, Ecole des Mines de Saint-Etienne (2009).

Caude M., Jardy A., Méthodes chromatographiques, Technique de l'ingénieur (1996).

Cozic, Thèse : Développement d'un analyseur de gaz transportable : couplage thermodésorbeur/micro-chromatographe/spectromètre de masse (m-TD/m-CG/SM)-Application à l'analyse en ligne des composés organiques volatils à l'état de traces, Université Claude Bernard- Lyon 1 (2004).

Debliquy M., Capteurs chimiques, Techniques de l'ingénieur (2010).

DuPont, The miracles of science.

Ewing R.G., Waltman M.J., Atkinson D.A., Grate, J.W., Hotchkiss P.J., The vapor pressure of explosives, Trends in Analytical Chemistry, 42, (2013) 35-48.

Figaro, TGS 2602 for the detection of Air Contaminants, Product Information, Figaro USA, Inc (2014).

Freedman A., Keabian P. L., Robinson W. A., Wormhoudt J. C., Apparatus for determination of vapor pressures at ambient temperatures employing a Knudsen effusion cell and quartz crystal microbalance, Measurement, Science and Technology 19 (2008).

Jaffrezic-Renault N., Martelet C., Clechet P., Capteurs chimiques et biochimiques, Techniques de l'ingénieur (1994).

Mullen C., Irwin A., Pond B.V., Huestis D.L., Coggiola M.J., Oser H., Detection of Explosives and Explosives-related Compounds by single photon laser ionization time of flight mass spectrometry, Anal. Chem (2006) 76, 3807-3814.

Neuilly M., Courtier J-C., Limite de détection, Technique de l'ingénieur (1997).

Owlstone, Generating Explosive Calibration Standards with OVG-4 and Permeation Tubes (2010).

Owlstone, Vapor Generator User Manual (2008).

RAE Systems Inc, Facteur de correction, énergies d'ionisation et caractéristiques technique d'étalonnage, Bulletin technique TN-106 (2014).

RAE, PID Handbook, Theory and Applications of Direct-Reading Photoionization Detectors, RAE Systems by Honeywell (2013).

Schomburg G., Gas chromatography, a practical course, VCH (1990).

SRA Instruments, Catalogue 2010, SRA Instruments France.

SRA Instruments, Manuel d'utilisation et procédures techniques, microchromatographe Mpgc3000- Process, SRA Instruments France.

SRA Instruments, MicroGC 3000 & Soprane, Manuel Technique, SRA Instruments France.

Tranchant J., Chromatographie en phase gazeuse, Techniques de l'ingénieur (1996).

.

## **Chapitre V. Résultats de préconcentration de COV et d'explosifs**

## Introduction

Dans ce chapitre consacré aux résultats expérimentaux, nous allons présenter les tests de préconcentration pour différents composés organiques volatils (toluène, acétate de vinyle, méthyl-isobutyl-cétone et chloroforme) ainsi qu'un composé signature de l'explosif TNT à savoir le 2,4-dinitrotoluène. Nous allons réaliser ces tests avec différents préconcentrateurs MEMS développés et présentés dans le chapitre 3. Ces microsystèmes contiennent différents adsorbants et sont testés pour différentes conditions expérimentales (débits, rampes de chauffage, etc.) avec différents systèmes de détection et d'analyse (détecteur à photoionisation, capteur semi-conducteur, et microchromatographe). Nous avons suivi une démarche [Tableau 21] qui consiste à se baser sur les résultats de thermodésorption (chapitre 2) afin de réaliser une étude des performances de préconcentration des vapeurs. Les préconcentrateurs contenant de la nanopoudre de carbone et de la poudre de Tenax seront testés pour l'application concernant les COV tandis que les préconcentrateurs qui contiennent du Carbopack™ B et le silicium macroporeux seront utilisés pour l'application concernant les explosifs.

	Etudes des composés organiques volatils	Etudes des composés explosifs
<b>1<sup>ère</sup> étape : Thermodésorption</b>	Possibilité d'adsorber et de désorber des COV à l'aide de nanopoudre de carbone et de poudre de Tenax	Possibilité d'adsorber et de désorber des vapeurs d'explosifs à l'aide de poudre de Carbopack™ B et de silicium macroporeux
<b>2<sup>ème</sup> étape : Préconcentration sur banc de test au laboratoire</b>	Tests de faisabilité de préconcentration de COV (sub- ppm)	Test de faisabilité de préconcentration d'explosifs (200 ppb)
<b>3<sup>ème</sup> étape : Application</b>	Couplage préconcentrateur/microchromatographe	Couplage préconcentrateur/système multi-capteur piézoélectrique*

**Tableau 21 : Démarche suivie pour le développement de préconcentrateurs pour les différentes applications**

\*Application non réalisée au cours de cette thèse mais prévue dans le cadre du projet SNIFFER

## V.1. Etude de la préconcentration de COV

Comme nous l'avons déjà évoqué, la préconcentration et la détection de composés organiques volatils (COV) constituent un enjeu primordial pour leur détection. Il est impératif de les détecter à de faibles concentrations (ppb-ppm) compte tenu de leur toxicité.

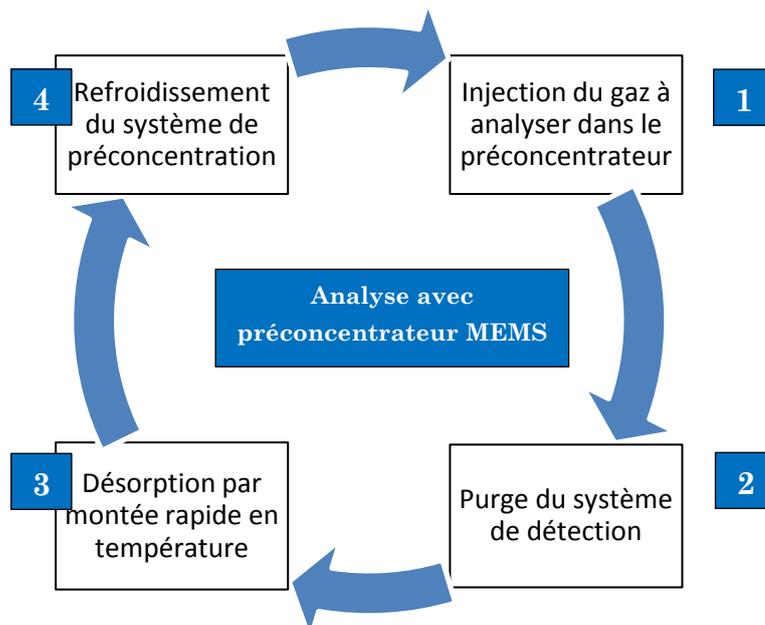
Les microcomposants « IMT3 » ont été testés pour la préconcentration de COV. Ils ont d'abord été testés sur le banc de préconcentration développé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne afin de mettre en évidence la faisabilité du procédé. Ils ont ensuite fait l'objet d'un couplage avec un micro-chromatographe développé par la société SRA Instruments qui sera présenté ultérieurement dans ce chapitre.

Les gaz cibles étudiés correspondent à des problématiques industrielles. Le plus souvent ces solvants organiques présentent un danger pour les opérateurs et doivent donc faire l'objet d'une surveillance accrue.

### V.1.1. Optimisation de la préconcentration sur banc de test

Tout d'abord, nous pouvons rappeler l'appareillage mis en place. Le banc de test utilisé présente un système de génération de vapeur à faible concentration et le plus souvent un détecteur à ionisation (chapitre 4). Le microcomposant développé est positionné entre ces deux systèmes afin d'évaluer l'apport de la préconcentration pour la détection de vapeurs de faibles concentrations (sub-ppm). Tous les gaz cibles (toluène, acétate de vinyle, méthyl-isobutyl-cétone et chloroforme) ont été testés de façon séparée. Le cycle du procédé d'analyse correspond à 4 étapes [Figure 167].

Une phase d'optimisation est nécessaire compte tenu de la dépendance des performances du préconcentrateur vis-à-vis de plusieurs paramètres expérimentaux.



**Figure 167 : Cycle du procédé d'analyse sur le banc de test avec préconcentrateur MEMS**

La concentration du gaz que l'on mesure en sortie du préconcentrateur pendant la phase de désorption dépendra non seulement de la nature de l'adsorbant, et de la concentration initiale mais aussi des procédures d'adsorption et de désorption avec trois paramètres essentiels :

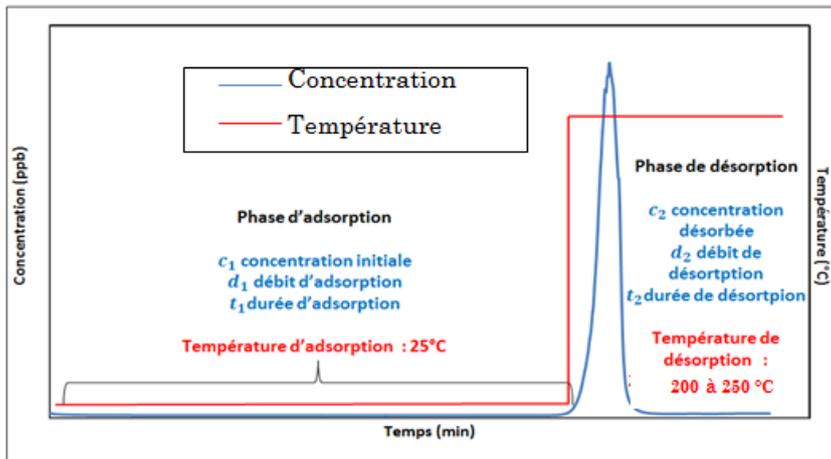
- les débits au cours des phases d'adsorption et de désorption,
- la vitesse de montée en température,
- et la température maximale.

#### V.1.1.1. Rappels du profil de préconcentration

Nous pouvons rappeler un profil standard de préconcentration qui présente deux principales phases :

- la phase d'adsorption, au cours de laquelle le gaz est accumulé sur la surface de l'adsorbant à température ambiante,
- et la phase de désorption, au cours de laquelle le gaz concentré est libéré sous l'effet de l'élévation de la température.

Les concentrations, les débits et les durées de chacune de ces étapes sont déterminantes pour le contrôle du procédé de préconcentration [Figure 168].



**Figure 168 : Profil de préconcentration pour des essais réalisés sur le banc de test**

Le concept de facteur de préconcentration (FP) est détaillé dans le chapitre 1 et correspond au rapport

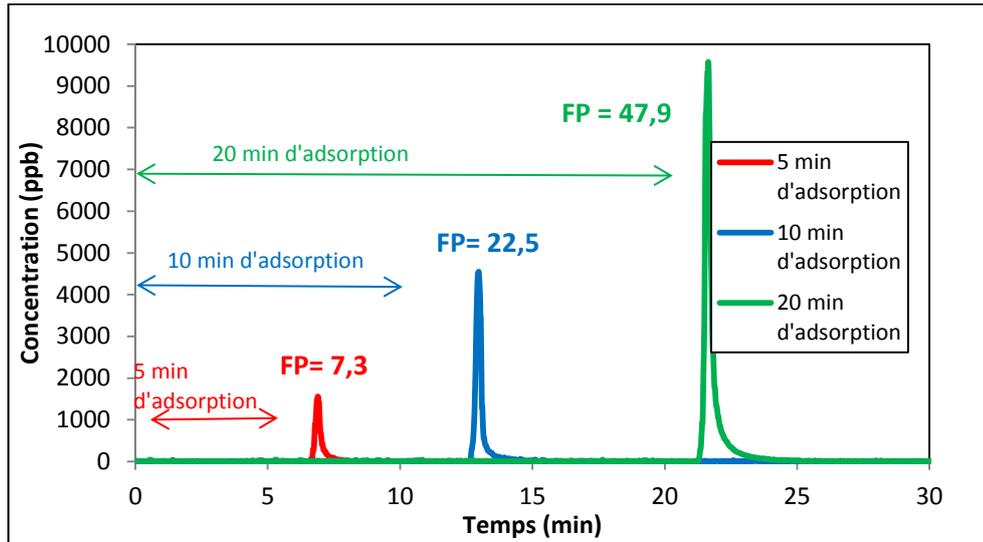
$$FP = \frac{C_2}{C_1} \quad (1)$$

avec  $C_1$  la concentration initiale avant l'étape de préconcentration et  $C_2$  l'amplitude maximale de la concentration après l'étape de préconcentration

#### V.1.1.2. Influence de la durée d'adsorption

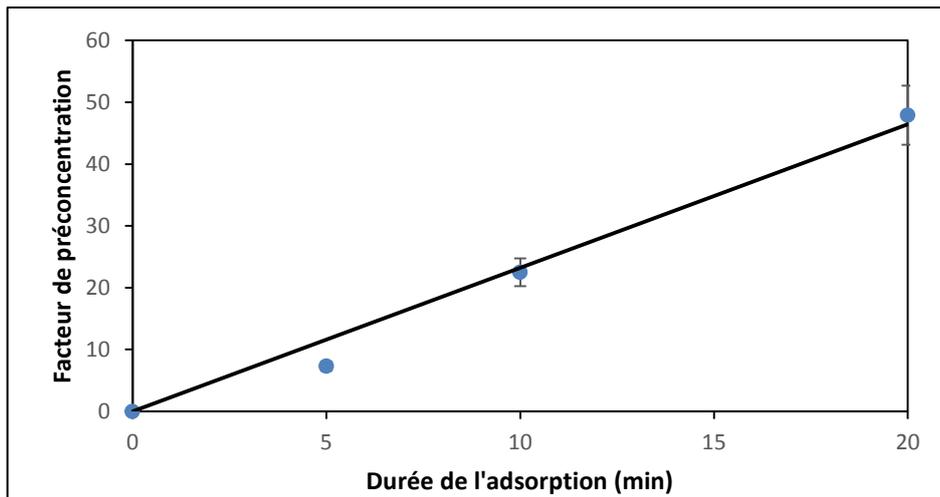
Etant donné que la préconcentration est basée sur le principe «trap and purge», autrement dit sur un cycle d'adsorption/désorption, la performance de ce procédé dépend grandement de la durée de la première étape. En effet, la durée d'adsorption peut permettre d'atteindre des facteurs de préconcentration importants. Cependant, dans l'optique de faisabilité d'une analyse qui ne doit pas dépasser une dizaine de minutes (durée moyenne d'une analyse dans des conditions réelles), nous devons limiter cette durée d'échantillonnage. Les premiers essais ont été réalisés avec un préconcentrateur contenant 2 mg de nanopoudre de carbone.

Ces différents tests ont été répétés 3 fois pour chacune des durées d'échantillonnage avec une concentration de 200 ppb de toluène et un débit de 10L/h. La désorption de ces quantités de gaz adsorbées a été réalisée à 250°C avec le même débit [Figure 169].



**Figure 169 : Pics de désorption après 5, 10 et 20 min d'adsorption de toluène avec une concentration de 200 ppb et des débits d'adsorption et de désorption de 10L/h pour un composant IMT3 neutre rempli de 2 mg de nanopoudre de carbone**

Comme nous l'avons indiqué lors de la description du profil standard, le signal du détecteur est nul pendant la phase d'adsorption. Ceci traduit bien que l'adsorbant accumule la vapeur de manière efficace en ne laissant passer aucune trace significative. Le facteur de préconcentration (FP) montre une nette amélioration lorsque l'on augmente la durée d'échantillonnage [Figure 170]. Ce facteur dépend du profil de la désorption qui inclut une « trainée » plus ou moins longue.



**Figure 170 : Facteur de préconcentration en fonction de la durée d'échantillonnage de 200 ppb et des débits d'adsorption et de désorption de 10L/h**

Le facteur de préconcentration augmente donc de façon presque proportionnelle avec la durée d'échantillonnage [Figure 170]. Ceci confirme la théorie qui indique que :

$$FP = \frac{C_2}{C_1} = \frac{t_1 d_1}{t_2 d_2}$$

avec  $d_1$  et  $d_2$ , les débits lors de la phase d'adsorption et de désorption ;  $t_1$  et  $t_2$ , les durées de l'étape d'adsorption et de l'étape de désorption et  $C_1$  et  $C_2$ , les concentrations de gaz lors de l'étape d'adsorption et de l'étape de désorption.

Tant qu'il n'y a pas de perçage (défini au chapitre 1), la conservation de la matière impose que l'aire sous le pic soit proportionnelle à la durée d'échantillonnage comme l'indique la relation :

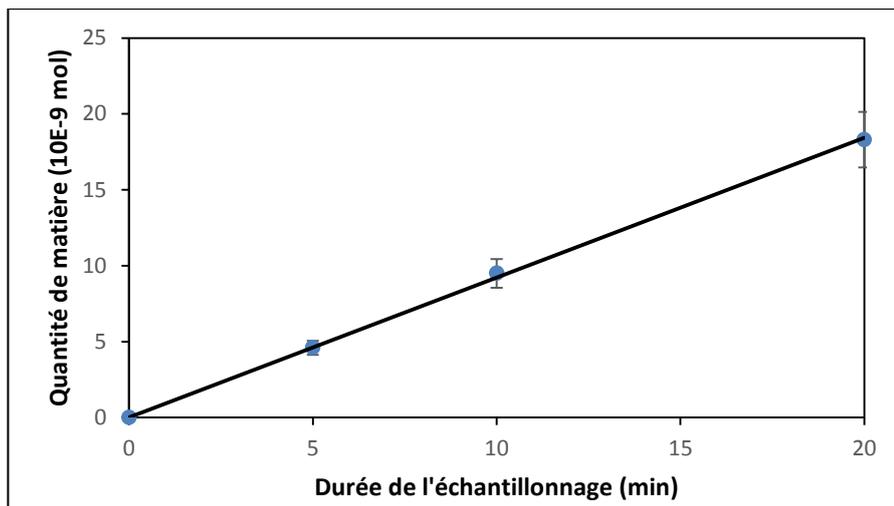
$$C_1 \cdot t_1 \cdot d_1 = d_2 \int_{t_1}^{t_2} C \cdot dt$$

La conversion de la concentration en mol/L est nécessaire afin de calculer la quantité de matière. La relation entre les concentrations exprimées en ppb et en mol/L est donné par :

$$C \text{ (mol/L)} = \frac{C \text{ (ppb)} \cdot 10^{-9}}{V_M \text{ (L/mol)}}$$

avec  $V_M$  la masse molaire de mélange gazeux principalement constitué d'air dont la valeur est de 24,4 L/mol à 25°C.

Nous avons vérifié la relation de proportionnalité entre la quantité de matière et la durée d'échantillonnage en intégrant les aires sous les pics [Figure 171].



**Figure 171 : Quantité de matière calculée à partir des aires sous les pics en fonction de la durée d'échantillonnage de 200 ppb et des débits d'adsorption de 10L/h**

Les tests montrent des incertitudes sur le facteur de préconcentration et sur la quantité de matière d'environ 10% pour les différentes durées d'échantillonnage.

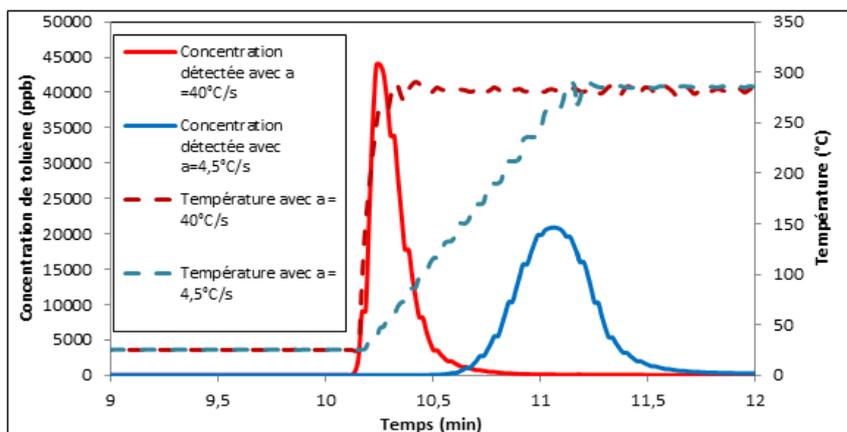
Dans notre cas, nous fixerons la durée d'adsorption à 5 min ou 10 min afin de se positionner dans les conditions exigeantes d'une analyse rapide. Ainsi, nous n'allons pas saturer le piège.

### V.1.1.3. Influence de la rampe de montée en température

La rampe de température, caractérisée par la vitesse de montée en °C par unité de temps, est un paramètre essentiel de la phase de désorption. Plus la vitesse de montée est grande, plus l'amplitude du signal du détecteur est élevée. De plus, nous pouvons préciser que la température de palier doit être suffisante et appliquée pendant un temps suffisamment long afin de permettre la désorption complète.

D'une façon générale, une désorption rapide et complète est nécessaire pour obtenir un facteur de préconcentration élevé et permettre, en outre, d'éviter l'étalement du pic de désorption. Cet étalement se traduit par une plus faible amplitude du signal et une durée de désorption plus longue.

Pour illustrer cette influence, un préconcentrateur contenant 1 mg de poudre de carbone, est balayé par des débits d'adsorption et de désorption de 10L/h avec un temps d'adsorption de 10 min à 500 ppb de toluène. Il est testé avec deux rampes de température différentes (4,5°C/s et 40°C/s) [Figure 172].



**Figure 172 : Pics de désorption pour différentes rampe de température (4,5 et 40°C/s) après 10 min d'adsorption de 500 ppb à 10L/h de toluène avec un composant IMT3 neutre rempli de 1 mg de nanopoudre de carbone et une désorption à 10L/h**

Nous pouvons observer une augmentation de l'amplitude et un affinement du pic de désorption lorsque l'on augmente la vitesse de montée en température.

Dans la suite de ces travaux, nous effectuerons les tests de préconcentration avec une rampe de montée en température de 40°C/s, soit 2400°C/min. A titre de comparaison les travaux effectués au cours de la thèse précédente ont été réalisés avec des vitesses de l'ordre de 160°C/min. Nous pouvons ainsi montrer que l'élaboration de nouvelles résistances de chauffage (chapitre 3) pour des composants plus petits permet d'augmenter de manière importante la vitesse de désorption (d'un facteur 15). Ceci conduit à de meilleurs résultats de préconcentration en permettant une « désorption flash ».

Toutefois, nous observons que la désorption n'est pas complète à la fin de la rampe car la température est limitée, ce qui impose d'observer un palier.

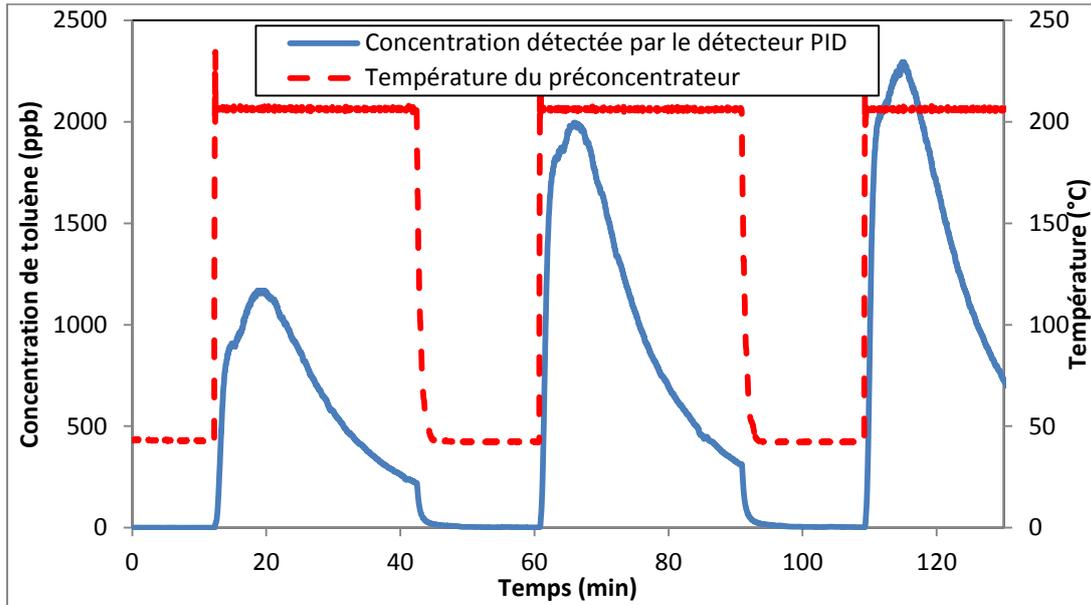
#### V.1.1.4. Influence de la température de palier

La température du palier utilisé lors de la phase de désorption est un paramètre très important.

Cette température doit être suffisante pour permettre après la rampe, de terminer la désorption des vapeurs en un temps raisonnable, soit quelques minutes. Afin d'illustrer l'influence de cette température nous avons réalisé deux séries de tests pour la préconcentration du toluène, à savoir :

- une désorption avec une température de palier de 200°C
- et une désorption avec une température de palier de 250°C

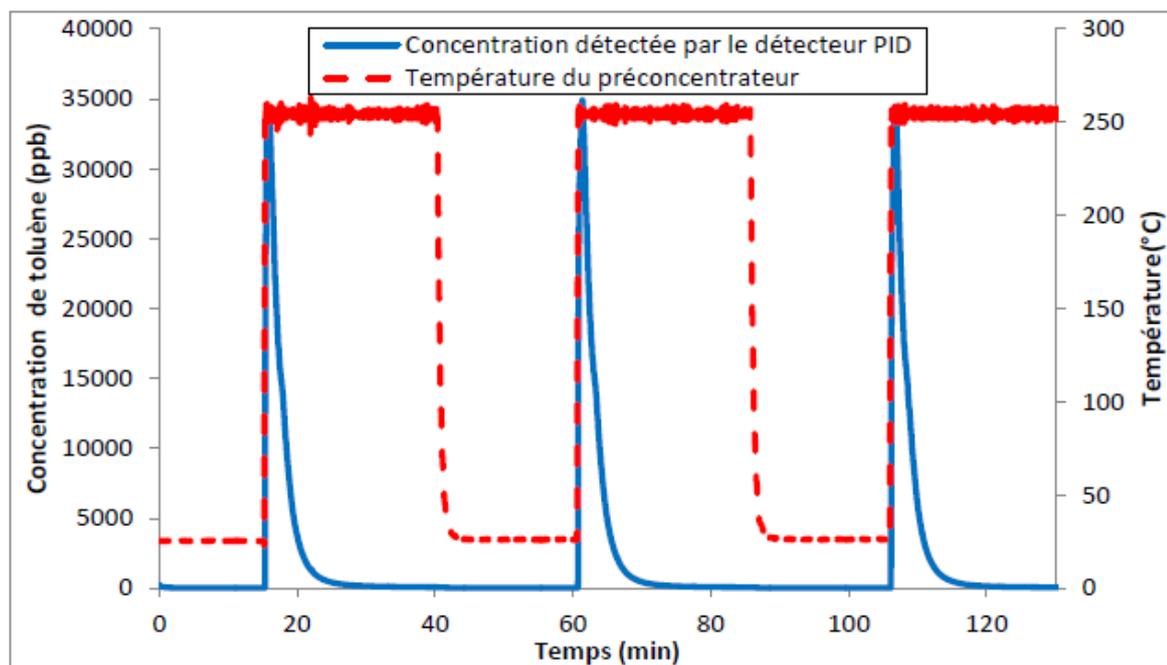
La première série de cycles [Figure 173] a permis de mettre en évidence que la température de 200°C est insuffisante pour réaliser une désorption « flash » de la vapeur de toluène à la surface de la nanopoudre de carbone.



**Figure 173 : Désorptions non complètes obtenues pour une température de palier de 200°C, une rampe de température de 40°C/s et un débit de 0.5 L/h après 10 min d'adsorption de 500 ppb de toluène à 10L/h pour un composant IMT3 neutre rempli de 1 mg de nanopoudre de carbone**

Nous pouvons constater que l'amplitude de désorption augmente au fil des cycles, car il n'y a pas de désorption complète de la vapeur. Une quantité de gaz résiduelle s'ajoute à la nouvelle quantité de gaz introduite et occasionne une libération plus importante lors de la désorption suivante. Le procédé n'est pas réversible car les pics de désorption ne présentent pas les mêmes amplitudes, alors qu'ils sont réalisés dans les mêmes conditions.

La deuxième série de cycle avec une température de palier de 250°C montrent que les désorptions sont complètes à cette température pour des paliers d'une durée d'une dizaine de minutes [Figure 174].



**Figure 174 : Désorptions complètes pour une température de palier de 250°C, une rampe de température de 40°C/s et un débit de 0.5 L/h après 10 min d'adsorption de 500 ppb de toluène à 10L/h pour un composant IMT3 neutre rempli de 1 mg de nanopoudre de carbone**

Nous pouvons observer que tous les pics de désorption obtenus présentent des amplitudes similaires, ce qui témoigne qu'il n'y a pas d'accumulation significative de quantité résiduelle de toluène au cours des différents cycles. Le procédé est réversible à cette température de pallier.

Les tests de thermodésorption nous ont permis d'estimer ces valeurs de températures pour chacun des gaz à tester. Au cours du chapitre 2, nous avons pu constater qu'il fallait une température de 170°C pour avoir un maximum du spectre de désorption du toluène à la surface de la nanopoudre de carbone pour une montée en température de 70°C/min soit environ de 1°C/s. Ces conditions ne correspondent pas à celle de la préconcentration qui nécessite de réaliser des montées en température rapides. Cela nous avait tout de même permis d'affirmer que la désorption de cette vapeur était possible à la surface de cette poudre de carbone à des températures raisonnables.

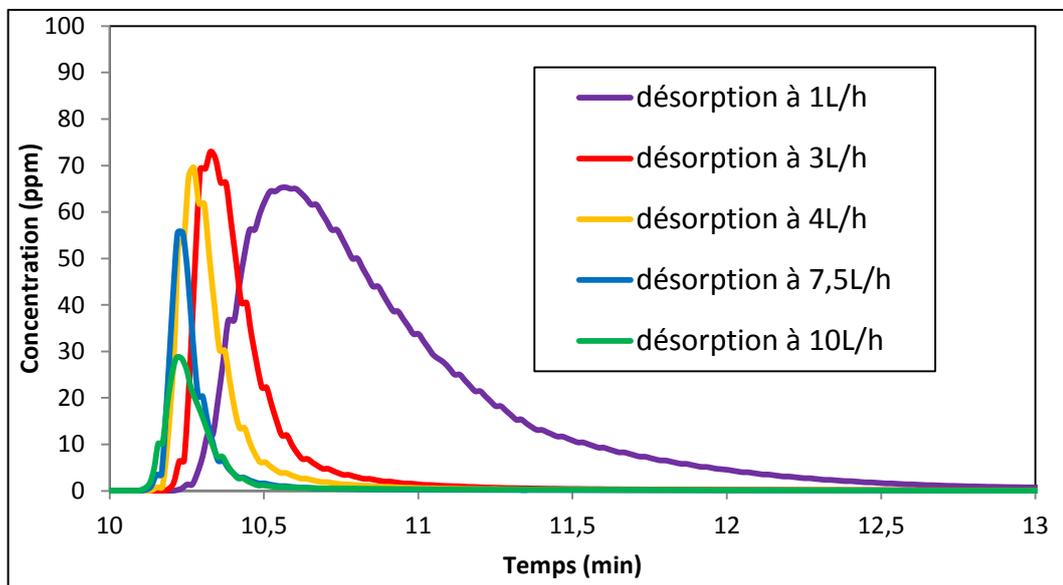
Toutefois, cette température de palier ne doit pas être trop importante afin de ne pas décomposer les molécules adsorbées et/ou dégrader l'adsorbant. Une durée de palier plus ou moins longue peut influencer l'efficacité de la désorption. L'aspect réversible de la préconcentration est très important. Pour

la suite de ces travaux nous fixerons la température de palier pour la désorption à 250°C.

#### V.1.1.5. Influence du débit de désorption

Au cours de la montée en température et pendant le palier, les molécules de gaz sont désorbées vers un détecteur. Le débit de gaz vecteur permet en effet d'entraîner ces molécules vers le système de détection. Contrairement au débit d'adsorption, le débit de désorption doit être réduit au minimum possible sans pour autant altérer la sensibilité du détecteur.

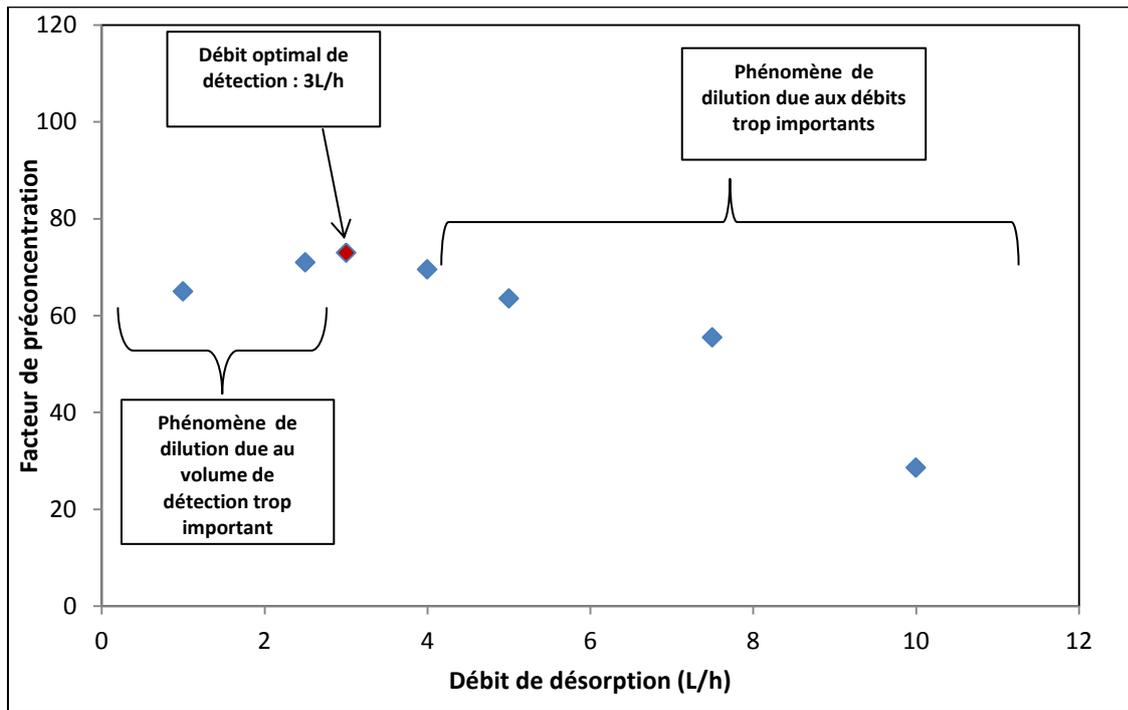
Dans le but de vérifier l'effet du débit sur le facteur de préconcentration, plusieurs cycles de préconcentration ont été réalisés à divers débits de désorption avec un microréacteur [Figure 175].



**Figure 175 : Pics de désorptions obtenus à 250°C en fonction de différents débits de désorption (de 1 à 10L/h) après 10 min d'adsorption de 500 ppb à 10L/h de toluène avec un composant IMT3 neutre rempli de 1 mg de nanopoudre de carbone**

Ces expériences ont confirmé que la concentration à la sortie du préconcentrateur diminue avec le débit de désorption. (de 10 à 3L/h). Cependant, dans le cas de très faibles débits, le volume de détection du capteur doit être pris en compte. En effet, ce volume agit comme un facteur de dilution lors des expérimentations à faible débit de désorption [Figure 176]. L'optimisation du débit doit répondre à deux influences contradictoires du débit :

- un débit de désorption trop important entraîne une baisse de l'amplitude du pic de désorption car la hauteur de ce pic est inversement proportionnelle au débit sous l'effet de la dilution,
- et un débit de désorption très faible provoque une dilution de la quantité désorbée due au volume du détecteur avec comme conséquence un étalement et une diminution d'amplitude du pic de désorption ; ce qui entraîne une baisse apparente de la sensibilité du détecteur.



**Figure 176 : Evolution de l'effet du débit de désorption sur le facteur de préconcentration pour le détecteur PID**

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 4, une réduction du volume de détection a été préalablement réalisée afin de limiter l'effet de la dilution pour les deux systèmes de détection.

Pour la suite des travaux nous fixerons le débit de désorption à 3L/h pour le PID. Par ailleurs, nous utiliserons ce même débit de désorption avec le capteur semi-conducteur pour la détection du chloroforme afin de se placer dans les mêmes conditions. Les volumes de détection sont du même ordre de grandeur.

## V.1.2. Préconcentration des différents COV avec la poudre de carbone

Suite aux différentes étapes d'optimisation, nous avons défini les conditions optimales d'expérimentation du préconcentrateur, à savoir :

- un débit d'adsorption important (10L/h)
- un débit de désorption faible (3L/h)
- une vitesse de montée en température élevée (40°C/s)
- un palier d'une durée de 5 min à la température de 250°C
- et enfin un volume de détection faible (Détecteur PID sans pompe et muni d'un capillaire de 500 µm de diamètre interne principalement)

L'application visée dans ce développement nécessite des cycles de préconcentration courts pour rester en phase avec la demande d'analyse quasi continue. Ceci est la raison pour laquelle la durée de la phase d'adsorption est maintenue à 5 min. Par ailleurs, la phase de désorption est fixée à 2 min car tous les gaz adsorbés sont totalement désorbés dans ce laps de temps.

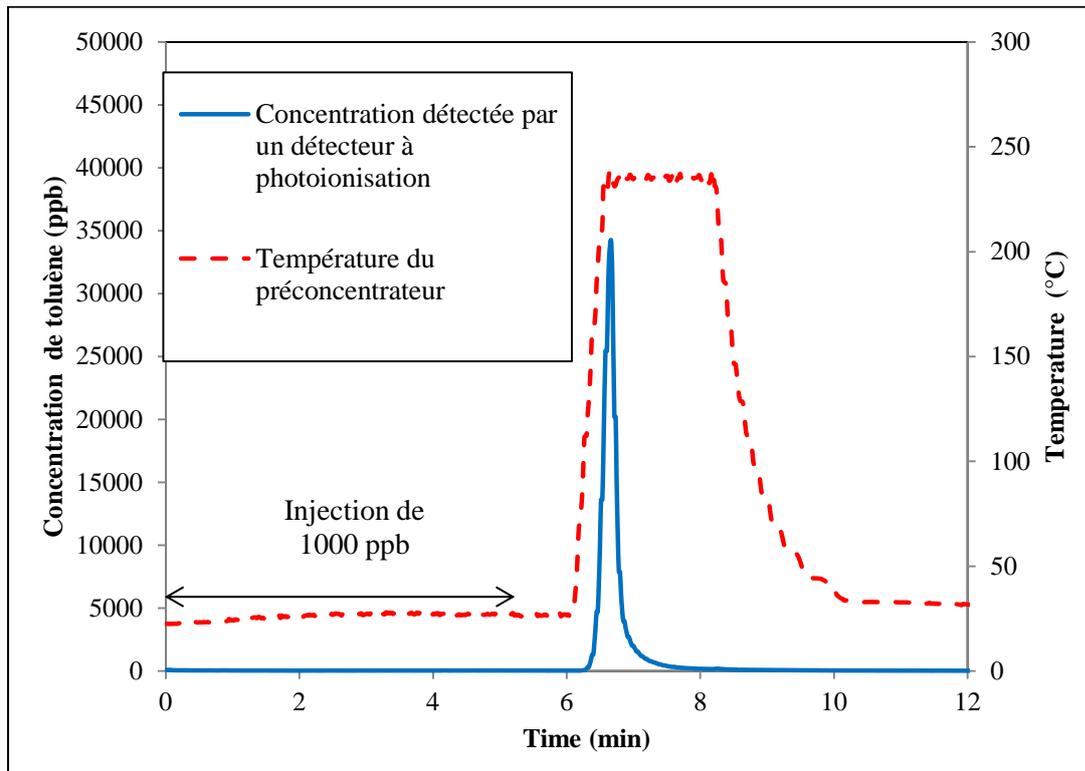
La GC classique conduit à des temps d'analyse souvent élevés (un point toutes les 15 min) Ceci n'est pas acceptable dans certains cas (contrôle d'un procédé, etc.) et conduit par conséquent à la réalisation de préconcentrations de courte durée.

Vu les différences observées entre les différents COV (toluène, méthyl-isobutyl-cétone, acétate de vinyle, chloroforme) lors des études d'adsorption « macroscopique » des matériaux adsorbants, nous présenterons dans les paragraphes suivants les résultats de préconcentration obtenus pour chacun de ces composés afin de dégager des tendances pour nos futurs essais en chromatographie.

### V.1.2.1. Préconcentration du toluène

Le toluène a été le composé le plus utilisé durant cette thèse compte tenu, d'une part, de la forte demande du suivi de ce composé et, d'autre part, de la possibilité de générer des vapeurs sans équipement complexe. Il s'agit du gaz se rapprochant le plus du gaz utilisé en cours de la thèse précédente, à savoir le benzène qui était étudié avant notre acquisition du générateur Owlstone. De plus, l'étude de ce composé est intéressante à considérer car il s'agit de l'un des solvants les plus utilisés dans l'industrie.

Une concentration de 1000 ppb de toluène a alors été accumulée pendant 5 min, puis désorbée à l'aide d'une montée en température à 250°C.



**Figure 177 : Pic de désorption après 5 min d'adsorption de toluène à 1000 ppb pour un composant IMT3 neutre rempli avec 1 mg de nanopoudre de carbone avec un débit d'adsorption de 10L/h et un débit de désorption de 3L/h et un détecteur PID**

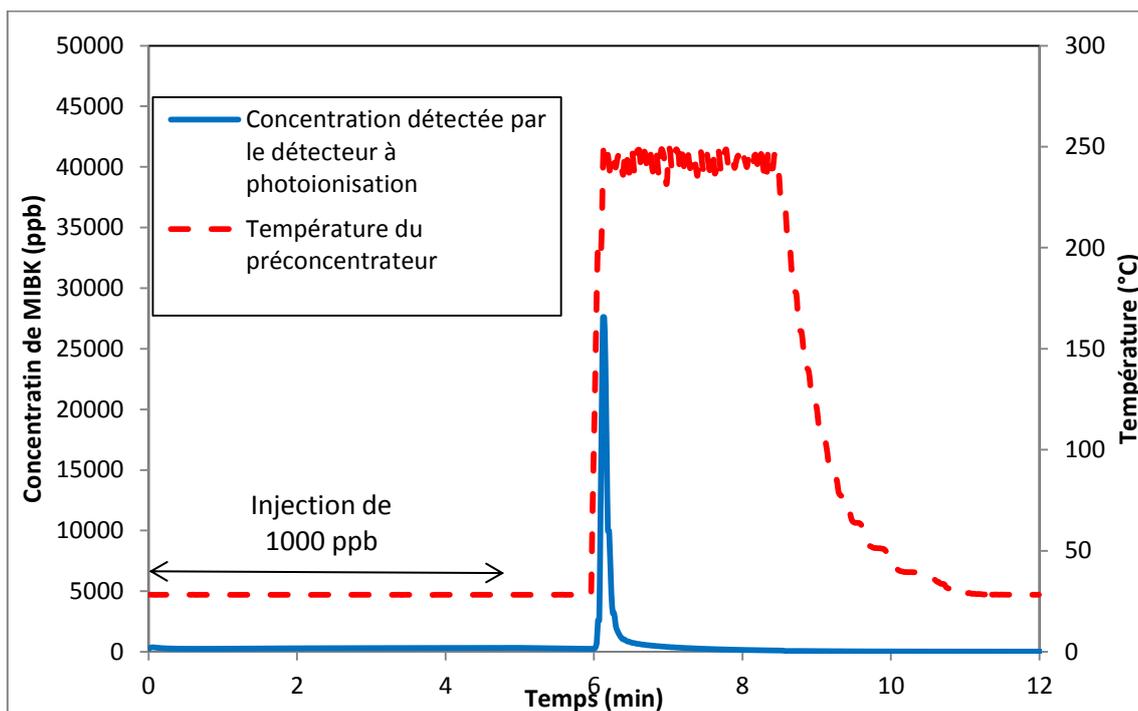
Un pic de désorption [Figure 177] est observé et traduit l'accumulation du toluène à l'intérieur du préconcentrateur. Le facteur de préconcentration obtenu pour cette expérience est de 34,2.

Là encore, on constate bien l'absence du signal du PID lors de la phase d'adsorption et la bonne réponse enregistrée lors de la désorption, confirmant bien l'apport du dispositif de préconcentration pour ce gaz.

#### V.1.2.2. Préconcentration de la méthyl-isobutyl-cétone

La préconcentration de la méthyl-isobutyl-cétone, communément appelée MIBK, a été effectuée à l'aide d'un préconcentrateur contenant 1 mg de poudre de carbone.

Les tests ont montré un facteur de préconcentration moins important que celui obtenu pour le toluène [Figure 178].



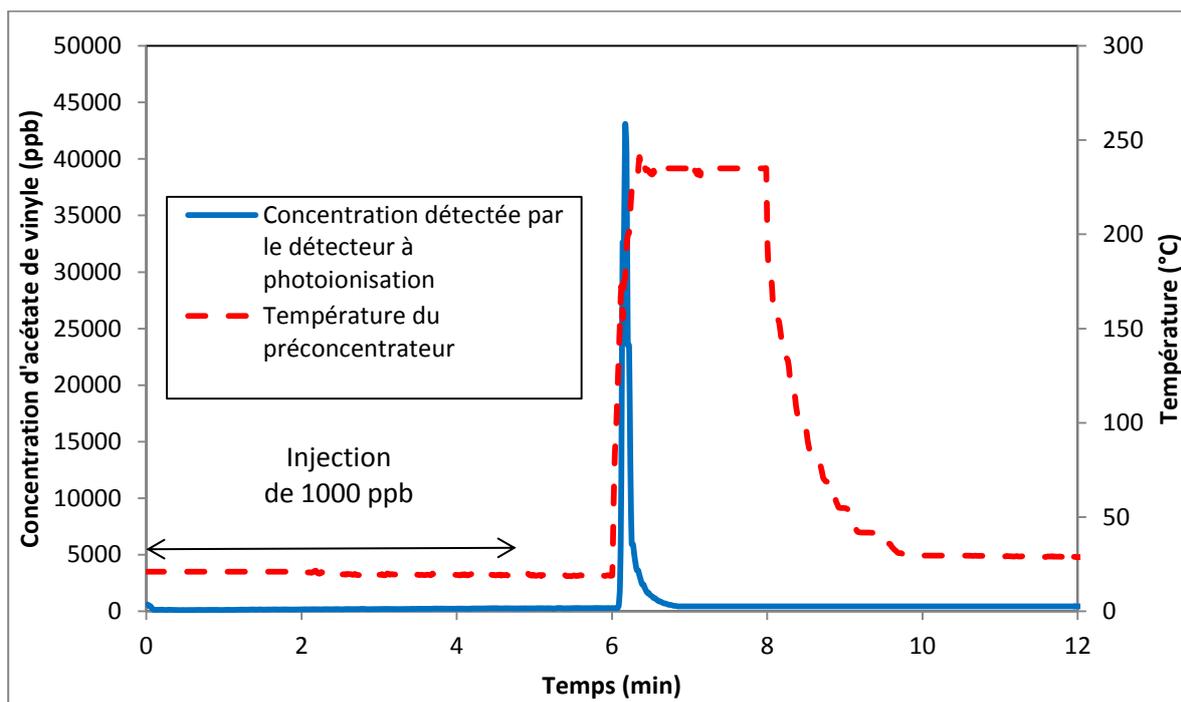
**Figure 178 : Pic de désorption après 5 min d'adsorption de MIBK à 1000 ppb pour un composant IMT3 neutre rempli avec 1 mg de nanopoudre de carbone avec un débit d'adsorption de 10L/h et un débit de désorption de 3L/h et un détecteur PID**

De plus, le rendement entre la quantité de matière injectée et celle détectée (obtenue avec l'intégrale du pic) est également inférieur. Ce gaz aurait tendance à s'adsorber facilement sur toutes les surfaces du système.

### V.1.2.3. Préconcentration de l'acétate de vinyle

Tout comme les autres tests, les expériences de la préconcentration de l'acétate de vinyle ont été effectuées à l'aide d'un preconcentrateur contenant 1 mg de carbone [Figure 179]. Ces tests font apparaitre un facteur de préconcentration supérieur à celui du toluène obtenu avec le même adsorbant (FP = 43 contre FP = 34).

Ce fort effet de la préconcentration obtenu avec le couple carbone/acétate de vinyle peut s'expliquer par le fait que, comme l'ont montré les courbes de thermodésorption, l'énergie nécessaire à la désorption de ce composé est moins importante que celle du toluène (chapitre 2). Cela se traduit par une désorption totale très rapide.



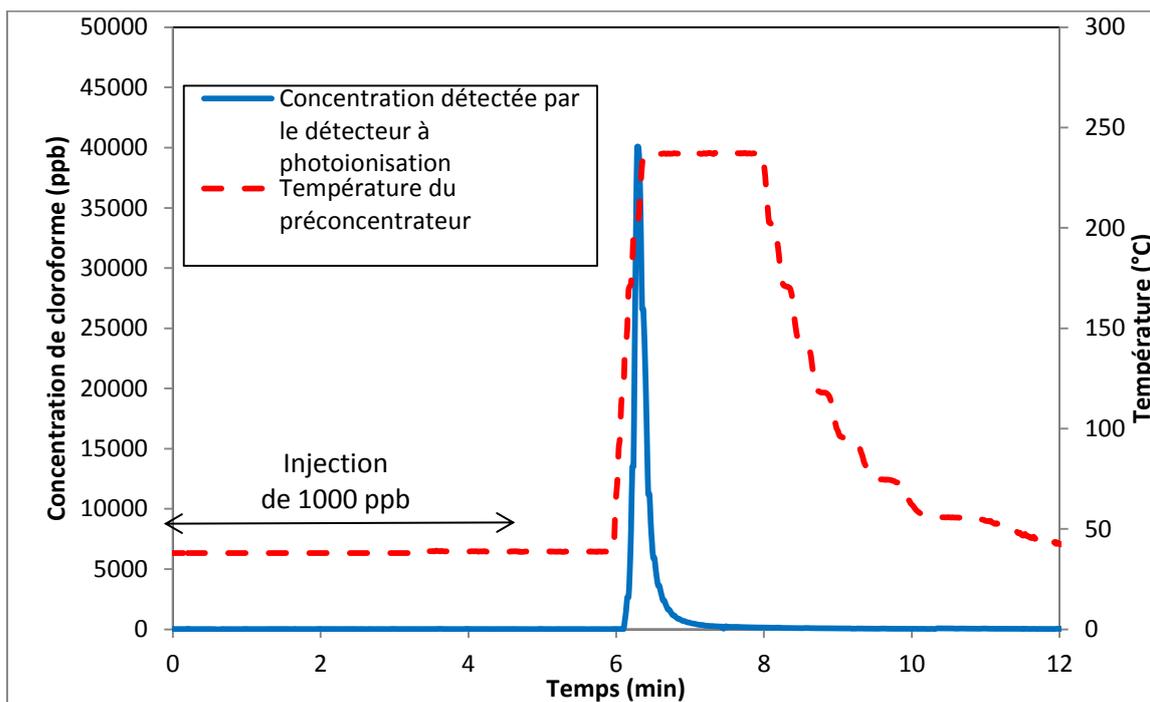
**Figure 179 : Pic de désorption après 5 min d'adsorption de l'acétate de vinyle à 1000 ppb pour un composant IMT3 neutre rempli avec 1 mg de nanopoudre de carbone avec un débit d'adsorption de 10L/h et un débit de désorption de 3L/h et un détecteur PID**

La préconcentration de l'acétate de vinyle correspond au meilleur résultat obtenu avec la poudre de carbone. Ce résultat est conforme aux résultats obtenus lors des tests de thermodésorption. Ce couple adsorbat/adsorbant présente ainsi les meilleures performances en termes de préconcentration.

#### V.1.2.4. Préconcentration du chloroforme

La préconcentration du chloroforme est similaire à celle de l'acétate de vinyle. Ces deux composés ont des pressions de vapeur saturante importantes ( $11,7 \cdot 10^3$  et  $21,1 \cdot 10^3$  Pa respectivement) et un fort facteur de préconcentration est également obtenu [Figure 180].

La valeur du facteur de préconcentration dans ce cas est de 40.



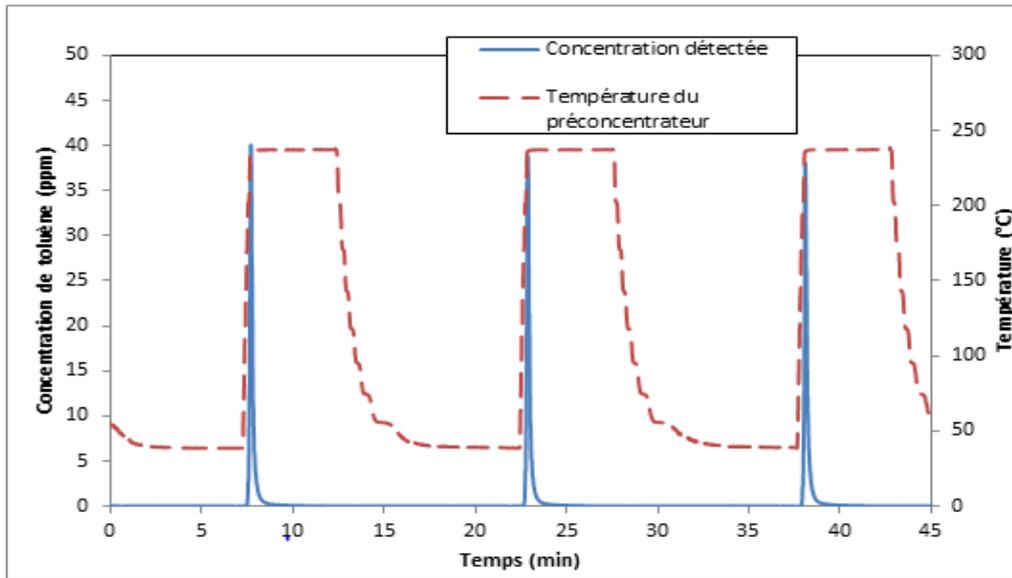
**Figure 180 : Pic de désorption après 5 min d'adsorption du chloroforme à 1000 ppb pour un composant IMT3 neutre rempli avec 1 mg de nanopoudre de carbone avec un débit d'adsorption de 10L/h et un débit de désorption de 3L/h et un capteur semi-conducteur**

Rappelons que le capteur semi-conducteur a été utilisé pour cet essai car le détecteur à photoionisation n'est pas sensible au chloroforme. Différents étalonnages ont permis de valider la comparaison des résultats obtenus entre les deux systèmes de détection.

#### V.1.2.5. Répétabilité des cycles de préconcentration avec le carbone

Après avoir optimisé les paramètres pour la préconcentration du chloroforme sur notre banc, il était intéressant de vérifier la répétabilité des cycles de préconcentration. Pour cela, nous avons réalisé une répétition de cycles identiques. Cela nous a permis de bien vérifier que les amplitudes sont rigoureusement identiques [Figure 181].

Ces expériences confirment aussi que la désorption est bien complète (pas d'effet mémoire) et qu'il n'y a pas de dégradation du matériau adsorbant.



**Figure 181 : Cycle de préconcentration montrant la répétabilité du procédé d’adsorption et de désorption du chloroforme avec un débit d’adsorption de 10L/h et un débit de désorption de 3L/h pour un IMT3 neutre rempli avec 1 mg de nanopoudre de carbone et un capteur semi-conducteur**

V.1.2.6. Récapitulatif

Nous pouvons récapituler l’ensemble de ces résultats obtenus pour la préconcentration des gaz cibles. En premier lieu, on peut noter que la poudre de carbone présente bien une capacité d’adsorption pour les 4 composés. Selon l’affinité avec l’adsorbant, les facteurs de préconcentration (rapport des concentrations avant et après accumulation) varient de 27 à 43 pour l’injection de 1000 ppb de gaz [Tableau 22].

Gaz cibles	Concentration (ppb)	Facteurs de préconcentration	Rendement	Température de désorption maximale
Toluène	1000 ± 20	34	97%	230°C
Acétate de vinyle	1000 ± 15	43	95%	200°C
Chloroforme	1000 ± 18	40	90%	200°C
Méthyl-isobutyl-cétone	1000 ± 50	27	81%	190°C

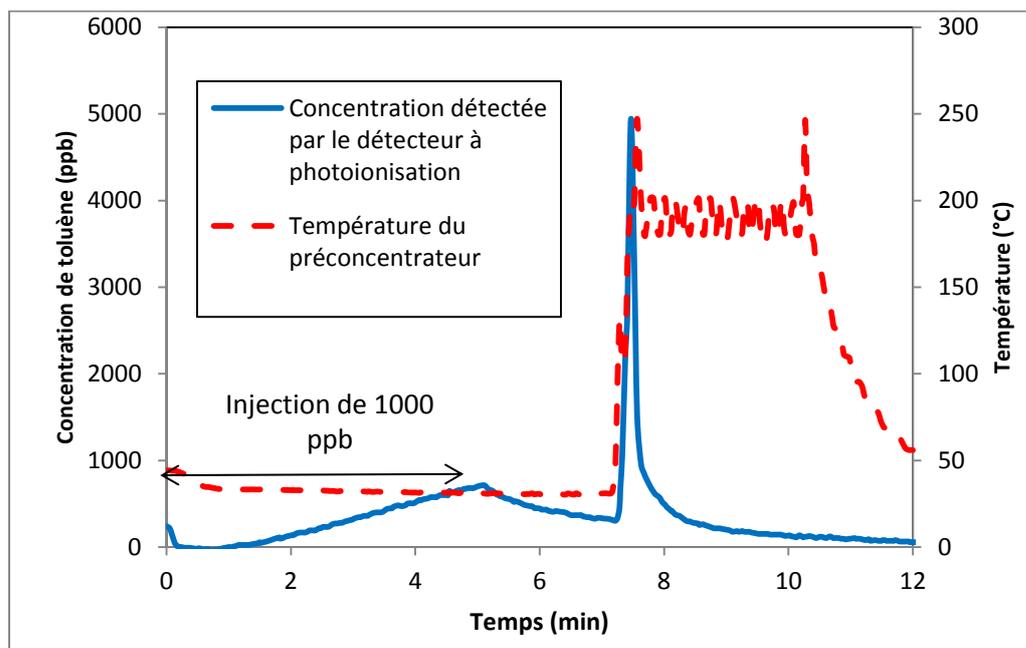
**Tableau 22 : Facteurs de préconcentration pour des tests avec 1000 ppb pour des températures de désorption de 250°C**

Ces facteurs de préconcentration sont à interpréter avec précaution en raison des incertitudes liées à la génération et liées au système de détection.

Le rendement a permis de se rendre compte que la quasi-totalité de la matière injectée (en théorie) s'est retrouvée détectée par le système. Des incertitudes demeurent sur l'aptitude des gaz à s'adsorber partiellement dans l'ensemble du circuit et/ou sur la présence éventuelle de micro-fuites.

#### V.1.2.7. Préconcentration des différentes vapeurs avec la poudre de Tenax TA

La poudre de Tenax TA, connue pour sa capacité d'adsorption, a été déposée dans un microcomposant à hauteur de 5 mg, puis testée dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées dans le cas du carbone. En thermodésorption la poudre de Tenax TA s'est montrée intéressante pour toutes les vapeurs de COV. La quantité de cette poudre (5 mg au lieu de 1 mg) est en relation avec sa surface spécifique de 20 m<sup>2</sup>/g comparée à celle de la poudre de carbone de 100 m<sup>2</sup>/g. Ce test avec la poudre de Tenax TA [Figure 182] confirme les résultats obtenus en thermodésorption (chapitre 2), à savoir une température de désorption moins élevée (180°C) que celle du carbone (200°C). Par ailleurs, de nombreuses expériences avec le Tenax ont été réalisées avec des composants sans couche de nitrure entre la résistance de platine et le support en silicium. Ces dispositifs présentent des perturbations au niveau du chauffage comme cela a pu être constaté au cours du chapitre 3. Le dépôt de nitrure de silicium a permis de stabiliser le chauffage par la suite en constituant une barrière entre la résistance et le support en silicium (semi-conducteur).



**Figure 182 : Pic de désorption après 5 min d'adsorption de Toluène à 1000 ppb pour un composant IMT3 neutre rempli de 5 mg de poudre de Tenax TA**

Toutefois, le facteur de préconcentration obtenu avec la poudre de Tenax TA est plus faible que dans le cas du carbone (FP = 5 contre FP = 34), obtenu dans les mêmes conditions, à cause du perçage du lit d'adsorbant. Un perçage est observé sur la Figure 182 et peut s'expliquer par la non homogénéité du dépôt de la poudre de Tenax TA une partie du flux gazeux traverse alors le composant sans avoir un contact direct avec l'adsorbant.

Par ailleurs, des problèmes d'étanchéité récurrents liés à la nature de l'adsorbant sont apparus à deux niveaux:

- au niveau de la soudure du capot en verre avec le MEMS en silicium (scellement réalisé à l'aide du chip-bonding),
- au niveau du collage des capillaires car la température de recuit du ciment céramique n'est que de 350°C au lieu de 600°C afin de ne pas dégrader la poudre de Tenax TA.

Suite à ces résultats, nous avons décidé d'utiliser uniquement des préconcentrateurs remplis de nanopoudre de carbone afin de poursuivre l'étude de la préconcentration de COV. Ces préconcentrateurs fonctionnels et optimisés sont utilisés pour des analyses chromatographie (dans les paragraphes suivants).

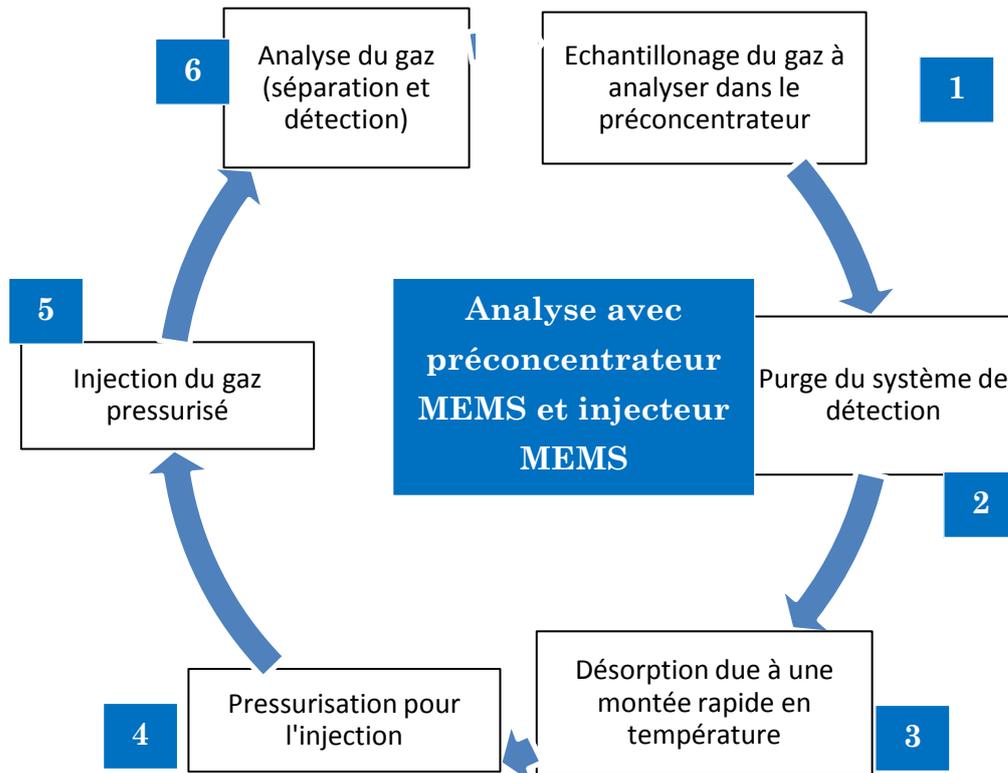
## V.2. Préconcentration de COV pour l'analyse en micro-chromatographie

Cette partie concerne le couplage d'un préconcentrateur MEMS développé au centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne avec un micro-chromatographe conçu par la société SRA Instrument. L'objectif de ce couplage est d'atteindre un facteur d'enrichissement proche de 1000 pour une majorité de composés avec une durée de cycle d'analyse inférieure à 10 min. Cette étude est réalisée dans le cadre du projet « Innoval » qui a pour but de développer l'analyse industrielle au cœur des procédés dans l'industrie en particulier en s'affranchissant des boucles d'échantillonnage souvent pénalisantes pour le contrôle du procédé. Il convient pour cela de disposer de capteurs et d'analyseurs directement implantables sur ces procédés, d'où la recherche de miniaturisation en particulier pour les analyseurs GC. Les gaz cibles à détecter ont été proposés par des industriels de la région Rhône-Alpes impliqués dans ce projet en liaison avec le pôle de compétitivité Axelera, à savoir Arkema, Solvay, Bluestar, ainsi que l'IFPEN. Ces gaz sont représentatifs de certaines de leurs productions industrielles.

### V.2.1. Analyse avec un préconcentrateur couplé à un injecteur MEMS

Nous avons tout d'abord couplé le préconcentrateur au micro-chromatographe comprenant un composant MEMS permettant d'injecter l'échantillon à analyser dans le GC. La quantité de gaz injectée est parfaitement calibrée de façon à pouvoir procéder à des analyses quantitatives. Ainsi, un volume bien défini de gaz à analyser se retrouve dans cet injecteur MEMS, on parle alors de « boucle d'échantillonnage ». Le cycle du procédé d'analyse comprend 6 étapes différentes [Figure 183]. L'utilisation de cet injecteur MEMS s'avère utile dans le cas où la désorption du préconcentrateur ne se fait pas très rapidement. En effet, dans le cas d'une désorption progressive, l'injecteur MEMS permet d'accumuler un certain volume de gaz et de l'envoyer ensuite très rapidement dans la colonne analytique (début de l'analyse chromatographique proprement dite, d'où la nécessité de réaliser une injection rapide).

L'échantillonnage du gaz correspond à la phase d'adsorption du mélange gazeux dans le préconcentrateur. Une purge du système de détection permet de s'assurer qu'il n'y a pas de trace de vapeur dans le système qui pourrait fausser l'analyse. Suite à cette vérification, la désorption du mélange à l'aide d'une montée rapide en température est réalisée. Cette vapeur libérée est pressurisée avant d'être injectée dans le système d'analyse.



**Figure 183 : Cycle du procédé d'analyse en chromatographie avec préconcentrateur MEMS et un injecteur MEMS**

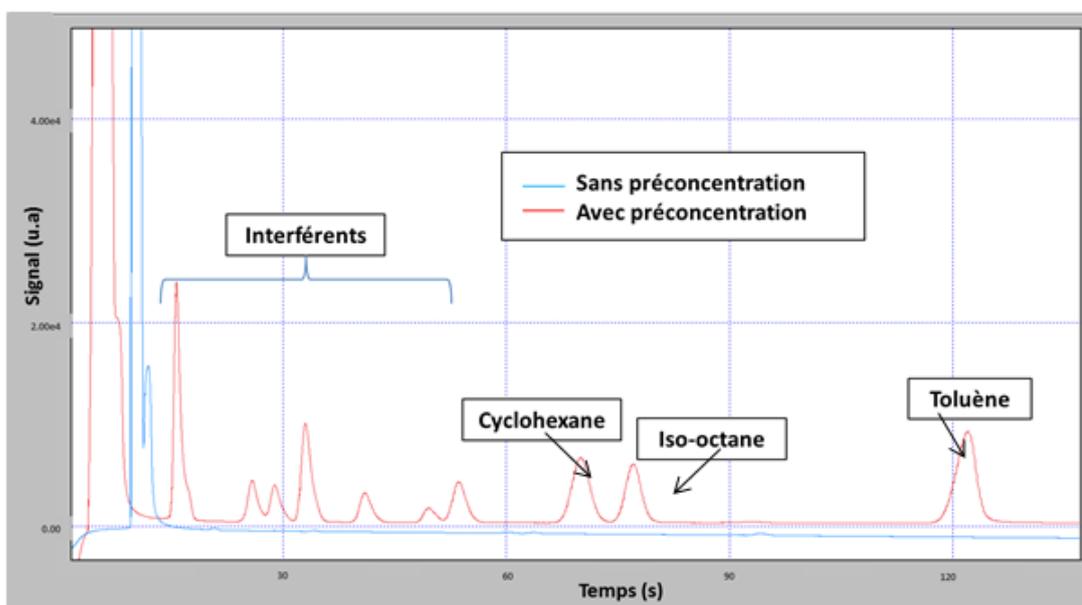
Les différents composés constituant l'échantillon injecté sont séparés dans la micro-colonne avant d'être détectés séparément par le détecteur non sélectif [Caude, 1996].

#### V.2.1.1. Analyse préliminaire d'un mélange

Afin de vérifier rapidement, si notre procédé de préconcentration est fonctionnel, il était intéressant de comparer une analyse avec préconcentrateur et sans préconcentrateur d'un mélange de gaz mis à notre disposition par la société SRA Instrument. Ce mélange est composé de cyclohexane, d'iso-octane, de toluène et de quelques interférents correspondants à des traces de gaz

naturel, avec une concentration de l'ordre de 100 ppb pour chaque composé du mélange.

Nous pouvons observer que l'analyse réalisée avec un préconcentrateur IMT3 rempli de 1 mg de carbone permet d'obtenir des pics identifiables (courbe rouge) alors que l'analyse réalisée sans microcomposant ne permet pas d'avoir ces informations (courbe bleue) [Figure 184]. Ainsi, nous pouvons conclure que l'étape de préconcentration permet bien d'améliorer la sensibilité du procédé de chromatographie.

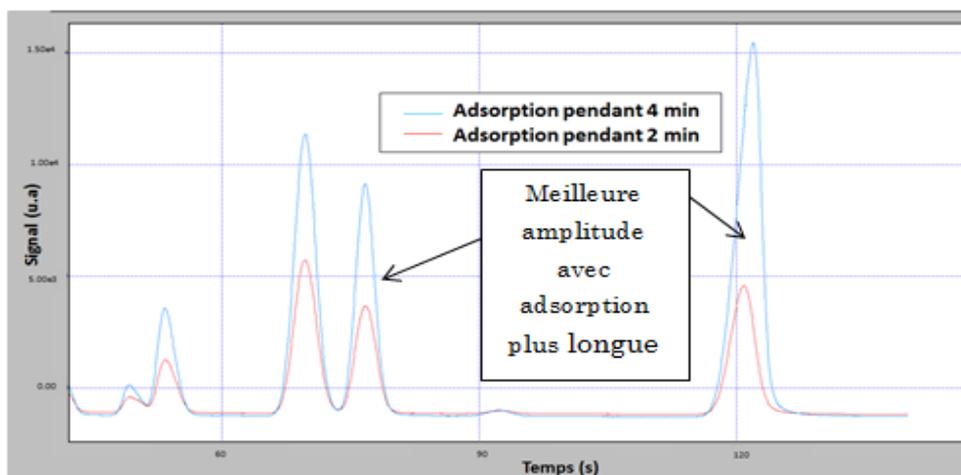


**Figure 184 : Chromatogrammes montrant l'efficacité de la préconcentration pour un mélange de gaz donné pour une analyse préliminaire avec un composé IMT3 rempli de 1 mg de carbone**

#### V.2.1.2. Influence de la durée d'adsorption

Des analyses pour des durées d'adsorption différentes ont été effectuées.

Des analyses avec des durées d'adsorption de 2 et 4 min nous ont permis d'observer l'influence de ce paramètre sur les amplitudes des chromatogrammes [Figure 185].



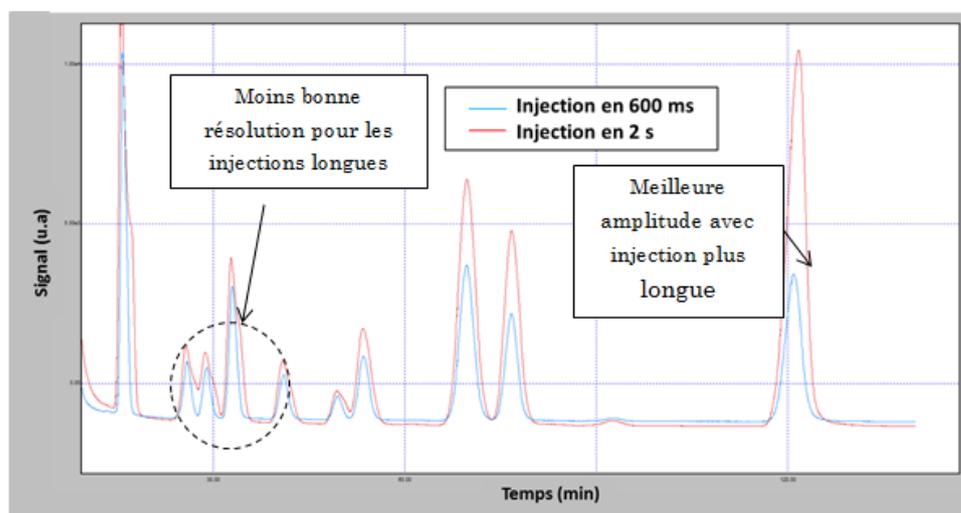
**Figure 185 : Chromatogrammes montrant l'influence de la durée d'adsorption avec un composé IMT3 rempli de 1 mg de carbone**

Nous avons pu montrer que la quantité de gaz analysée par le micro-GC est proportionnelle à la durée pendant laquelle le préconcentrateur a été exposé. La durée d'injection est la même pour les deux essais.

#### V.2.1.3. Influence de la durée d'injection

L'influence de la durée d'injection (injecteur MEMS) sur l'allure des chromatogrammes a également été étudiée. Des durées de 600 ms et de 2s ont été choisies afin d'illustrer l'influence de ce paramètres [Figure 186].

Ces durées d'injection ont été étudiées en fixant tous les autres paramètres (pression, température, durées d'adsorption).



**Figure 186 : Influence de la durée d'injection avec l'injecteur MEMS avec un composé IMT3 rempli de 1 mg de carbone**

Nous pouvons observer à l'aide de ces chromatogrammes que l'injection pendant 2s a permis d'obtenir les pics les plus importants. Ainsi, nous pouvons conclure que 600 ms ne suffisent pas à introduire la totalité du volume contenu dans le préconcentrateur. Cependant, la résolution est de moins bonne qualité pour les composés très volatils. Un compromis devra donc être trouvé pour que la durée d'injection n'altère pas trop la résolution des pics.

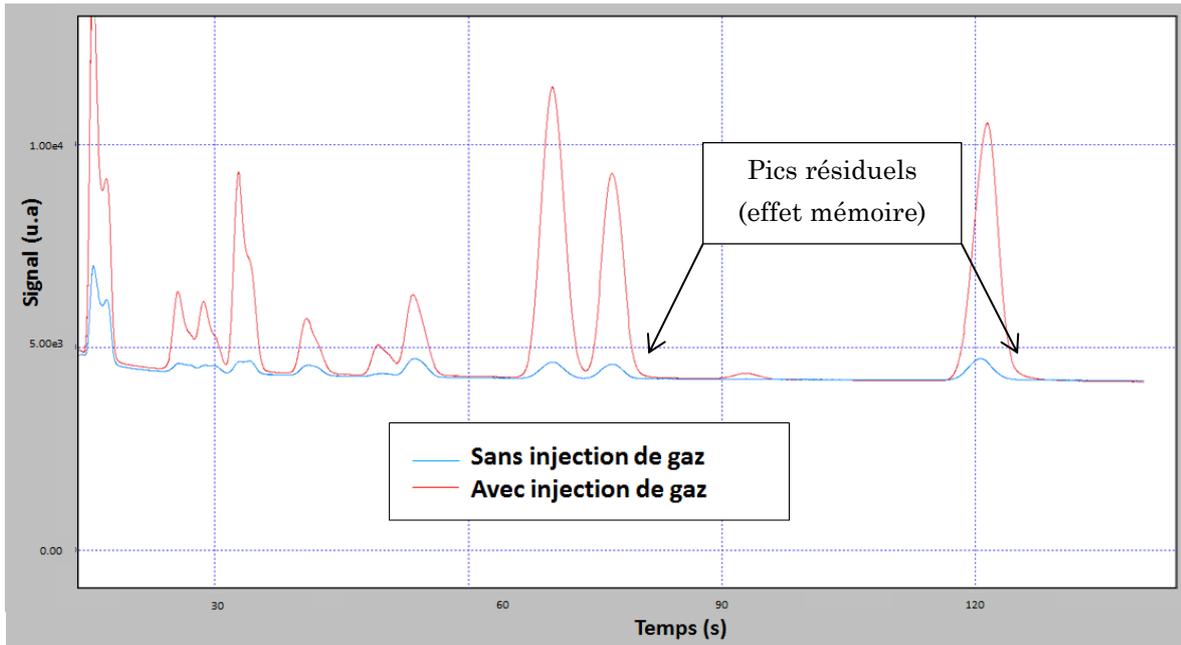
#### V.2.1.4. Effet mémoire

Dans le cas idéal, le préconcentrateur ne doit pas présenter de trace de gaz polluant après un cycle de désorption, afin de pouvoir enchaîner les manipulations pour différentes analyses. Suite à une expérience au cours de laquelle nous avons réalisé un cycle d'analyse avec injection de gaz, nous avons ensuite effectué une seconde expérience sans polluant afin de visualiser s'il y avait un effet mémoire. Cet effet a pu être constaté à hauteur de 20% pour une désorption à 200°C. Il y a donc des « résidus » de l'essai précédent qui sont désorbés lors du chauffage suivant. Cet effet est bien évidemment néfaste à la précision de l'analyse et fausse les résultats.

La non réversibilité totale peut être due :

- à la poudre de carbone qui nécessite une température de désorption supérieure à 200°C
- au procédé consistant à chauffer, puis à balayer le préconcentrateur (désorption en régime statique) qui entraîne de la ré-adsorption du mélange gazeux sur l'adsorbant,
- ou encore à la quantité adsorbée qui est trop importante et a tendance à saturer le matériau adsorbant qui peine à restituer la totalité lors d'une seule montée en température.

Les chromatogrammes montrent cet effet mémoire sur deux analyses successives avec et sans injection de polluants [Figure 187].



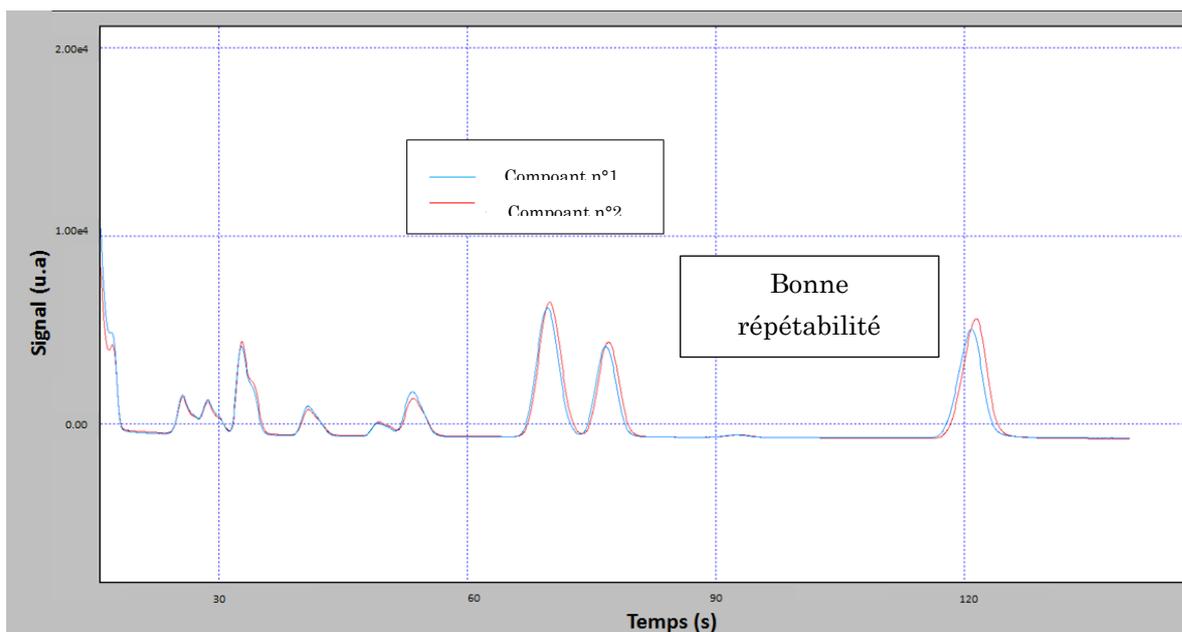
**Figure 187 : Chromatogrammes permettant d'observer l'effet mémoire issu d'une analyse ayant lieu sans injection de gaz faisant suite à une analyse avec injection de gaz à détecter.**

Les chromatogrammes ont été obtenus pour des durées de chauffage de 25 s. Tout comme nous l'avons déjà démontré à l'aide de la Figure 173, une température de désorption de 200°C ne suffit pas pour désorber complètement tous les COV et une quantité de gaz s'accumule à la surface de la nanopoudre de carbone. Une température de 250°C permettra de réduire cet effet.

#### V.2.1.5. Reproductibilité des cycles de préconcentration

Nous avons travaillé sur toutes les hypothèses évoquées précédemment et obtenu les conditions optimales pour le bon déroulement du procédé de préconcentration dans cette configuration.

Pour tester la reproductibilité des analyses, nous avons réalisé des tests en se plaçant dans les conditions optimisées précédemment à l'exception de la température. La désorption a été réalisée à 250°C au lieu de 200°C pour éviter les phénomènes d'effet mémoire. Enfin, nous avons choisi d'injecter les gaz dans le préconcentrateur pendant un temps plus court afin d'éviter la saturation de l'adsorbant. La Figure 188 permet d'observer la bonne reproductibilité de deux analyses réalisées avec différents composants.



**Figure 188 : Chromatogramme présentant deux analyses avec deux préconcentrateurs MEMS IMT3 montrant la répétabilité du procédé**

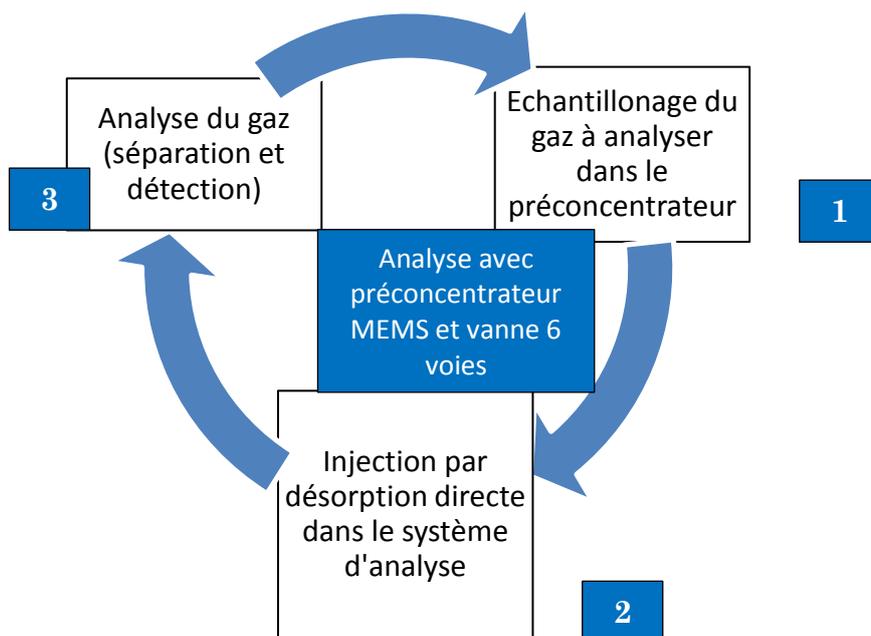
## V.2.2. Analyse avec préconcentrateur couplé à une vanne 6 voies

L'objectif de l'utilisation de la vanne 6 voies est de réaliser une analyse en chromatographie sans l'utilisation d'un injecteur MEMS qui, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, occasionne des difficultés et nécessite certains ajustements (durée de pressurisation, volume) afin d'optimiser l'injection

La plupart des analyses en chromatographie sont réalisées en utilisant une vanne 6 voies automatisée qui permet le remplacement de la boucle d'échantillonnage facilement (cette vanne est parfois thermostatée en particulier dans le cas de la chromatographie liquide).

L'utilisation de cette vanne en régime dynamique, présentée dans le chapitre 4, nécessite alors une désorption extrêmement rapide. En effet, dans ce cas, la désorption et l'injection sont faites en une seule et même étape car le préconcentrateur sert également de boucle d'injection.

Le cycle permettant l'analyse est beaucoup plus simple et présente seulement 3 étapes [Figure 189].



**Figure 189 : Cycle d'analyse en chromatographie avec le préconcentrateur MEMS et une vanne 6 voies**

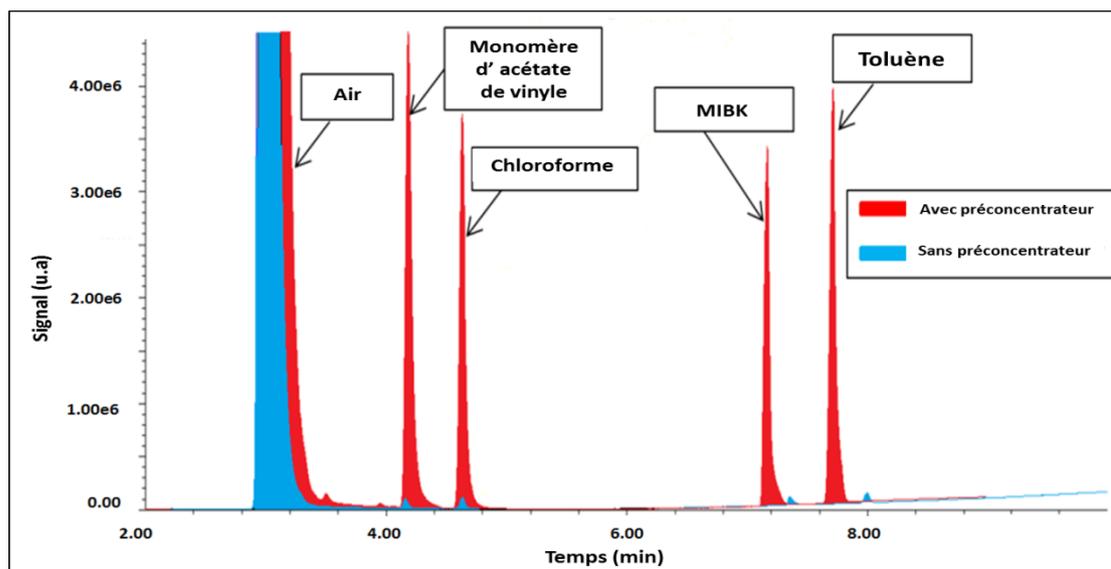
#### V.2.2.1. Résultats de préconcentration pour 10 ppm de mélange

A l'aide de cette vanne 6 voies, nous avons effectué des analyses du mélange de COV (acétate de vinyle, chloroforme, méthyl-isobutyl-cétone et toluène) étudiés précédemment sur notre banc au laboratoire [Figure 190]. Ce mélange a pu être analysé à l'aide du système de génération de vapeur de la société SRA Instrument. Les paramètres utilisés pour une préconcentration optimale sont :

- une durée d'adsorption de 4 min pour réaliser une analyse rapide,
- une montée en température de 40°C/s jusqu'à 250°C pour permettre l'injection quasi instantanée du mélange de gaz désorbé afin d'obtenir l'amplitude la plus importante pour le pic de préconcentration.

Nous avons utilisé de fortes concentrations (10 ppm) par comparaison aux précédents essais afin de se positionner dans les conditions les plus favorables pour valider l'utilisation de cette vanne 6 voies avec le préconcentrateur

Une colonne de type OV-1 (présentée au chapitre 4) de 12 m de long a été utilisée pour cette analyse afin de favoriser la séparation des vapeurs.



**Figure 190 : Analyse du mélange de COV de concentration de l'ordre de 10 ppm par chromatographie après préconcentration avec un composant IMT3 rempli de 1 mg de poudre de carbone**

Les facteurs d'enrichissement obtenus dans cette configuration sont très intéressants [Tableau 23]. Ils montrent que l'on peut amplifier le signal issu de l'analyse d'un facteur 600 avec une méthode simple sans modification majeure du module de micro-GC, pour un volume d'échantillonnage de 120 ml et un débit de 30 ml/min.

Gaz cible	Concentration (ppm)	Facteur d'enrichissement
Toluène	9,25	500
Acétate de vinyle	9,75	600
Chloroforme	11,5	450
Méthyl-isobutyl-cétone	8,75	400

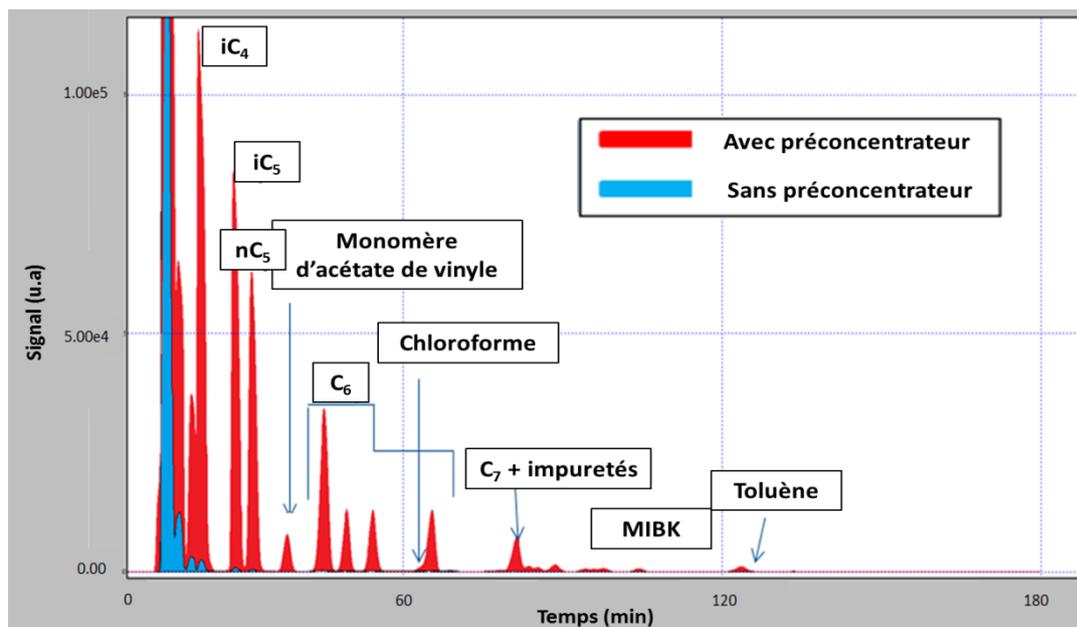
**Tableau 23 : Facteurs d'enrichissement avec vanne 6 voies pour une analyse de vapeur COV avec des concentrations de l'ordre de 10 ppm pour une durée d'adsorption de 4 min**

Comme nous l'avons observé pour les tests de faisabilité au laboratoire, les meilleures performances sont obtenues pour l'acétate de vinyle et les moins bonnes, pour la méthyl-isobutyl-cétone.

#### V.2.2.2. Résultats de préconcentration pour 30 ppb de mélange avec la présence d'interférents

Nous avons poussé le challenge un peu plus loin afin d'avoir une estimation de nos performances dans des conditions les plus proches possibles de celles

obtenues sur un site industriel. Nous avons alors tenté d'analyser un même mélange de COV avec des concentrations beaucoup plus faibles, de l'ordre de 40 ppb et ceci en présence d'interférents représentatifs des hydrocarbures compris dans le gaz naturel. La colonne utilisée dans ce cas correspond au modèle standard utilisé pour les analyses de vapeur de type COV, à savoir une OV1 de 6 m de long. Une fois ces paramètres fixés, nous avons réalisé cette analyse avec ce mélange complexe de COV et un volume de d'échantillonnage de 150 ml avec un débit de 30 ml/min appliqué pendant 5 min.



**Figure 191 : Analyse du mélange de COV de concentration de l'ordre de 40 ppb par chromatographie après préconcentration**

L'utilisation du préconcentrateur IMT3 permet d'analyser ce mélange complexe [Figure 191].

Ce procédé améliore considérablement la limite de détection du système de chromatographie avec des facteurs d'enrichissement importants pour de très faibles concentrations [Tableau 24].

Gaz cible	Concentration (ppb)	Facteur d'enrichissement
Toluène	37	200
Acétate de vinyle	39	800
Chloroforme	46	600
Méthyl-isobutyl-cétone	35	200

**Tableau 24 : Facteurs de d'enrichissement avec vanne 6 voies pour une analyse de vapeur COV avec des concentrations de l'ordre 40 ppb**

Bien que les concentrations analysées soient du même ordre, les facteurs d'enrichissement sont assez divergents. Il semblerait que la préconcentration des composés moins volatils (toluène et MIBK) soit affectée par la présence des interférents. L'augmentation du volume d'échantillonnage a ainsi permis d'augmenter les valeurs de leur facteur d'enrichissement. Par contre, la préconcentration des vapeurs d'acétate de vinyle et de chloroforme n'est pas perturbée par ce gaz naturel.

### V.2.2.3. Etude de l'effet mémoire avec chauffage à 250°C

Nous avons reporté précédemment que pour un chauffage à 200°C, 20% environ d'effet mémoire était observé. Afin de s'affranchir de cet effet (ou de le diminuer de manière significative), nous avons réalisé une suite d'expérimentations en augmentant la température de désorption à 250°C. Nous avons constaté que l'on pouvait plus facilement désorber des composés très volatils (comme l'acétate de vinyle et le chloroforme) que des composés moins volatils (tels que la MIBK et le toluène) [Tableau 25]. Il faudrait soit chauffer à des températures plus élevées pour supprimer cet effet mémoire complètement ou soit allonger le palier en fin de rampe.

	Acétate de vinyle	Chloroforme	MIBK	Toluène
Effet mémoire	0,5%	0,5%	8,2%	6,2%

**Tableau 25 : Effet mémoire des COV désorbés à 250°C et analysé en chromatographie**

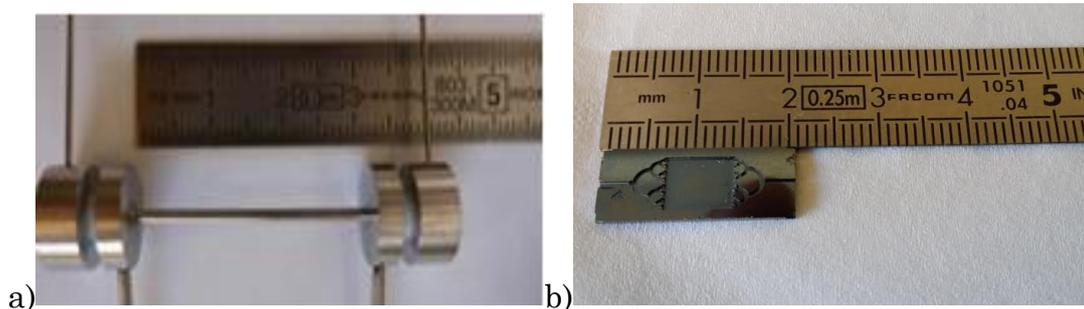
Si on laisse le préconcentrateur sous balayage d'air vecteur et à une température de 250°C pendant 5 min avant d'enchaîner une analyse, on peut effectivement supprimer totalement cet effet. Il dépend donc de la durée et de la valeur de la température du palier.

## V.2.3. Comparaison entre le préconcentrateur MEMS et un préconcentrateur récemment développé

### V.2.3.1. Préconcentrateur développé par la société SRA

Les performances du préconcentrateur MEMS ont été comparées à un préconcentrateur récemment développé par la société SRA Instrument, appelé « Smart TD » (thermodésorbeur). Ce dernier préconcentrateur est plus

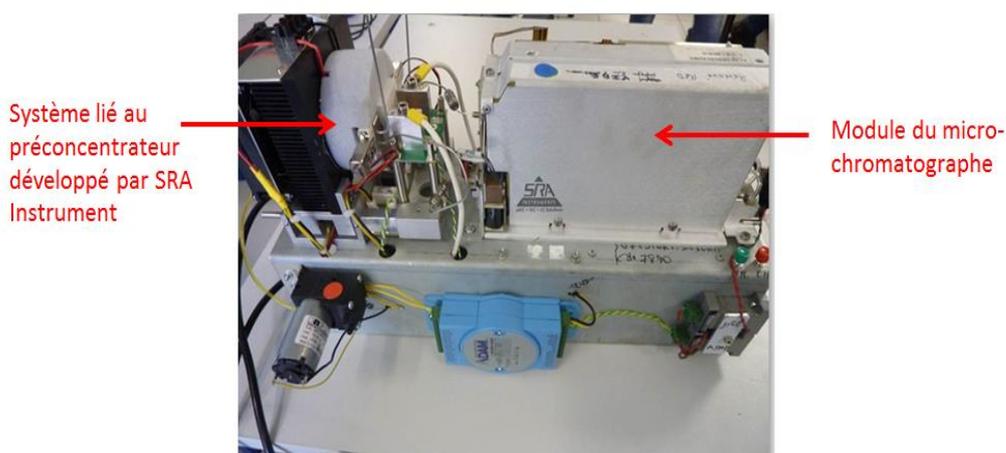
conventionnel [Cozic, 2004] que celui que nous avons développé, c'est-à-dire qu'il correspond à un tube en métal contenant un adsorbant [Figure 192].



**Figure 192 : Comparaison des structures et des dimensions des préconcentrateurs : a) tube utilisé par la société SRA Instrument b) MEMS**

Ce préconcentrateur fonctionne avec un système d'asservissement qui peut être connecté au module du micro-chromatographe [Figure 193]. Le chauffage est obtenu directement par effet Joule en appliquant une tension aux extrémités du tube. Un refroidissement du piège peut également être effectué par effet Peltier (à l'aide d'une platine motorisée permettant le contact entre le tube et le dispositif Peltier).

L'objectif est de pouvoir enchaîner des cycles d'adsorption/désorption rapidement mais aussi de pouvoir réaliser les adsorptions à une température inférieure à la température ambiante pour augmenter l'efficacité du piégeage. Toutefois dans notre cas, nous avons réalisé des adsorptions à la température ambiante.



**Figure 193 : Préconcentrateur développé par SRA Instrument connecté au module de micro-chromatographe**

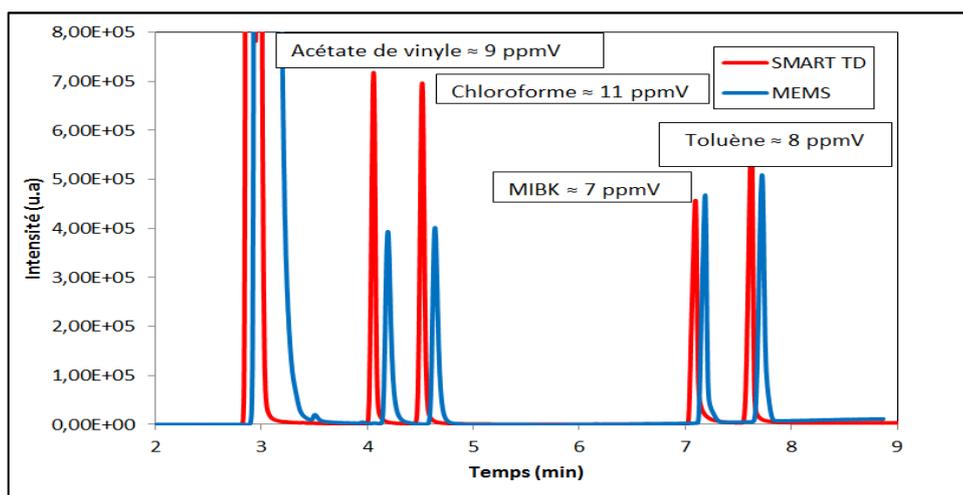
### V.2.3.2. Conditions expérimentales

Les composés analysés correspondent aux quatre vapeurs cibles (acétate de vinyle, chloroforme, MIBK et toluène) présentes avec des concentrations de l'ordre de 10 ppm. Le volume prélevé est de 120 ml de mélange pour les deux préconcentrateurs. Le préconcentrateur conventionnel « Smart TD » est rempli de 20 mg de poudre de Tenax TA tandis que le préconcentrateur MEMS est rempli avec 1,5 mg de nanopoudre de carbone. Cette différence majeure pourrait permettre néanmoins de dégager des tendances. Enfin les préconcentrateurs diffèrent également par leur vitesse de montée en température. Le smart TD permet une désorption à 250°C avec une rampe très rapide de 70°C/s car il peut supporter une très forte puissance de chauffage (plusieurs dizaines de watts), tandis que le préconcentrateur MEMS ne peut monter à cette température qu'avec une rampe de 40°C/s.

En raison de toutes ces différences, il est délicat de comparer ces deux systèmes. Les comparaisons présentées ci-après sont plus qualitative que quantitative.

### V.2.3.3. Résultats de la comparaison

D'après les chromatogrammes obtenus, le « Smart TD » et le préconcentrateur MEMS présentent des résultats comparables. Le préconcentrateur conventionnel montre de meilleurs résultats excepté pour la vapeur MIBK [Figure 194].



**Figure 194 : Comparaison entre chromatogramme obtenu avec le préconcentrateur Smart TD et le préconcentrateur MEMS**

Le premier pic des chromatogrammes permet d'attester de la présence de l'air dans le système d'analyse. Dans ce cas, un pic plus important est observé pour l'analyse réalisée avec le préconcentrateur MEMS, ce qui traduit une étanchéité de faible qualité. En effet, des microfuites ont été détectées pour ce composant. Ces dernières sont sources de dilution des vapeurs présentes dans le préconcentrateur. Par ailleurs des problèmes de robustesse de la résistance de chauffage rencontrés lors de cette campagne de tests ne nous ont pas permis de répéter ces mesures.

Ainsi le « Smart TD » a montré de meilleures performances en termes de facteur d'enrichissement. Cependant il faut noter que ce préconcentrateur ne présente pas les mêmes performances pour les différents gaz.

Le smart TD, contrairement au MEMS, présente de moins bons résultats pour les vapeurs moins volatiles (MIBK et toluène. Ceci peut s'expliquer par une meilleure homogénéité de la température dans le cas du MEMS

La comparaison entre les deux chromatogrammes permet de calculer les rapports des pics pour chacun des composés chimiques.

Gaz cibles	Acétate de vinyle	Chloroforme	MIBK	Toluène
Rapport des surfaces	1,50	1,45	0,97	1,10

**Tableau 26 : Rapport des surfaces des pics entre l'analyse avec le Smart TD et le préconcentrateur MEMS**

L'effet mémoire observé sur ces analyses a également fait l'objet d'une attention particulière et ce phénomène s'est avéré plus important avec le Tenax TA, pour des gaz très volatils. Par contre, cet effet mémoire s'est avéré moins important pour les composés moins volatils et pour une température de désorption de 250°C [Tableau 27]. Cet effet mémoire est principalement dû à la nature des matériaux adsorbant.

Gaz cibles	Acétate de vinyle	Chloroforme	MIBK	Toluène
<b>MEMS (nanopoudre de carbone)</b>	0,5%	0,5%	8,2%	6,2%
<b>Smart TD (poudre de Tenax TA)</b>	1,1%	2,3%	5,8%	3,1%

**Tableau 27 : Comparaison des effets « mémoire » selon les adsorbants utilisés**

Les résultats obtenus sont tout de même encourageants. Dans la mesure où la taille du composant en silicium est faible (bon conducteur thermique), la possibilité de monter rapidement en température laisse penser que de meilleurs résultats peuvent être obtenus. Il faudrait une résistance du chauffage plus faible et donc une tension de chauffage plus importante. De plus l'intégration du MEMS en sein du micro-chromatographe peut encore être améliorée.

### V.3. Préconcentration d'explosifs

Comme précédemment noté, la détection de trace de 2,4-dinitrotoluène est une application très représentative pour la détection d'explosifs de la famille des composés nitro-aromatiques. De plus, ce composé est présent à hauteur de 35% dans la vapeur de 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) qui correspond à l'explosif le plus connu. Etant donné que cette impureté est plus volatile que le TNT, elle est souvent utilisée comme un moyen de détecter l'explosif à l'aide de la vapeur émise.

Le premier problème lié à l'étude de la préconcentration du 2,4-DNT est lié aux très faibles concentrations pouvant être générées [Serrano, 2013]. Effectivement, la pression de vapeur saturante de ce composé chimique est 10 000 fois inférieure à celle du toluène ( $5,33 \cdot 10^{-2}$  Pa contre  $2,90 \cdot 10^3$  Pa à 25°C), la concentration générée ne peut dépasser 400 ppb car au-delà il y a condensation du dinitrotoluène [Ewing, 2013]. Nous avons donc décidé de réaliser nos tests de préconcentration avec des vapeurs de l'ordre 200 ppb  $\pm$  20 ppb afin de s'éloigner des conditions limites.

### V.3.1. Préconcentration d'explosifs avec une poudre Carbopack™ B

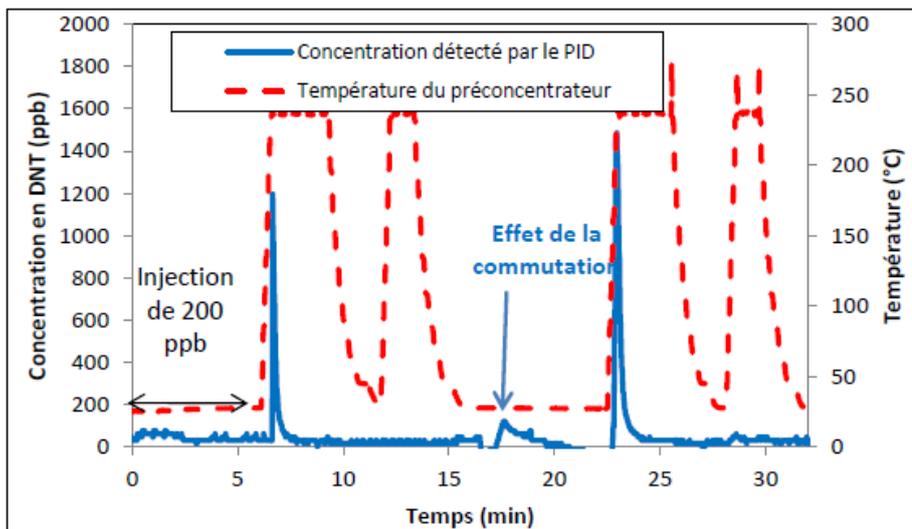
La poudre de Carbopack™ B est, comme nous l'avons présenté lors de l'état de l'art (chapitre 1) [Serrano, 2013] et lors de la caractérisation des adsorbants (chapitre 2), réputée pour son efficacité vis-à-vis de l'adsorption de composés à faible pression de vapeur saturante. Le choix du matériau adsorbant est très important pour les performances de la préconcentration [Martin, 2007]

Des préconcentrateurs IMT3 et IMT4 ont été remplis avec cette poudre afin de déterminer la meilleure solution pour cette application.

#### V.3.1.1. Préconcentration à l'aide de la poudre de Carbopack™ B dans un IMT3

Rappelons que le design des préconcentrateurs IMT3 correspond à des microcomposants constitués de micro-canaux munis de capillaires positionnés parallèlement à la surface du MEMS.

Un test de préconcentration a été effectué avec une concentration initiale de 200 ppb de 2,4-DNT injectée pendant 5 min et une température de désorption de 250°C appliquée pendant 3 min [Figure 195]. Une deuxième montée en température a été appliquée sous balayage d'air afin de s'assurer de la purge complète du composant avant un nouveau cycle de préconcentration.



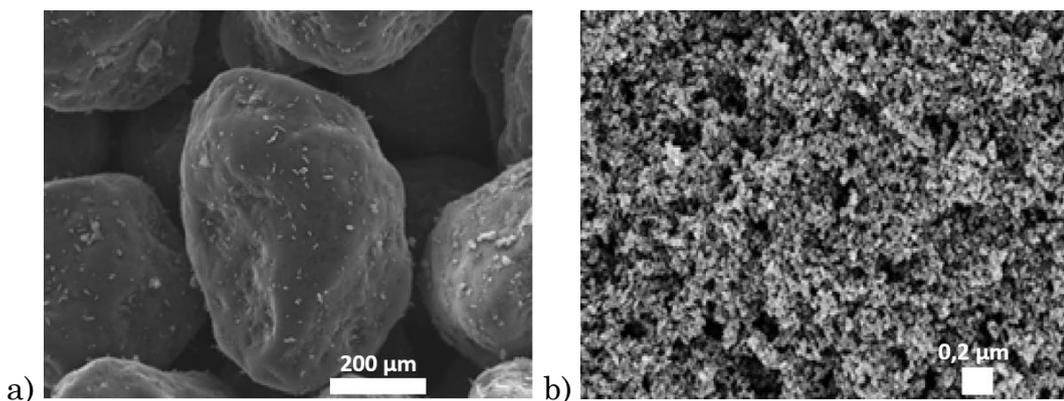
**Figure 195 : Pics de désorption (détectés à l'aide d'un PID) à 250°C et 3L/h après 5 min d'adsorption de 200 ppb de DNT à 10L/h pour un composant IMT3 neutre rempli avec 1 mg de poudre de Carbopack™ B**

Nous pouvons constater sur la courbe qu'il n'y a pas de désorption lors du deuxième chauffage, et par conséquent toute la vapeur du 2,4-DNT a été désorbée. Ainsi, la montée en température à 250°C avec un palier de 3 min suffit à désorber toute la vapeur de DNT.

Les pics obtenus avec la poudre de Carbopack™ B présentent des amplitudes significatives. Le facteur de préconcentration obtenu à l'aide de ce préconcentrateur pour ce composé explosif est de 6, ce qui est relativement faible comparé à la préconcentration des COV pour les mêmes conditions (FP = 30).

#### V.3.1.2. Préconcentration à l'aide de la poudre de Carbopack™ B broyée dans un IMT3

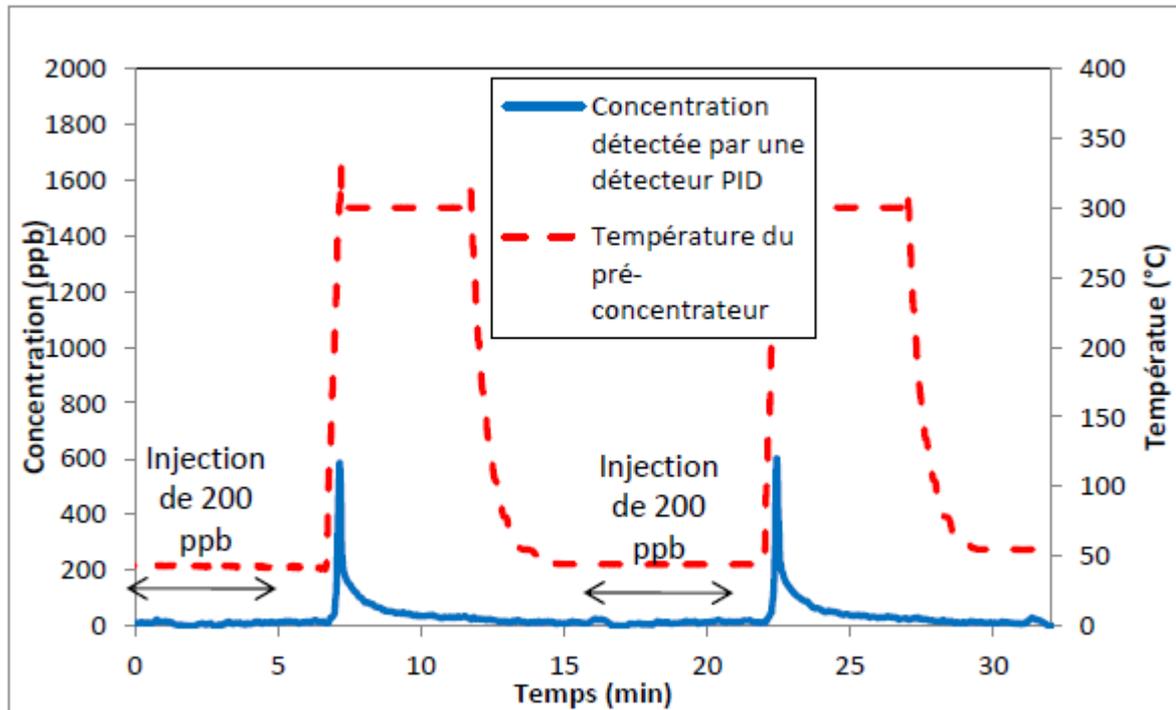
Une deuxième série de tests a été effectuée avec un préconcentrateur présentant du Carbopack™ B broyé afin de réaliser un dépôt par voie fluïdique. L'état de surface du dépôt est clairement différent par rapport à celui obtenu avec une poudre non broyée [Figure 196].



**Figure 196 : Images MEB de a) la poudre de Carbopack™ B, et b) des particules issu du broyage de la poudre de de Carbopack™ B**

Cette différence entre les états de surface va se traduire par un profil de désorption différent [Figure 197].

Le facteur de préconcentration pour ce microcomposant rempli de Carbopack™ B broyé est de 3. Ce facteur est donc divisé par 2 par rapport au composant rempli de Carbopack™ B non broyé.

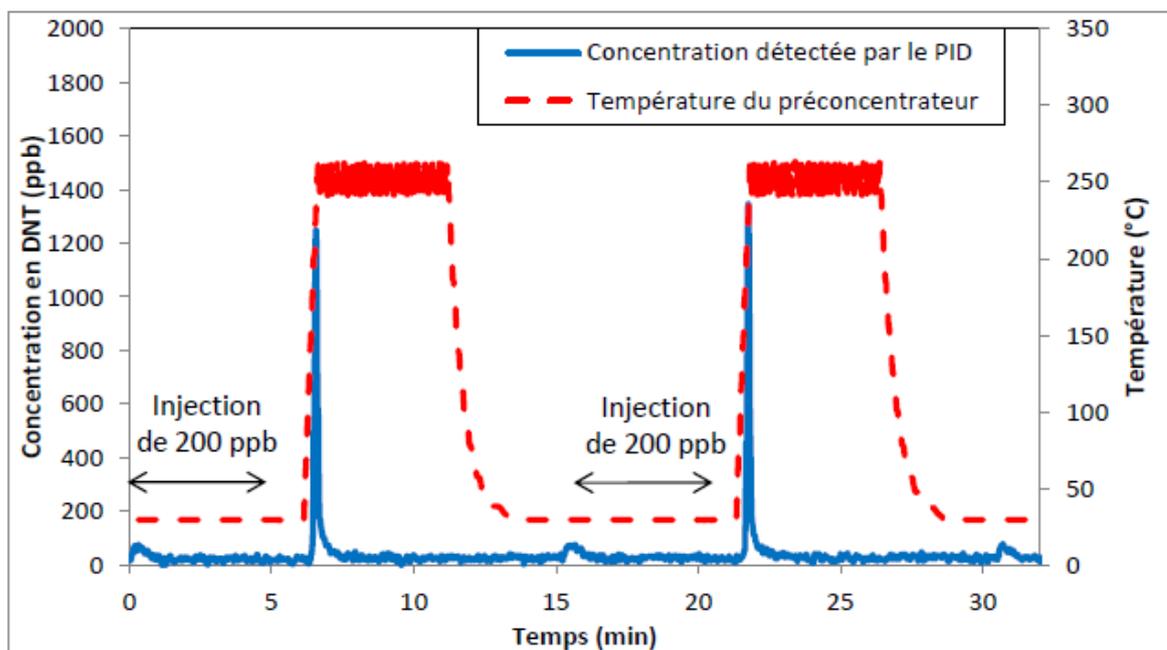


**Figure 197 : Pics de désorption (détectés à l'aide d'un PID) à 250°C et 3L/h après 5 min d'adsorption de 200 ppb de DNT à 10L/h pour un composant IMT3 neutre rempli avec 1 mg de poudre de Carbopack™ B « broyée »**

Nous pouvons observer que le dépôt ainsi formé a du mal à désorber complètement la vapeur de DNT [Camara, 2014]. Les pics de désorption présentent une «trainée» et leurs amplitudes sont en conséquence moins importantes.

#### V.3.1.3. Préconcentration à l'aide de la poudre de Carbopack™ B dans un IMT4

Nous rappelons ici que le design des préconcentrateurs IMT4 correspond à des microcomposants munis de capillaires positionnés perpendiculairement à la surface du MEMS. Les dispositifs IMT4 de type « neutre » testés permettent le dépôt de 1 mg de poudre de Carbopack™ B non broyée avant fermeture par anodic bonding.



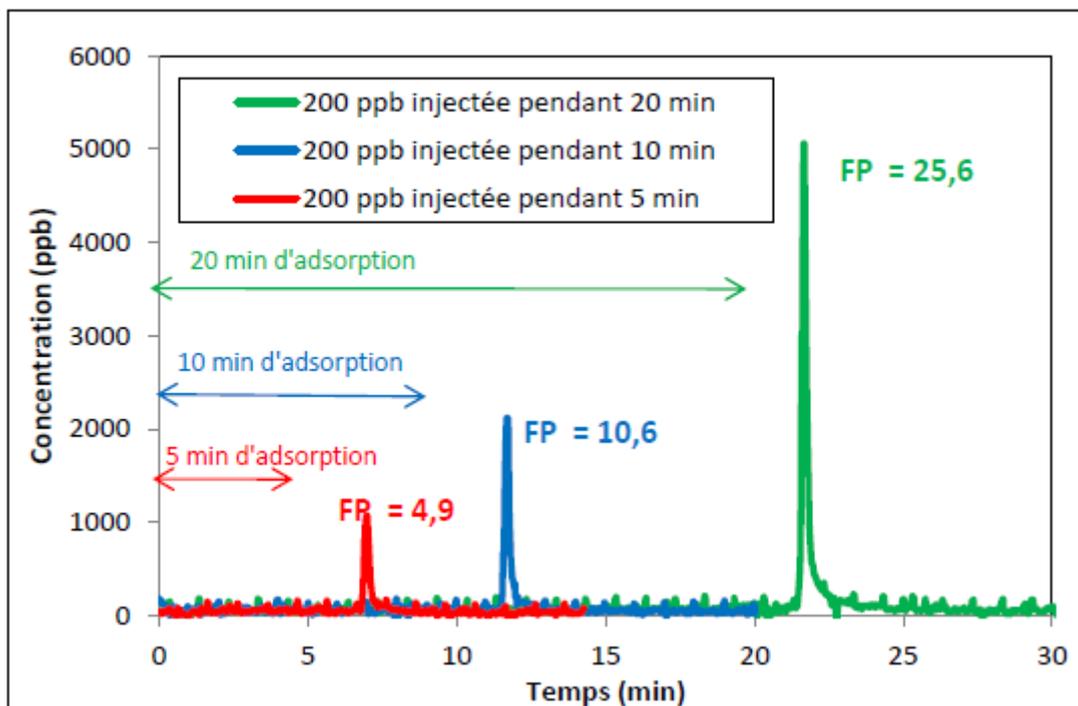
**Figure 198 : Pics de désorption (détectés à l'aide d'un PID) à 250°C et 3L/h après 5 min d'adsorption de 200 ppb de DNT à 10L/h pour un composant IMT4 neutre rempli avec 1 mg de poudre de Carbopack™ B**

Nous pouvons alors constater que le préconcentrateur IMT4 rempli de Carbopack™ B [Figure 198] présente des amplitudes de pics de désorption similaires à celle obtenues précédemment avec les composant IMT3 (FP =6). On peut rappeler ici que le design IMT4 présente un double intérêt : d'une part le degré de miniaturisation plus important et d'autre part la diminution des pertes de charge (chapitre 3).

#### V.3.1.3.i. Influence de la durée d'adsorption

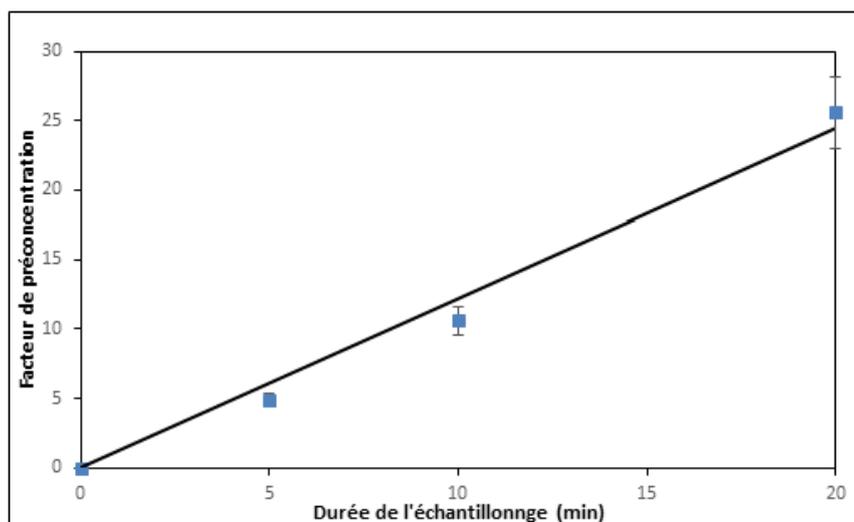
Comme nous l'avons vu avec les composés organiques volatils, une durée d'adsorption importante permet d'améliorer le facteur de préconcentration. Nous avons voulu vérifier cela pour le cas de la préconcentration du 2,4-dinitrotoluène.

Le préconcentrateur rempli de Carbopack™ B non broyé, a été soumis à 200 ppb de DNT à 10L/h pendant 5, 10 et 20 min, puis nous avons réalisé les désorptions après chaque test [Figure 199]. Ces phases de désorption ont été réalisées avec une rampe de 40°C/s, une température de 250°C et un débit de désorption de 3L/h.



**Figure 199 : Pics de désorption après 5, 10 et 20 min d'adsorption de toluène avec une concentration de 200 ppb de DNT et des débits d'adsorption et de désorption de 10L/h pour un composant IMT3 neutre rempli avec 1 mg de poudre de Carbopack™ B**

Des facteurs de préconcentration allant jusqu'à 25,6 ont pu être obtenus pour une durée d'adsorption de 20 min. Tout comme le cas des COV, nous pouvons observer une relation quasi linéaire entre le facteur de préconcentration et la durée d'échantillonnage [Figure 200].



**Figure 200 : Facteurs de préconcentration en fonction de la durée d'échantillonnage de 200 ppb de DNT**

### V.3.2. Préconcentration d'explosifs par le silicium macroporeux

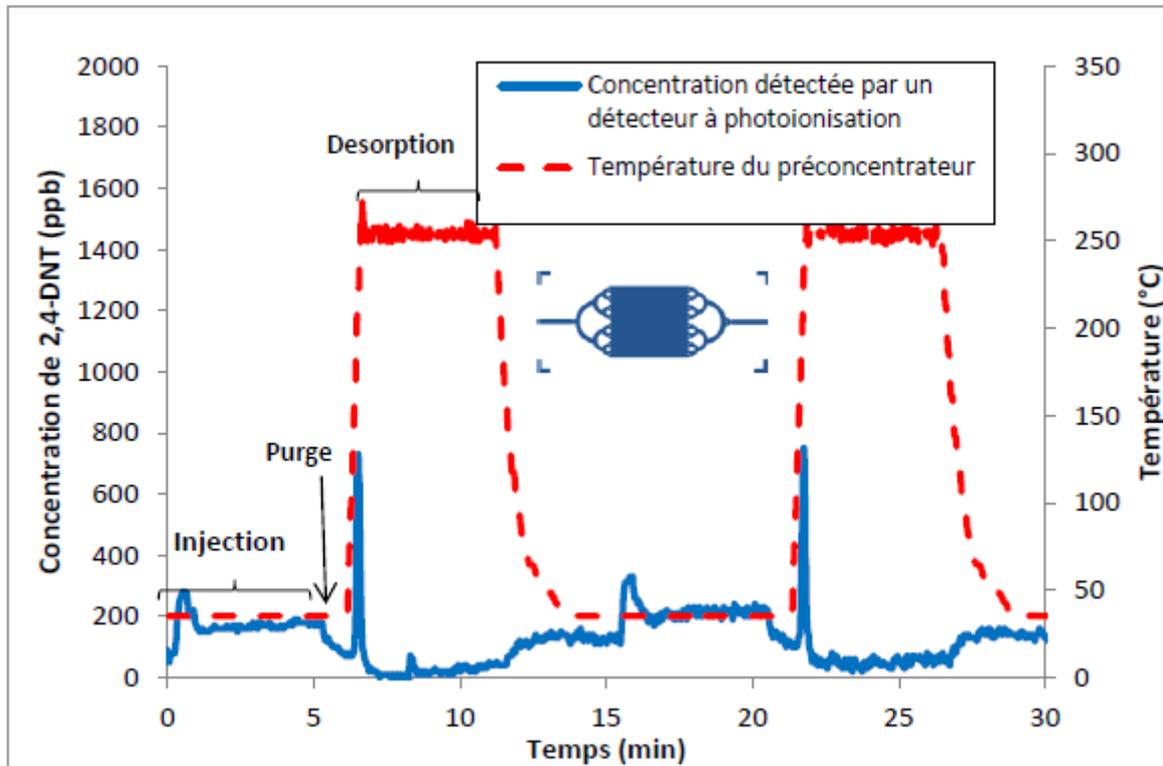
Un des avantages du silicium poreux est lié au fait qu'il présente une capacité d'adsorption non négligeable. En effet, au cours des études macroscopiques réalisées et présentées dans les chapitres 1 et 2, il a été montré que ce matériau dont la surface spécifique varie de 10 à 20 m<sup>2</sup>/g, pouvait être utilisé comme matériau adsorbant pour la préconcentration [Camara, 2010]. De plus le silicium poreux a montré un intérêt par rapport à sa capacité à adsorber des gaz avec des faibles pressions de vapeur saturante tout en permettant une désorption à des températures inférieures à 300°C. Les résultats de thermodésorption (chapitre 2) ont permis d'envisager la préconcentration de vapeurs d'explosifs. Un dispositif en silicium macroporeux sans dépôt d'un autre adsorbant a été développé pour la préconcentration de 2,4-dinitrotoluène.

#### V.3.2.1. Préconcentration avec le silicium macroporeux contenu dans un IMT3

La préconcentration de la vapeur de 2,4-DNT a d'abord été étudiée avec un préconcentrateur IMT3 avec du silicium macroporeux. Rappelons que ce composant présente un design avec une cavité interne dite « neutre », c'est-à-dire sans chicane ou pilier.

Nous pouvons observer que lors de l'injection et pendant toute la phase d'adsorption, une concentration non négligeable de vapeur ressort directement du système de préconcentration et est directement détectée en sortie du système [Figure 201]. Ceci peut éventuellement s'expliquer par le fait que la vapeur n'entre pas en contact avec les parois de silicium macroporeux faisant office de matériau adsorbant.

En effet, on peut considérer que l'écoulement laminaire (démonstré au chapitre 3) et la géométrie du composant « neutre » ne favorisent pas le contact entre la vapeur et le matériau.



**Figure 201 : Pics de désorption (détectés à l'aide d'un PID) à 250°C et 3L/h après 5 min d'adsorption de 200 ppb de DNT à 10L/h pour un composant IMT3 neutre en silicium macroporeux**

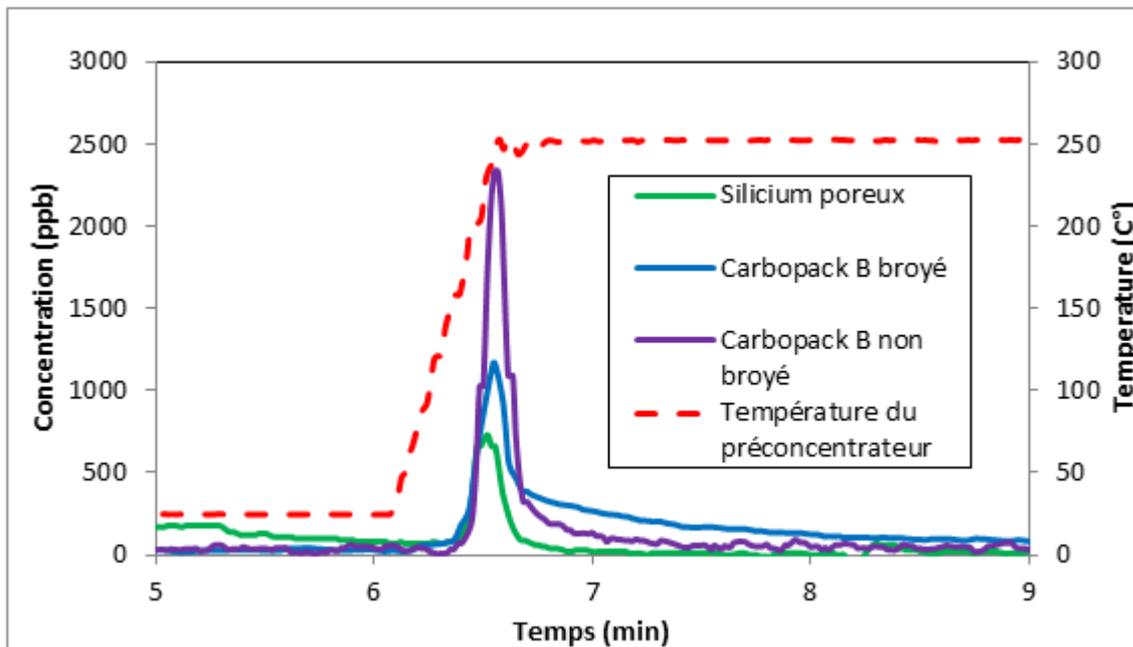
Toutefois, un pic de désorption est observé et ceci démontre qu'une partie de la vapeur a bien été adsorbée dans les pores du silicium avant d'être libérée sous l'effet de la température. Un facteur de préconcentration de 3,8 a pu être calculé en fonction des concentrations relevées.

Les rendements obtenus pour ces préconcentrations s'éloignent clairement du cas idéal. Les concentrations initialement injectées sont loin d'être retenues dans leur totalité.

#### V.3.2.2. Comparaison des désorptions avec les différents matériaux adsorbant dans des IMT3

Il est intéressant de comparer les pics de désorption pour les différents matériaux afin de juger l'efficacité relative de la préconcentration avec ces adsorbants [Camara, 2014]. Les résultats présentés sur la Figure 202 ont été obtenus avec un débit d'adsorption de 20L/h et un débit de désorption de 3L/h. Etant donné la difficulté à préconcentrer la vapeur de DNT, nous avons choisi de doubler le débit d'adsorption (20L/h au lieu de 10L/h précédemment utilisé).

La concentration du DNT est toujours de 200 ppb et la durée d'adsorption est de 5 min.



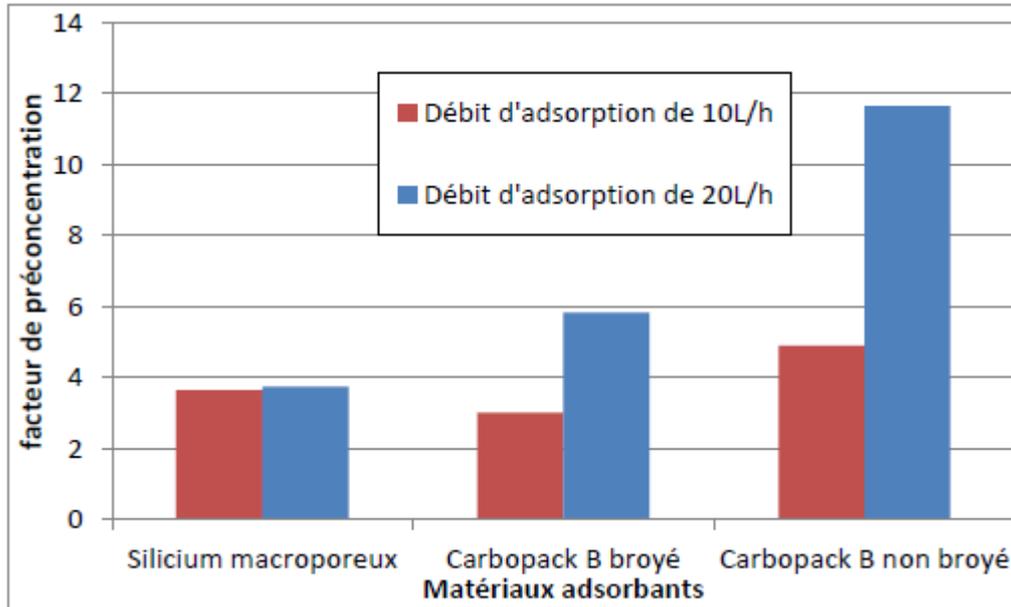
**Figure 202 : Comparaison des pics de désorption (détectés à l'aide d'un PID) à 250°C et 3L/h après 5 min d'adsorption de 200 ppb de 2,4-DNT à 10L/h avec trois composants IMT3 contenant différents adsorbants**

Le pic relatif à la préconcentration avec silicium poreux montre les moins bonnes performances. Comme nous l'avons déjà précisé précédemment ceci peut résulter des conditions d'écoulement dans ce micro-canal de type neutre sans phase adsorbante. (contact gaz/matériau).

Le pic correspondant au Carbopack™ B, qui a été broyé pour la méthode de remplissage par voie fluïdique, montre une amplitude plus élevée que celle obtenue avec le silicium macroporeux. Cependant nous pouvons observer que la « trainée » obtenue pendant le palier limite considérablement les performances de ce composant. Il faudrait alors réaliser une désorption à une température plus élevée, mais nous avons été à limité à 250°C pour des raisons technologiques lors de cette étude. Cette « trainée » peut éventuellement s'expliquer par le fait que les particules sont ici broyées, donc beaucoup plus petites et par conséquent qu'une partie d'entre elles a pu se déposer dans les capillaires lors du dépôt fluïdique. La température de ces capillaires est plus faible que celle de la partie centrale du microcomposant. Par conséquent la désorption au niveau de ces parties est plus difficile à réaliser.

Enfin, le pic réalisé avec du Carbpac<sup>TM</sup> B non broyé, présente la plus forte amplitude et une faible « trainée ».

L'augmentation du débit d'adsorption a cependant permis d'obtenir de meilleurs facteurs de préconcentration sauf pour le silicium macroporeux [Figure 203].



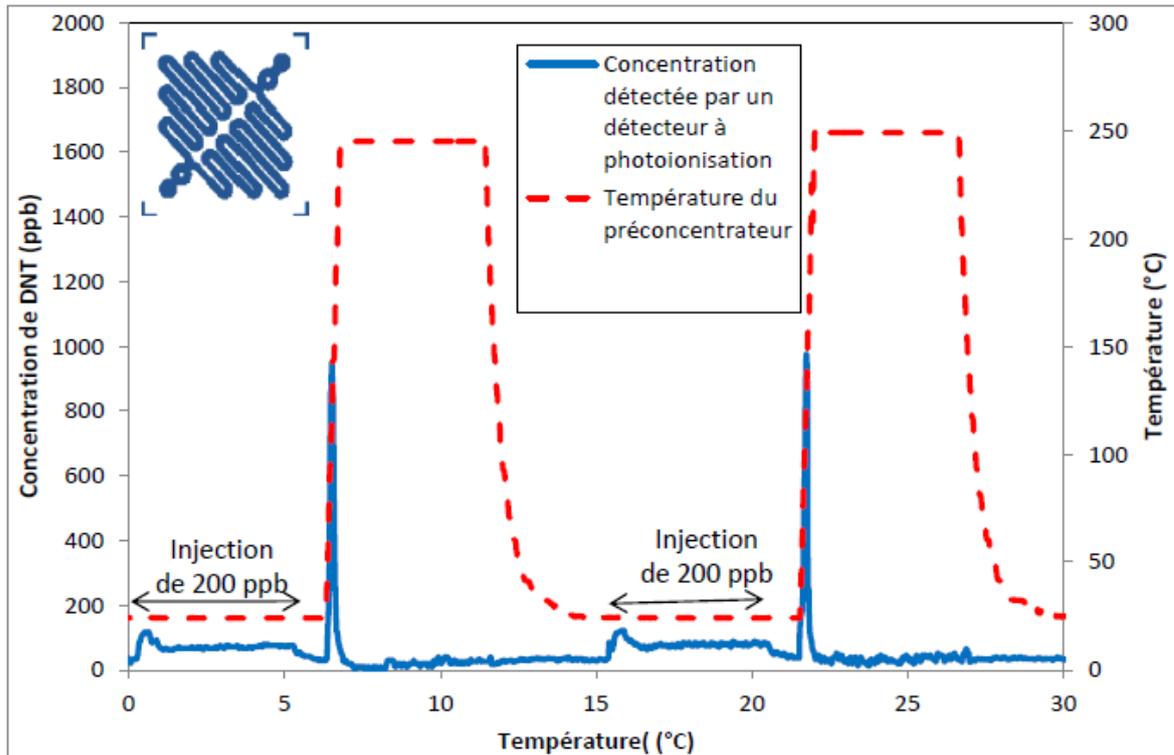
**Figure 203 : Evolution du facteur de préconcentration en fonction du débit d'adsorption pour 200 ppb de 2,4-DNT et pour une désorption à 3L/h avec une température de 250°C pour des composants IMT3 munis de différents adsorbants**

#### V.3.2.3. Préconcentration avec le silicium macroporeux contenu dans un IMT4

##### V.3.2.3.i. Préconcentrateur IMT4 avec canaux de 500 µm

Afin de résoudre un certain nombre de problèmes observés avec les composants IMT3, à savoir un manque de contact entre la vapeur de 2,4-DNT et les parois en silicium macroporeux, différents composants IMT4 ont été réalisés et testés [Figure 204].

La longueur totale du canal de 500 µm de largeur à l'intérieur de composant est de 8,8 mm. Cette longueur de canal doit favoriser le temps de séjour et donc l'adsorption sur les parois.



**Figure 204 : Pics de désorption (détectés à l'aide d'un PID) à 250°C et 3L/h après 5 min d'adsorption de 200 ppb de DNT à 10L/h pour un composant IMT4 avec un design double serpentin et des canaux de 500  $\mu\text{m}$**

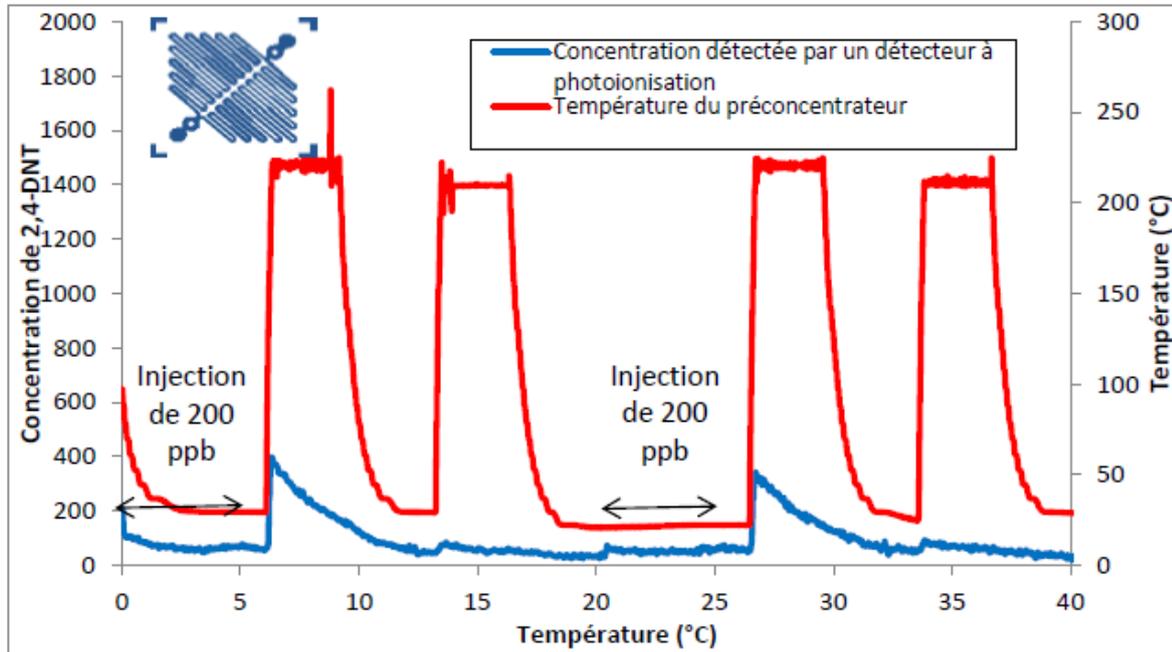
Un meilleur contact entre l'adsorbant et la vapeur a pu être constaté comme en témoignent les pics de désorption de plus haute intensité. La quantité de gaz non retenue lors de la phase d'adsorption est logiquement moindre, bien que toujours présente. Cela se traduit par une un facteur de préconcentration supérieur à celui obtenu pour un design « neutre » (4,8 contre 3,8).

Cependant, la difficulté liée au gaz non retenu par le préconcentrateur reste un problème dans le cas d'une analyse quantitative.

#### V.3.2.3.ii. Préconcentration IMT4 avec canaux de 200 $\mu\text{m}$

Nous avons réalisé des tests de préconcentration avec un dispositif IMT4 avec des canaux plus étroits de 200  $\mu\text{m}$  (au lieu de 500  $\mu\text{m}$ ). Ce design devait permettre d'augmenter le temps de séjour du gaz à l'intérieur du MEMS et favoriser le contact entre les parois en silicium poreux et cette vapeur. La longueur totale de ces canaux étroits est de 158 mm contre 88 mm pour les canaux plus large. Le temps de séjour est ainsi multiplié par un facteur proche de 2; soit 16,2 ms.

Malheureusement, nous avons pu constater que le système présentait des difficultés à désorber complètement la vapeur de DNT avec des canaux aussi étroits [Figure 205]. Il semblerait que la phase d'adsorption soit améliorée, mais il y a visiblement des problèmes au niveau de la désorption avec des pics qui présentent une « trainée » très importante.



**Figure 205 :** Pics de désorption (détectés à l'aide d'un PID) à 250°C et 3L/h après 5 min d'adsorption de 200 ppb de DNT à 10L/h pour un composant IMT4 avec un design double serpentín et des canaux de 200 µm

La forme des « pics » nous laisse penser qu'une anomalie se produit lors de la désorption. Ces pics atteignent rapidement une amplitude de 800 ppb avant de présenter une longue « trainée » qui persiste pendant plus de 5 min, soit pendant la totalité du palier en température.

Ces résultats sont assez difficiles à expliquer actuellement. Plusieurs hypothèses peuvent éventuellement être avancées. Par exemple ces problèmes pourraient être reliés à la qualité du silicium macroporeux qui pourrait présenter une distribution de pores différente, par exemple avec des pores de plus petite taille. Cette porosité peut entraîner de la condensation capillaire. On peut rappeler ici que le silicium poreux est obtenu par gravure HF sous champ électrique et que la distribution de courant est certainement dépendante des dimensions des micro-canaux et des distances inter-canaux.

## Conclusion

L'influence des paramètres montre que pour optimiser la préconcentration il est nécessaire de contrôler la durée d'adsorption, la rampe et le palier de température ainsi que le débit de désorption. Nous nous sommes cependant limités à une durée d'adsorption de 5 min afin de simuler les conditions expérimentales d'une analyse rapide. La rampe de température maximale de 40°C/s pour les IMT3, a permis de libérer rapidement ces composés vers le détecteur en favorisant des amplitudes importantes. Ce détecteur a également fait l'objet d'une étude car nous avons déterminé le débit optimal permettant d'éviter une dilution. Le volume d'analyse a également dû être optimisé afin d'éviter également une dilution. Les composés très volatils ont présenté les meilleurs résultats de préconcentration. Après avoir validé ce procédé sur notre banc de test, il était intéressant d'adapter nos préconcentrateurs à d'autres systèmes de détection et d'analyses.

Les résultats obtenus lors de la collaboration avec la société SRA Instruments ont montré la faisabilité du couplage d'un préconcentrateur MEMS à un microchromatographe à l'aide d'une vanne 6 voies simple d'utilisation. Des facteurs de préconcentration avoisinant 800 ont pu être obtenus et ont permis d'illustrer tout l'intérêt de l'utilisation de ce composant MEMS pour l'analyse de gaz à l'état de trace. De plus notre préconcentrateur permet également de remplacer un injecteur classique.

L'utilisation de la nanopoudre de carbone est bien adaptée à l'adsorption des COV utilisés. Néanmoins, un effet mémoire a été observé pour des vapeurs moins volatiles comme le toluène. Cet effet mémoire a néanmoins été réduit avec une température de désorption de 250°C. Des améliorations sur l'étanchéité doivent permettre à l'avenir d'atteindre de meilleurs résultats. Enfin, une comparaison entre un préconcentrateur conventionnel et un préconcentrateur MEMS avec le même adsorbant pourrait être envisagé afin de quantifier exactement (ou précisément) l'apport du composant de type MEMS.

Les derniers résultats obtenus sur le banc de test développé à l'École des Mines de Saint-Etienne ont montré la faisabilité de la préconcentration de composés explosifs à l'aide d'adsorbant comme le Carbopack™ B et le silicium macroporeux. Les résultats obtenus avec la poudre de Carbopack™ B se sont

avérés plus intéressants en raison d'un meilleur contact avec la vapeur de 2,4-DNT. Les facteurs de préconcentration obtenus avec cette poudre restent cependant faibles par rapport à ceux obtenus avec des COV et la nanopoudre de carbone. Les résultats obtenus avec le silicium macroporeux sont intéressants mais délicats à interpréter. Il convient cependant de trouver le meilleur design qui permettra l'obtention de facteurs de préconcentration suffisamment importants

.



## Références bibliographiques

Camara E.H.M, James F., Breuil P., Pijolat C., Briand D., Rooij N. F., MEMS-based porous silicon preconcentrators filled with Carbopack-B for explosives detection, The 28<sup>TH</sup> European Conference on Solid-State Transducers, Brescia, Italy, *Procedia Engineering* 87 ( 2014 ) 84 – 87.

Camara E.H.M., Breuil P., Briand D., Rooij N. F., Pijolat C., Micro gas preconcentrator in porous silicon filled with a carbon absorbent, *Sensors and Actuators B* 148 (2) (2010) 610-619.

Caude M., Jardy A., *Méthodes chromatographiques*, Technique de l'ingénieur (1996).

Cozic R., Thèse : Développement d'un analyseur de gaz transportable : couplage thermodésorbiteur/micro-chromatographe/spectromètre de masse (m-TD/m-CG/SM) Application à l'analyse en ligne des composés organiques volatils à l'état de traces, Université Claude Bernard 1, (2004)

Ewing R.G., Waltman M.J., Atkinson D.A., Grate, J.W., Hotchkiss P.J., The vapor pressure of explosives, *Trends in Analytical Chemistry*, 42, (2013) 35-48.

Martin M., Crain M., Walsh K., McGill R.A., Houser E., Stepnowski J., Stanley Stepnowski, Wu H-D., Ross S., Microfabricated vapor preconcentrator for portable ion mobility spectroscopy, *Sensor and actuators B* 126 (2007) 323-375.

Serrano T., Sukaew T., Zellers E.T., et al., Hybrid preconcentrator/focuser module for determinations of explosive marker compounds with a micro-scale gas chromatograph, *Journal of Chromatography A*, Volume 1279, (2013), 76-85.



# Conclusion générale et perspectives

Le principal objectif de cette thèse était de poursuivre le développement d'un système de préconcentration miniaturisé en silicium (poreux ou non) pour l'analyse de substances toxiques ou explosives en faible concentration dans l'air.

De nombreux groupes de recherche s'intéressent à la préconcentration car elle apparait comme une solution aux problèmes de sélectivité et de sensibilité des détecteurs usuels. L'état de l'art a montré que les applications pour la détection de COV et d'explosifs sont en plein développement. La détection des COV correspond au contrôle de produits toxiques dans une atmosphère tandis que la détection des explosifs présente un enjeu important pour la sécurité dans des milieux sensibles contre une attaque terroriste.

Comme le choix de l'adsorbant reste un point déterminant sur des performances du préconcentrateur, une étude préliminaire sur les matériaux adsorbants a été effectuée dans le but de définir les orientations futures de cette étude. Ainsi, cette étude macroscopique réalisée principalement à l'aide de la méthode BET et de la thermodésorption, nous révèle la nécessité d'avoir un adsorbant avec à la fois une importante capacité d'adsorption et une température de désorption peu élevée (<250°C) afin de remplir les objectifs visés dans ces travaux. Pour les COV, la nanopoudre de carbone est conforme à ces exigences contrairement à la poudre de Tenax présentant une plus faible capacité d'adsorption.

Pour les explosifs, la poudre de Carbopack™ B présente de bons résultats, tandis que ceux obtenus avec le silicium macroporeux sont prometteurs mais doivent être optimisés.

Différents dispositifs miniaturisés ont été fabriqués en technologie silicium à partir de gravure DRIE. Ces microcomposants de deux types (IMT3 et IMT4) ont été optimisés de façon à:

- faciliter le dépôt de matériau adsorbant,
- rendre plus optimal la distribution du fluide à travers les microcanaux,
- pouvoir recevoir des capillaires métalliques de plus grand diamètre,
- permettre le chauffage du composant MEMS à 250°C pour l'étape de désorption.

---

La réduction des dimensions des microcomposants a été envisagée de façon à disposer d'un composant non seulement convenable pour le dépôt de faibles masses d'adsorbant mais aussi adéquat pour des désorptions rapides, grâce à la réduction de la surface à chauffer et au bon transfert thermique du silicium.

La mise en œuvre du préconcentrateur a nécessité une optimisation globale des étapes d'élaboration allant du dépôt de l'élément chauffant jusqu'à la mise en place des capillaires. Le choix du dépôt de la résistance par sérigraphie offre la possibilité d'élaborer des éléments chauffants utilisables à hautes températures.

Deux méthodes de dépôts d'adsorbant ont été réalisées. L'une a été effectuée par voie fluïdique dans des microcomposants fermés à l'aide d'une pompe péristaltique et l'autre par dépôt direct dans les microcomposants ouverts nécessitant par la suite une soudure du capot par « chip bonding ». La technique de dépôt par voie fluïdique est la plus fiable car elle permet de réaliser une couche d'adsorbant homogène et permet de conserver une bonne étanchéité, conséquence de la fermeture initiale des wafers par « wafer bonding ».

Les mesures de pertes de charges ont montré qu'elles sont essentiellement dues aux capillaires et au matériau adsorbant. L'augmentation du diamètre hydraulique des capillaires de 385 à 780  $\mu\text{m}$  engendre une réduction d'un facteur 2 des pertes de charges générées par l'écoulement de l'air. En présence d'un dépôt d'adsorbant, ces pertes de charges deviennent fonction croissante de la masse d'adsorbant déposée quel que soit le diamètre du capillaire.

Un banc de test a été développé de façon à se rapprocher des mesures sur site. Ce banc comprend :

- un système permettant de générer de faibles concentrations (de quelques ppm à quelques ppb),
- un système de contrôle du chauffage permettant de réaliser des créneaux de températures, grâce à la combinaison de régulation PID et d'une boucle ouverte,
- un système de détection, composé d'un détecteur à ionisation et d'un capteur semi-conducteur, tous étalonnés afin de tenir compte de l'influence du débit sur la mesure.

Ce banc de test est piloté par un programme Labview permettant à la fois d'imposer des consignes de température et de concentration et également de

réaliser l'acquisition de données expérimentales. Sur ce banc, une optimisation du cycle de préconcentration complet a été effectuée à travers un ensemble de tests. Ces tests nous ont permis de déterminer les conditions optimales pour l'optimisation du facteur de préconcentration, à savoir :

- un débit d'adsorption important pour accumuler une importante quantité de molécules en un temps court ( $>10\text{L/h}$  dans notre cas),
- un débit de désorption optimal, ni trop important pour éviter une dilution importante de la quantité désorbée et ni trop faible pour s'affranchir d'un effet filtre passe-bas du volume de détection ( $3\text{L/h}$ ),
- une durée d'adsorption suffisante de 5 min pour accumuler une quantité importante de vapeur tout en respectant la nécessité de réaliser des mesures rapides,
- une température de désorption maximale suffisante ( $250^\circ\text{C}$  dans la plupart des cas), pour réaliser une désorption complète des molécules piégées à la surface de l'adsorbant,
- une vitesse de montée en température importante ( $40^\circ\text{C/s}$ ), afin de libérer les molécules adsorbées le plus rapidement possible et ainsi atteindre des fortes amplitudes de concentrations.

A la suite de tous ces résultats et de ces optimisations, des tests de préconcentration ont été effectués sous différentes atmosphères gazeuses et avec des micro-préconcentrateurs contenant divers matériaux adsorbants. Ces expériences ont confirmé les conclusions tirées de l'étude macroscopique sur les adsorbants obtenus par thermodésorption et ont montré une adéquation entre le choix du matériau adsorbant et le type d'application visée. L'autre élément important de cette thèse est le développement de préconcentrateurs en silicium poreux qui a mis en évidence une capacité d'adsorption faible mais intéressante pour les gaz présentant de très faibles pressions de vapeur saturante. De faibles températures de désorption ( $250^\circ\text{C}$ ) ont pu être appliquées pour libérer ce type de vapeurs.

Ces travaux d'optimisation nous ont notamment permis d'étudier le couplage entre un préconcentrateur que nous avons développé et un système d'analyse miniaturisé, à savoir un micro-chromatographe. Une injection réalisée par la désorption flash de la vapeur contenue dans le préconcentrateur a permis de s'affranchir du système d'injection. Le microcomposant a ainsi permis l'accumulation de la vapeur et l'injection de cette dernière dans le système

---

d'analyse. Un mélange de COV avec des concentrations de l'ordre de 40 ppb pour chacun des composés, en présence d'interférents représentatifs des hydrocarbures compris dans le gaz naturel, ont fait l'objet d'une attention particulière. Ce cas d'étude correspond à la situation la plus représentative d'une analyse dans un milieu complexe. Des facteurs d'enrichissement de 200 à 800 ont été obtenus pour nos gaz cibles avec une durée d'adsorption de 5 min et une température de désorption de 250°C. Nous avons pu comparer les performances de notre préconcentrateur à celui récemment développé par la société SRA Instrument, qui correspond à un préconcentrateur plus classique. Les facteurs d'enrichissement sont très proches, ce qui confirme bien l'intérêt potentiel de nos préconcentrateurs pour de futurs développements de  $\mu$ -GC complètement miniaturisé en technologie silicium. Cependant nos problèmes actuels d'étanchéité et de robustesse ne nous ont pas permis d'aller au bout de l'étude.

Concernant les perspectives, il y a quelques améliorations à effectuer afin d'accroître les performances du micro-préconcentrateur développé. En effet, le dépôt par voie fluïdique reste la méthode la plus utilisée pour le dépôt de l'adsorbant mais celle-ci demande une certaine dextérité pour éviter la cassure ou l'obstruction des microcomposants. Le dépôt direct dans des microcomposants ouverts apparaît comme la solution la plus intéressante en termes de possibilités de dépôts mais la méthode de fermeture par « wafer bonding » doit être améliorée pour assurer une meilleure étanchéité. De plus, un problème important est apparu sur le scellage des capillaires qui peut occasionner la présence de micro-fuites non négligeables pour le bon déroulement du procédé. Enfin une montée en température plus rapide permettrait d'attendre des facteurs de préconcentration plus élevés.

Afin de trouver des solutions aux différents problèmes rencontrés, il sera nécessaire de :

- améliorer la méthode de « wafer bonding » en augmentant l'application de la tension,
- améliorer la méthode de scellage des capillaires en utilisant une colle ou un verre qui mouille parfaitement les surfaces des capillaires et du MEMS,
- modifier le système de chauffage avec une résistance ayant une forme différente afin diminuer la valeur de la résistance et donc augmenter la

puissance dissipée, tout ceci dans le but de passer d'une montée à  $40^{\circ}\text{C/s}$  à des montée de l'ordre de 100 à  $200^{\circ}\text{C/s}$ .



# Communications

## Posters :

- F. James, P. Breuil, C. Pijolat, J.P. Viricelle, G Tournier, R. Cozic, A. Bart, Development of a preconcentrator for gas detection systems, ISOCS Short Course Summer 2012, Tarragona, Spain.
- F. James, P. Breuil, C. Pijolat, M. Camara, D. Briand, On the combination of Porous Silicon and Carbopack B for DNT trace preconcentration, IMCS 2014, The 15 International Meeting on Chemical Sensors, Buenos Aires, Argentina.
- F. James, P. Breuil, C. Pijolat, J.P. Viricelle, G Tournier, R. Cozic, A. Bart, M. Camara, D. Briand, Développement de préconcentrateurs pour la detection de COV et de vapeurs d'explosifs à l'état de traces, Journée de la Recherche 2014, Saint-Etienne, France.
- F. James, P. Breuil, C. Pijolat, M. Camara, D. Briand, A. Bart, R. Cozic, Development of a MEMS preconcentrator for Micro-Gas Chromatography Analyses, Procedia Engineering 87 ( 2014 ) 500 – 503, EUROSENSORS 2014, Brescia, Italy.

## Communications orales :

- F. James, P. Breuil, C. Pijolat, J.P. Viricelle, M. Camara, D. Briand, A. Bart, R. Cozic, Preconcentration device for gas analysis, IMRET 13th International Conference on Microreaction technology (2014), Budapest, Hungary.
- M. Camara, F. James, P. Breuil, C. Pijolat, D. Briand, N. Rooij, Comparison of design aspects for micro preconcentrators targeting

---

environmental and security applications , IMCS 2014, The 15 International Meeting on Chemical Sensors, Buenos Aires, Argentina.

- M. Camara, F. James, P. Breuil, C. Pijolat, D. Briand, N. Rooij, MEMS-Based Porous Silicon preconcentrators Filled with carbopack for Explosives Detection, EUROSENSORS 2014, The 28<sup>TH</sup> European Conference on Solid-State Transducers, Brescia, Italy.

**Publication :**

- F. James, P. Breuil, C. Pijolat, M. Camara, D. Briand, A. Bart, R. Cozic, Development of a MEMS preconcentrator for Micro-Gas Chromatography Analyses, EUROSENSORS 2014, The 28<sup>TH</sup> European Conference on Solid-State Transducers, Brescia, Italy, *Procedia Engineering* 87 ( 2014 ) 500 – 503.
- M. Camara, F. James, P. Breuil, C. Pijolat, D. Briand, N. F. Rooij, MEMS-based porous silicon preconcentrators filled with Carbopack-B for explosives detection, The 28<sup>TH</sup> European Conference on Solid-State Transducers, Brescia, Italy, *Procedia Engineering* 87 ( 2014 ) 84 – 87.

NNT : 2015 EMSE 0778

**Frank JAMES**

DEVELOPMENT OF A MINIATURIZED PRECONCENTRATOR FOR  
GAS TRACES DETECTION SYSTEMS / APPLICATION FOR VOCs AND  
EXPLOSIVES DETECTION

**Speciality:** Process Engineering

**Keywords:**

Preconcentrators, micro-fabrication, micro-device, preconcentration, adsorbent, adsorption, desorption, VOC detection, explosives detection, chromatography

**Abstract:**

In order to overcome problems due to the conventional sensors detection limits, a preconcentration system is required. Accumulation of vapor(s) for detection is possible with an adsorbent and allows releasing them toward a detector, under the effect of a sudden rise of the temperature. Amplification of the concentration and the signal are obtained.

This thesis continues the development of a preconcentrator for the detection of toxic gas and explosives. This preconcentrator is made of a silicon microcomponent filled with an adsorbent and a heater at its back. Two metal capillary allow ensuring the gas flow into the device. Various designs of preconcentrators were developed with different adsorbents to satisfy the requirements for volatile organic compounds (VOCs) and explosives applications.

The optimization of adsorption and desorption phases is very important for the process.

The coupling between a micro-chromatograph and a preconcentrator was conducted and showed the contribution of the microcomponent to the chromatography. Analysis of a VOCs mixture was achieved with initial concentrations in the order of 40 ppb, whereas the detection limit was of a few ppm. An enrichment factor of 800 was achieved.

The advantage of using porous silicon was also demonstrated for the gas adsorption with low saturation vapor pressure. This result is interesting for explosive vapor préconcentration

NNT : 2015 EMSE 0778

**Frank JAMES**

DEVELOPPEMENT D'UN PRECONCENTRATEUR MINIATURISE POUR  
LA DETECTION DE GAZ A L'ETAT DE TRACE / APPLICATION A LA  
DETECTION DE COV ET D'EXPLOSIFS

**Spécialité :** Génie des Procédés

**Mots clefs :**

Préconcentrateurs, micro-fabrication, microcomposant, préconcentration, adsorbant, adsorption, désorption, détection de COV, détection d'explosifs, chromatographie

**Résumé :**

Afin de pallier aux problèmes dus aux limites de détection des capteurs et des détecteurs usuels, un système de préconcentration est indispensable. Ce microcomposant permet d'accumuler le ou les vapeur(s) à détecter à l'aide d'un adsorbant et permet de les libérer sous l'effet d'une montée brutale de la température vers un détecteur. Une amplification de la concentration et donc du signal est ainsi obtenue.

Cette thèse poursuit le développement d'un préconcentrateur pour la détection de vapeurs toxiques et d'explosifs. Ce préconcentrateur sera constitué d'un microcomposant en silicium rempli d'un adsorbant et muni d'une résistance de chauffage sur sa face inférieure. Des capillaires métalliques permettent d'assurer la circulation du gaz dans le dispositif. Différents types de préconcentrateurs ont été développés avec différents adsorbants afin satisfaire les conditions pour des applications concernant les composés organiques volatils (COV) et les explosifs. L'optimisation des phases d'adsorption et de désorption est cruciale pour le procédé.

Le couplage entre un micro-chromatographe et un préconcentrateur a été réalisé et a montré l'apport de ce microcomposant pour la chromatographie. L'analyse d'un mélange de COV a pu être réalisée avec des concentrations initiales de l'ordre de 40 ppb alors que la limite de détection de l'appareillage était de quelques ppm. Un facteur d'enrichissement de 800 a été atteint.

L'avantage de l'utilisation du silicium poreux a également été mis en évidence pour l'adsorption de gaz avec des faibles pressions de vapeur saturante. Cette propriété est intéressante pour la préconcentration de vapeur d'explosifs.