



HAL
open science

Synthèse et étude de matériaux nanoporeux fonctionnalisés pour l'émission contrôlée de composés organiques dans l'air

Clarisse Tran

► **To cite this version:**

Clarisse Tran. Synthèse et étude de matériaux nanoporeux fonctionnalisés pour l'émission contrôlée de composés organiques dans l'air. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS014 . tel-02057618

HAL Id: tel-02057618

<https://theses.hal.science/tel-02057618>

Submitted on 5 Mar 2019

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.

Synthèse et étude de matériaux nanoporeux fonctionnalisés pour l'émission contrôlée de composés organiques dans l'air

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
Préparée à l'Université Paris-Sud,
Au NIMBE UMR 3685 du CEA-Saclay
Et au Département SAGE de l'IMT Lille Douai

École doctorale n°571 2MIB-Sciences chimiques : Molécules,
Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 25 janvier 2019, par

Clarisse TRAN

Composition du Jury :

Mme Isabelle LAMPRE Professeure, Université Paris-Sud-Laboratoire de Chimie Physique	Présidente
Mme Andreea PASC Professeure, Université de Lorraine-UMR CNRS 7053 L2CM	Rapporteuse
Mme Sylvie LACOMBE Directrice de recherche, Université de Pau et des pays de l'Adour -IPREM UMR CNRS 5254	Rapporteuse
M. Sébastien FLOQUET Maître de Conférences, Université de Versailles-UMR 8180	Examineur
Mme Thu-Hoa TRAN-THI Directrice de recherche, CEA-Saclay-NIMBE UMR 3685	Directrice de thèse
M. Patrice CODDEVILLE Professeur, IMT Lille Douai-Département SAGE	Co-Directeur de thèse
Mme Sabine CRUNAIRE Maître-Assistante, IMT Lille Douai-Département SAGE	Examinatrice
M. Jean-Luc WOJKIEWICZ Professeur, IMT Lille Douai-Département SAGE	Invité

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Équipe Capteurs chimiques du Laboratoire Édifices Nanométriques UMR 3685 (LEDNA) du CEA-Saclay en collaboration avec le Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de l'IMT Lille Douai (Institut Mines Télécom), sous la direction de Madame Thu-Hoa Tran-Thi, Directrice de recherche au CNRS et Monsieur Patrice Coddeville, Professeur et Directeur du Département SAGE.

Je souhaite tout d'abord remercier l'ensemble des membres du jury qui ont contribué à l'expertise de ce projet de recherche. Je remercie Madame Andreea Pasc, Professeure à la Faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Lorraine et Madame Sylvie Lacombe, Directrice de recherche à l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux de l'Université de Pau et des pays de l'Adour en leur qualité de rapportrices. Je tiens à souligner que Madame Lacombe a eu la gentillesse d'accepter de participer à mes comités de suivi de thèse en tant que membre extérieur.

Merci également à Madame Isabelle Lampre, Professeure au Laboratoire de Chimie-Physique d'Orsay et à Monsieur Sébastien Floquet, Maître de Conférences à l'Institut Lavoisier de Versailles pour avoir accepté d'examiner ce travail. Monsieur Floquet a lui aussi assisté à un de mes comités de suivi de thèse.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers Madame Thu-Hoa Tran-Thi, ma directrice de thèse et Monsieur Patrice Coddeville, mon co-directeur de thèse. À Thu-Hoa, merci pour m'avoir accordé votre confiance pour effectuer ce travail. Je tiens à vous remercier pour votre expérience et les multiples conseils que vous m'avez prodigués, le temps que vous m'avez consacré tout au long de ces trois années et tout particulièrement lors de la période de rédaction.

Mes remerciements vont également à Patrice pour m'avoir accueillie au sein de son Département et pour avoir co-dirigé ces travaux. Vos remarques et votre rigueur ont été des atouts importants pour parfaire mes recherches.

J'exprime maintenant ma gratitude à Madame Sabine Crunaire et Monsieur Jean-Luc Wojkiewicz, tous deux mes encadrants à l'IMT Lille Douai. Sabine, j'ai toujours pu compter sur toi pour ta gentillesse et ta disponibilité notamment lors de mes venues à Douai. Merci à toi également Jean-Luc pour ton encadrement et les différentes suggestions que tu as pu m'apporter.

Cette thèse s'est principalement déroulée sur le site du CEA-Saclay raison pour laquelle je tiens à remercier Monsieur Serge Palacin pour m'avoir accueillie dans son service NIMBE et Mesdames Cécile Reynaud et Martine Mayne pour leur accueil au sein du laboratoire LEDNA. Cécile m'a accueillie lorsque je suis arrivée pour effectuer mon stage de Master 2. Quant à Martine, elle m'a vue évoluer au sein du laboratoire pendant ces trois années de thèse. Je les remercie encore chaleureusement pour leurs conseils et soutien

qu'elles m'ont toutes deux apportés.

Comment ne pas remercier Mesdames Valérie Méline, Céline Delobel et Stéphanie Testamalle pour leur aide dans la résolution des problèmes administratifs et enfin Sylvie Jubera qui m'a bien souvent dépannée pour l'organisation des visioconférences.

Un grand merci à Dominique Porterat, animateur sécurité du laboratoire, pour ta disponibilité et ton aide tout au long de ces trois années. Bruno Coltrinari, je te remercie pour les nombreux systèmes en verre que tu as pu me confectionner et qui m'ont permis d'obtenir ces différents résultats. Ces résultats n'auraient pas pu aboutir sans l'aide précieuse de Sylvain Foucquart et André Fillon qui m'ont fabriqué un grand nombre de pièces mécaniques. Enfin, une pensée pour Aurélie Habert pour sa gentillesse et les discussions que nous avons pu partager.

À mon équipe Capteurs avec laquelle j'ai passé de si bons moments. Tout d'abord, les « anciens » avec qui j'ai fait mes premiers pas : merci à Éva pour ta constante bonne humeur, à Philippe pour nos discussions près de la sorbonne au deuxième étage, à Ana pour ta bienveillance et tes nombreux conseils. Je tiens tout particulièrement à remercier Guillaume et Charles. Guillaume, tu m'as aidée dans la résolution de nombreux problèmes informatiques et électroniques mais aussi sur l'élaboration de plusieurs montages expérimentaux. Mais, au-delà de ça, j'ai toujours pu compter sur toi dans les moments difficiles. J'ai adoré nos nombreuses discussions au laboratoire ou au bureau. Les instants « cappuccino noisette ? » vont énormément me manquer. Ma dernière semaine a été très intense et tu as été là pour moi jusqu'au bout. Un grand merci à toi. Mon très cher Charles, merci pour tous les échantillons que tu as pu me passer au BET (car il y en a eu beaucoup). Je vais regretter nos discussions concernant nos repas pris la veille, ceux à venir et cela dès 9h30. Merci également à mes « nouveaux » collègues que j'ai vu arriver : Hieu, Matylde et Marc. Marc, j'aurais bien aimé faire ta connaissance plus tôt. Je te remercie encore pour ton attention à mon égard lors de ma fin de thèse et je te souhaite le meilleur à venir pour ta thèse.

Je remercie également mes autres collègues du LEDNA avec qui j'ai pu échanger au cours de ces trois années : Nathalie, Mathieu, Sylvie, Henri, Yann et Olivier. Émeline, j'ai apprécié toutes nos discussions, je pense particulièrement à celles dans le car. Merci encore pour tes conseils et ton soutien.

Mes trois années de thèse ont été très enrichissantes d'un point de vue scientifique mais également sur le plan humain. J'ai eu la chance de rencontrer de nombreuses personnes et je tiens à m'excuser par avance si j'en oublie.

Marine, nous avons démarré notre stage de Master 2 à quelques mois d'intervalle. Tu m'as initiée au football et je t'en remercie. Mais plus que cela, je ne te remercierai jamais assez pour tout le soutien que tu m'as apporté et jusqu'au dernier jour, j'ai pu compter sur toi.

Raphaëlle, tu as été toi aussi d'un soutien indéfectible. Tu as su être présente quand j'en avais besoin. Tu as su me reconforter dans les moments difficiles. Saches que moi aussi je serai toujours présente pour toi. Un immense merci et je te souhaite une très belle fin de

thèse.

Baptiste, merci pour ton humour, ton aide dans la rédaction et ton très grand soutien. Je te souhaite encore une belle réussite professionnelle.

Merci à toi, Antoine, pour ta joie de vivre, toutes les discussions que nous avons pu avoir et les conseils que tu as pu me donner. Tu es vraiment une très belle personne.

Et enfin Romain, je te remercie pour ta grande gentillesse, les pauses cafés et les rires que je ne vais pas oublier. Je persiste à croire qu'il faut dire pain au chocolat et non chocolatine.

J'ai une pensée pour Christophe avec qui j'ai partagé de très bons moments et qui a toujours su trouver les mots. Je n'oublie pas Fabien, Nicolas, Quentin, Florent, Frank, Antoine, Ugo, Corentin et bien entendu Virginie pour ton sourire quotidien. J'ai eu grand plaisir à tous vous côtoyer. Je vous souhaite encore le meilleur pour la suite et j'espère vous revoir.

J'ai passé peu de temps à l'IMT Lille Douai mais j'ai rencontré des personnes très aimables que je tiens également à remercier : Laurence, Thierry, Maël qui m'a permis d'approfondir mes résultats lors de son stage de DUT, sans oublier les autres doctorants et collègues dont j'ai pu faire la connaissance. Merci également à Mesdames Véronique Frejek et Sandrine Taille.

Un grand merci à toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de rencontrer au cours de ces trois années et que je n'ai malheureusement pas pu citer.

Une pensée pour Julie. Merci pour cette très belle amitié qui m'est si précieuse. Cela n'a pas toujours été facile pour moi durant ces trois années mais malgré tout, tu as toujours été à mes côtés. Je remercie également Lihui. Nous nous connaissons depuis le collège et depuis toutes ces années, tu m'as aussi bien épaulée. Merci pour ta constante bonne humeur et tes grands sourires.

Je ne peux bien évidemment pas oublier de remercier ma famille qui a toujours été présente pour moi. Elle a su me soutenir dans les moments où j'en avais le plus besoin. J'ai une pensée particulière pour mon frère Harry qui lui aussi connaît les difficultés de la fin de thèse.

Enfin, je remercie Alexandre, mon fiancé, qui a toujours été là pour moi. Je ne te remercierai jamais assez pour tous les conseils et le soutien que tu m'as témoignés. Quel bonheur d'envisager notre vie à deux. Merci pour tout l'amour que tu me portes.

Sommaire

Remerciements	3
Sommaire	7
Liste des abréviations	9
Introduction générale	11
Chapitre I. Contexte et objectifs de l'étude	15
A. Thématique de la qualité de l'air intérieur	17
A.1. La pollution de l'air intérieur.....	17
A.2. Impacts sanitaires de la pollution de l'air	19
A.3. Sources d'émission des COV	22
A.4. Stratégies de régulation des polluants gazeux dans l'air intérieur	25
B. Techniques d'analyse et de mesure des COV en air intérieur	29
B.1. Méthodes d'échantillonnage et d'analyse des COV dans l'air	29
B.2. Méthodes de mesure des émissions en COV des matériaux	33
B.3. Les limites des méthodes de mesure.....	37
C. État de l'art sur les matériaux émissifs	38
C.1. Processus d'interaction entre les matériaux et les COV	38
C.2. État de l'art sur les matériaux émissifs pour le relargage contrôlé	43
C.3. Cas particulier des matériaux de référence émissifs en COV	52
D. Présentation du travail de thèse	59
D.1. Objectifs	60
D.2. Méthodologie appliquée	61
Chapitre II. Matériaux massifs émissifs en polluants cibles	63
A. Matériaux massifs : de l'élaboration à la caractérisation	65
A.1. Élaboration de matériaux poreux dans la littérature.....	66
A.2. Préparation des matrices sol-gel	70
A.3. Procédés de séchage.....	74
A.4. Caractérisations des matériaux.....	76
B. Méthodes de dopage des matrices	97
B.1. Principe du dopage statique par pression de vapeur saturante	98
B.2. Principe du dopage dynamique sous un flux de mélange gazeux.....	99
B.3. Dopage des matrices sol-gel pour l'étude du relargage des polluants cibles.....	100

C. Relargage des matériaux sol-gel dopés en polluants cibles.....	101
C.1. Dispositif optique pour un suivi de l'absorption du polluant relargué	101
C.2. Cellule FLEC pour une mesure de la concentration en polluant.....	102
D. Étude du relargage direct.....	104
D.1. Vitesses de relargage en mode statique	105
D.2. Vitesses de relargage en mode dynamique	116
E. Étude du relargage différé	120
E.1. Conservation des matériaux émissifs	120
E.2. Vitesses de relargage en mode statique	121
E.3. Vitesses de relargage en mode dynamique.....	124
E.4. Influence du débit d'air humide et du pourcentage d'humidité sur le relargage.....	127
E.5. Tests d'étanchéité	128
Bilan et conclusions	129
Chapitre III. Élaboration des matériaux textiles avec dépôt sol-gel.....	133
A. Choix et présentation des supports textiles utilisés	135
A.1. Étoffe en coton	135
A.2. Feutres.....	136
A.3. Fibres de verre.....	137
A.4. Mat de carbone	137
B. Synthèses et caractérisations des textiles enduits	138
B.1. Préparation des textiles et du sol-gel	138
B.2. Dépôt d'une ou plusieurs couches de sol-gel	143
C. Tests de dopage et relargage : exemple du toluène.....	147
C.1. Méthode de dopage des textiles enduits par pression de vapeur saturante.....	148
C.2. Relargage des textiles enduits via le foulard	152
C.3. Relargage des textiles enduits via la Jeannette	153
Bilan et conclusions	158
Conclusion générale et perspectives	161
Références bibliographiques	169
Annexe : Mesure de la surface spécifique et de la porosité.....	181

Liste des abréviations

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
AFNOR	Agence Française de Normalisation
AFSSET	Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail
ANAH	Agence Nationale de l'Habitat
ANSES	Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail
APTES	3-aminopropyltriéthoxysilane
ARCAD-PQE	Agence Régionale de la Construction et de l'Aménagement Durables en Champagne-Ardenne - Pôle Qualité Environnement
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
AVC	Accident vasculaire cérébral
BCO	Bronchopneumopathie chronique obstructive
BET	Brunauer, Emmet et Taylor (méthode)
BTX	Benzène, toluène et xylènes
CA	Charbon actif
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
CEN	Comité Européen de Normalisation
CETAMA	Commission d'Établissement des Méthodes d'Analyse
CG	Carbone graphité
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
COMAR	Code d'indexation des Matériaux de Référence
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CPI	Cardiopathie ischémique
CNESST	Commission des Normes, de l'Équité, de la Santé et de la Sécurité du Travail
CNISAM	Centre National d'Innovation Santé, Autonomie et Métiers
COV	Composés organiques volatils
CSTB	Centre Scientifique et Technique du Bâtiment
DFT	Théorie fonctionnelle de densité
ERP	Établissements recevant du public
FID	Détecteur à ionisation de flamme

FLEC	Field Laboratory Emission Cell
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HR	Humidité relative
IA	Indice de potentiel de risque aigu
IC	Indice de potentiel de risque chronique
IF	Indice de fréquence de détection à l'intérieur des logements
IH	Indice de hiérarchisation
IMT	Institut Mines Télécom
INRA	Institut National de la Recherche Agroalimentaire
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
INSPQ	Institut National de Santé Publique Québec
LNE	Laboratoire National de Métrologie et d'Essais
MA	Membrane en aluminium
MeOH	Méthanol
MP	Membrane poreuse
MR	Matériau de référence
MRC	Matériau de référence certifié
MeTMOS	Méthyltriméthoxysilane
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OQAI	Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur
PE	Polyéthylène
PhTMOS	Phényltriméthoxysilane
PMP	Polyméthylpentène
PNSE	Plan National Santé Environnement
PP	Polymère poreux
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
QAI	Qualité de l'air intérieur
RDM	Régulateur de débit massique
SAGE	Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement
TA	Température ambiante
TM	Tamis moléculaires
TMC	Tamis moléculaires carbonés
TMOS	Tétraméthoxysilane
VGAI	Valeurs guides de qualité d'air intérieur

Introduction générale

À la différence de la pollution de l'air extérieur, la pollution de l'air intérieur est restée relativement méconnue jusqu'au début des années 1990. Pourtant, la population passe plus de 80% du temps dans des environnements fermés (**Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018 ; World Health Organization, 2018**). Cette pollution concerne classiquement les espaces clos non-industriels tels que les habitations, les bureaux et commerces, les lieux publics (transports, écoles), etc. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), 3,7 millions d'individus meurent prématurément chaque année et ce à cause de maladies imputables à la pollution de l'air intérieur (**OMS, 2017**). De manière générale, le coût de la mauvaise qualité de l'air intérieur (QAI) est estimé à 19 milliards d'euros par an en France (**ANSES, 2018**). Longtemps ignorée, cette pollution et ses déterminants ont depuis été largement investigués pour en comprendre les enjeux, améliorer les connaissances et mettre en œuvre des actions de prévention des risques associés à une exposition accrue à la pollution de l'air intérieur ainsi que des axes d'amélioration.

Si de nombreux échanges de flux existent avec l'air extérieur, les milieux clos comportent de nombreuses spécificités. La QAI est ainsi régulièrement plus mauvaise que celle d'un espace ouvert. Cette pollution s'explique par les produits et objets de notre quotidien qui émettent de nombreuses substances, notamment par nos activités et pratiques. Ces polluants peuvent être répartis en trois groupes d'origine diverse : les polluants physiques comme les particules et les fibres, les polluants biologiques regroupant moisissures, allergènes et autres bactéries et enfin les polluants chimiques tels les oxydes d'azote (NOx) ou les composés organiques volatils (COV). Cette dernière classe de polluants regroupe le plus grand nombre d'espèces chimiques rencontrées dans les environnements intérieurs. Ces polluants, dont les effets sur la santé sont nombreux (irritations, allergies, maladies respiratoires, risques de cancer, etc.) sont directement émis par des sources intérieures telles que les matériaux de construction, le mobilier, l'activité des occupants ou proviennent de l'air extérieur. Par ailleurs, la mise en application des réglementations et préconisations actuelles en faveur des réductions de consommation énergétique entraîne la construction de bâtiments de plus en plus étanches, réduisant ainsi l'élimination des polluants par transfert vers l'extérieur. La QAI constitue un enjeu sanitaire majeur ainsi qu'un axe de recherche fort et en plein essor (**Nazaroff et al., 2015**).

Plusieurs études, réalisées avec pour objectif d'établir un état des lieux de la pollution de l'air dans les logements, ont révélé cette spécificité de l'air intérieur présentant des concentrations en COV 2 à 10 fois supérieures à celles mesurées en air extérieur (**OQAI, 2006**). Toutes les concentrations ainsi observées sont le résultat d'une contribution de sources très variées et dont la nature peut également fluctuer avec les logements. Les apports ponctuels en COV sont principalement conditionnés par le mode de vie des habitants du logement tel la cuisson des aliments, le mode de chauffage ou l'utilisation de produits d'entretien et d'ambiance (parfums d'intérieur, désodorisants, etc.). Les émissions continues concernent les polluants diffusés lentement et régulièrement au sein des logements. Elles

regroupent principalement les émissions des matériaux utilisés dans la construction, l'ameublement, mais aussi la décoration d'un bâtiment.

Depuis le 1^{er} janvier 2012, la réglementation française impose l'étiquetage de ces produits de construction, d'ameublement et de revêtements de mur ou de sol en matière d'émission de polluants volatils. Les émissions sont principalement caractérisées en laboratoire en utilisant des méthodes de mesure comme la chambre d'essai d'émission ou la cellule d'émission FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) qui suivent des procédures normalisées bien établies (**NF EN ISO 16000-9, 2006 ; NF EN ISO 16000-10, 2006**). Néanmoins, des études ont montré que la simple mise en œuvre de ces méthodes n'était pas suffisante pour garantir la détermination des taux d'émission avec une incertitude acceptable et ont même montré que les écarts obtenus entre des mesures réalisées par différents laboratoires sur le même matériau pouvaient être très importants (de 25 à 91% sur un échantillon de tapis, **De Bortoli et al., 1999**). Récemment, plusieurs équipes se sont attachées à développer des matériaux pouvant servir comme matériaux dits standards de référence (**Howard-Reed et al., 2011 ; Liu et al., 2013 ; Nohr et al., 2015**). Pourtant, à notre connaissance, aucun de ces travaux n'a abouti jusqu'à présent à la création d'un matériau versatile qui puisse être utilisé comme matériau émissif de référence pour l'ensemble des techniques utilisées pour les mesures d'émission, pour l'ensemble des polluants d'intérêt (à minima les polluants visés par l'étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement) et pour de larges gammes de concentrations en COV.

Ce travail de thèse a fait l'objet d'une collaboration entre le Laboratoire des Édifices Nanométriques (LEDNA) de l'UMR 3685, CEA-CNRS NIMBE (Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie) du CEA-Saclay et le Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de l'IMT Lille Douai (Institut Mines Télécom Lille Douai) qui ont associé leurs expertises complémentaires. L'objectif a été de synthétiser par voie sol-gel des matériaux émissifs pouvant être utilisés comme standards de référence pour la mesure d'émission de différents polluants cibles présents dans l'air intérieur et pouvant être relatifs à l'étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement. La méthodologie appliquée a consisté à élaborer des matériaux monolithiques et textiles capables d'adsorber les polluants cibles puis de les réémettre de manière contrôlée et dans des gammes de concentrations définies.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte général de l'étude en développant dans un premier temps la thématique de la QAI, les différentes techniques d'analyse et de mesures des COV en air intérieur, un état de l'art sur les matériaux émissifs avec certains exemples présentés comme étant des matériaux de référence et enfin les objectifs du travail de thèse.

Le deuxième chapitre décrit la réalisation de matériaux massifs poreux monolithiques via le procédé sol-gel. En complément, il présente une étude exhaustive des paramètres de synthèse influençant la porosité ainsi que les méthodes de dopage développées pour les polluants d'intérêt. Les concentrations émises par les matériaux sont déterminées expérimentalement par plusieurs méthodes en mode statique ou dynamique, développées au

cours de ce travail et présentées dans ce même chapitre. En complément, un travail de mise en perspective des propriétés structurales des matériaux avec les émissions en COV cibles est présenté.

Le troisième chapitre présente les résultats concernant la synthèse de matériaux hybrides sous la forme de supports textiles enduits d'une couche de sol-gel. L'élaboration de ces textiles enduits est décrite avec tout d'abord la préparation des matériaux, les modes d'enduction et le dopage avec les polluants cibles. Les résultats obtenus sur les taux d'émission mesurés lors du relargage des polluants ciblés sont enfin présentés.

La conclusion de ce manuscrit de thèse permet de faire un bilan exhaustif des travaux réalisés et d'aborder les perspectives de travail ultérieur.

Chapitre I. Contexte et objectifs de l'étude

A. Thématique de la qualité de l'air intérieur

A.1. La pollution de l'air intérieur

Aujourd'hui, la pollution de l'air est devenue le principal risque environnemental pour la santé dans le monde. Le constat d'une croissance des allergies et des affections respiratoires en France (**Bentayeb et al., 2013**), et ce particulièrement chez les enfants, a incité les pouvoirs publics à mettre en place un Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) en 2001, placé sous la tutelle des Ministères en charge de la Construction, de la Santé et de l'Écologie. Créé avec le concours du CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment), de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie), de l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire, anciennement AFSSET Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail) et de l'ANAHA (Agence Nationale de l'Habitat), l'OQAI a pour missions principales :

- d'approfondir les connaissances liées à la composition chimique de l'air intérieur ;
- de mieux connaître et appréhender les environnements intérieurs en apportant des solutions adaptées à la prévention et au contrôle de la pollution ;
- de sensibiliser les professionnels et informer le grand public.

De 1990 à 2000, un premier inventaire à portée régionale ou locale des données françaises relatives à la QAI a été réalisé dans des immeubles de bureaux et autres établissements scolaires (**Mosqueron et al., 2001**). Puis, du 1^{er} octobre 2003 au 21 décembre 2005, une première campagne nationale sur la QAI a été menée dans 567 résidences réparties dans 74 communes, 50 départements et 19 régions françaises (**OQAI, 2006**). Dans cette campagne de grande envergure, chaque logement a été étudié pendant près d'une semaine. Les concentrations des polluants ont été mesurées à l'intérieur des logements, dans les garages attenants et à l'extérieur. L'analyse de ces résultats a permis de faire un état de la pollution de l'air dans les logements en France. Les polluants chimiques, en particulier les composés organiques volatils (COV), sont fortement présents dans les logements puisque leur fréquence d'apparition va par exemple de 2,3% pour le 2-butoxy-éthylacétate à 100% pour l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, l'hexaldéhyde, le toluène ou encore les m/p xylènes. Les COV regroupent l'ensemble des molécules formées d'atomes de carbone et d'hydrogène et d'autres molécules où une partie des atomes de carbone est remplacée par des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène ou une partie des atomes d'hydrogène par du chlore (**Cancer-Environnement, 2018**). Le **Tableau 1** rassemble quelques propriétés physiques et chimiques de COV présents dans l'air intérieur. Dans cette catégorie, il faut distinguer les composés volatils (COV) dont la température d'ébullition est comprise entre 50°C et 240-260°C des COV semi-volatils (COSV) pour lesquels la température d'ébullition est comprise entre 240-260°C et 380-400°C (**Observatoire régionale de santé d'Ile-de-France, 2007**).

Tableau 1 : Quelques propriétés physico-chimiques de divers COV présents dans l'air intérieur.

Famille de composés chimiques	Nom	Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Facteur de conversion (dans l'air à 20°C)	Pression de vapeur saturante	Apparence	Caractéristique odorante (Léger, 2017)
Aldéhydes	Formaldéhyde	CH ₂ O	30,03	- 19,5 (98°C pour solution à 37%)	1 ppb = 1,25 µg.m ⁻³ (INERIS, 2010)	4,4.10 ⁵ Pa (à 20°C)	Gaz incolore	Pôle « Alkyl »
	Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O	44,05	20,2	1 ppb = 1,80 µg.m ⁻³ (INERIS, 2017)	1,01.10 ⁵ Pa (à 20°C)	Liquide incolore	
Hydrocarbures aromatiques	Benzène	C ₆ H ₆	78,11	80,1	1 ppb = 3,25 µg.m ⁻³ (INERIS, 2011)	10,0 kPa (à 20°C)	Liquide incolore	Pôle « Phénolé pyrogéné » et « Terpénique »
	Toluène	C ₇ H ₈	92,14	110,6	1 ppb = 3,83 µg.m ⁻³ (INERIS, 2016)	2,9 kPa (à 20°C)	Liquide incolore	
	Naphtalène	C ₁₀ H ₈	128,17	217,9	1 ppb = 5,24 µg.m ⁻³ (INERIS, 2015)	10,5 Pa (à 25°C)	Solide incolore	
	Éthylbenzène	C ₈ H ₁₀	106,16	136,2	1 ppb = 4,41 µg.m ⁻³ (INERIS, 2005)	944 Pa (à 20°C)	Liquide incolore	
Hydrocarbures halogénés	Tétrachloroéthylène	C ₂ Cl ₄	165,83	121,0	1 ppb = 6,90 µg.m ⁻³ (INERIS, 2014)	1,90 kPa (à 20°C)	Liquide incolore	Pôle « Aminé »
	Chloroforme	CHCl ₃	119,38	62,0	1 ppb = 4,96 µg.m ⁻³ (INERIS, 2011)	21,2 kPa (à 20°C)		

L'air intérieur présente ainsi des niveaux de concentrations en COV plus élevés qu'en extérieur (*Figure 1*). Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'hexaldéhyde, le toluène et les xylènes font partie des polluants chimiques les plus abondants dans l'air intérieur.

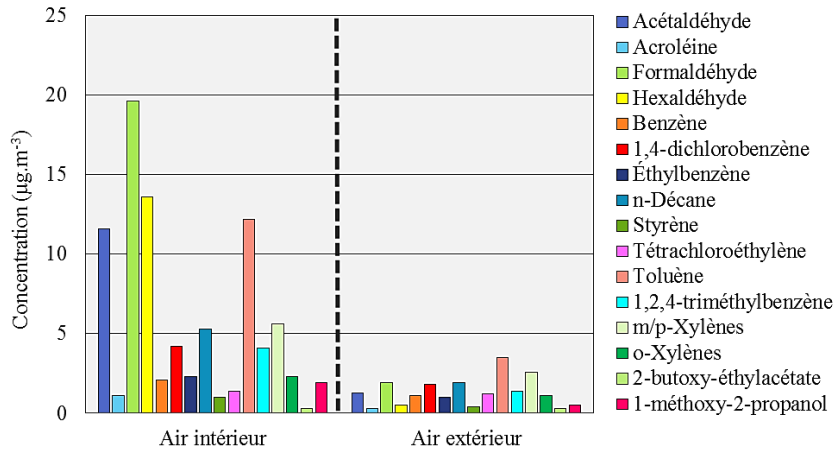


Figure 1 : Comparaison des concentrations moyennes en quelques COV présents dans l'air intérieur (habitats et garages) comparées à celles en air extérieur (adapté d'OQAI, 2006).

Outre les COV, nous trouvons également des oxydes de carbone, CO₂ et CO provenant de l'utilisation de chaudière et de cheminée (**Picbleu, 2018**), des polluants physiques comme les particules et les fibres (**Fédération française du bâtiment, 2017**), des polluants biologiques regroupant allergènes (**Association Asthme & Allergies, 2012**), moisissures et autres bactéries, ces dernières émettant elles-mêmes des COV (**INSPQ, 2003 ; Lechner et al., 2005**). Même si les concentrations des polluants sont généralement faibles, de l'ordre de quelques µg.m⁻³ à quelques dizaines de µg.m⁻³, une exposition chronique peut conduire à l'apparition de symptômes et pathologies divers.

A.2. Impacts sanitaires de la pollution de l'air

Les troubles de la santé potentiellement associés à une mauvaise QAI sont nombreux. Ils peuvent aller de la simple gêne (olfactive, somnolence, irritations des yeux et de la peau) à l'apparition ou l'aggravation de pathologies aiguës ou chroniques : allergies respiratoires, intoxications, cancers, etc. L'exposition à des allergènes de l'environnement intérieur peut en particulier provoquer des exacerbations de l'asthme chez les personnes sensibles. De même, les moisissures, ainsi que les composés libérés (mycotoxines, COV), sont également reconnus comme pouvant être à l'origine de pathologies allergiques. Les cardiopathies ischémiques (CPI) recouvrent un ensemble de troubles dus à l'insuffisance des apports d'oxygène au muscle cardiaque pouvant entraîner des lésions du myocarde de gravité variable, de l'ischémie à la nécrose myocardique. D'après des données de l'OMS (OMS, 2014), environ 26% des décès de la pollution de l'air intérieur concernent ce type de pathologies. Les autres conséquences de cette pollution sur les habitants sont présentées sur la *Figure 2*.

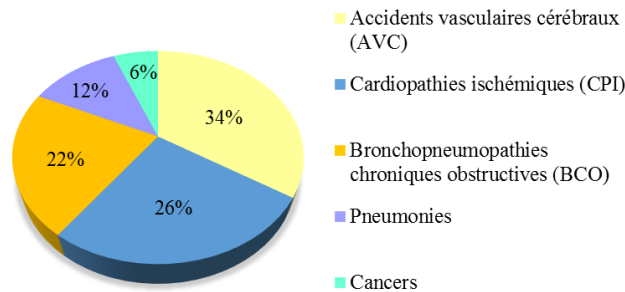


Figure 2 : Impacts sanitaires des polluants présents dans l'air intérieur (adapté de l'OMS, 2014).

Concernant les COV, ils ont des effets très néfastes sur la santé. Quel que soit le polluant, deux types d'effets sont à distinguer : les effets aigus dus à des concentrations élevées en polluants et les effets chroniques relatifs à une exposition continue à de faibles concentrations. Les effets aigus apparaissent surtout en milieu professionnel lors de fuites ou de déversements importants, suite notamment à des rejets accidentels massifs de COV dans des milieux confinés. Ceux-ci peuvent induire de sérieuses conséquences sur la santé : irritations des yeux, des muqueuses des voies respiratoires, troubles cardiaques et du système nerveux, céphalées. La gravité de l'exposition aux risques d'émanations toxiques des COV dépend de plusieurs facteurs : la toxicité de la molécule chimique, la voie d'exposition (respiratoire, cutanée, digestive, oculaire), la concentration, la fréquence, la durée d'exposition, etc.

Les expositions chroniques de la population à un cocktail de polluants présents dans l'air intérieur peuvent fortement varier d'un foyer à un autre selon le mode de vie des habitants. La présence de fumeurs, le bricolage, l'usage de produits de nettoyage, de parfums d'ambiance, d'insecticides ou encore les effluves de cuisine sont autant de sources d'émission d'une grande diversité de polluants. Outre les émissions dues aux activités humaines, les matériaux de construction (mousses isolantes, cloisons, etc.) et de décoration (revêtements muraux et sol, peinture, vernis, mobilier en pin ou bois contreplaqué, etc.) peuvent également émettre des polluants.

Les conclusions des campagnes de mesures de l'OQAI croisées avec les données du groupe de travail européen INDEX (Critical Appraisal of the Setting and Implementation on Indoor Exposure Limits in European Union) ont alors conduit l'ANSES à définir une liste de 56 polluants d'intérêt devant faire l'objet d'une valeur guide de qualité d'air intérieur (VGAI) classés par ordre de priorité (ANSES, 2007). L'objectif est de proposer des concentrations de polluants dans l'air intérieur visant à protéger la population d'effets sanitaires liés à une exposition par inhalation. Le **Tableau 2** présente la liste hiérarchisée proposée par l'ANSES des composés à surveiller en priorité.

Tableau 2 : Liste hiérarchisée proposée par l'ANSES des composés à surveiller dans l'air intérieur (adapté d'ANSES, 2007).

Groupe A	Groupe B	Groupe C	Groupe D	Groupe I
Substances hautement prioritaires	Substances très prioritaires	Substances prioritaires	Substances non prioritaires	Substances inclassables
Formaldéhyde Benzène Dichlorvos Particules de diamètre inférieur à 10 µm (PM ₁₀) Radon Phtalate de di(2-éthylhexyle) (DEHP) Naphtalène Dioxyde d'azote Monoxyde de carbone	Acétaldéhyde Allergènes de chien et chat Allergènes d'acariens Toluène Trichloroéthylène Dieldrine Plomb SCCP Tétrachloroéthylène Aldrine Xylènes Styrène	Ammoniac, Amiante Parathion, Propoxur 1,2,4-triméthylbenzène, Lindane 1,4-dichlorobenzène d-limonène, Éthylbenzène Endotoxines Benzaldéhyde, Hexaldéhyde, Valéraldéhyde BBP, DiBP, DEP, DiNP, DiDP HBCD, PentaBDE, DOT, MBT, MOT 2-éthyl-1-hexanol, Butylacétate, Terbutylazine, 2-butoxyéthanol Heptachlore époxyde, Heptachlore HexaBDE, TétraBDE, décaBDE, HeptaBDE, tribDE Alpha-HCH, Alpha-pinène Isobutyraldéhyde Isovaléraldéhyde n-décane, n-undécane TBT, FMA, Folpel, TBBP-A, DBT DEP, DnBP 1-méthoxy-2-propanol, Champs e.m Diazinon, Méthyl-parathion	4,4'DDT DMP 1,1,1-trichloroéthane 4OP, 4TMBP Chlordane Malathion, Métachlore TeBT, Trifluraline Atrazine, Carbaryl Permethrin TCHT, TPT Alachlore Chlorpyrifos Coumafène Diflufénicanil, Diuron Fenoxaprop-p-éthyl Isoproturon	2-éthoxyéthylacétate 2-méthoxyéthanol 2-méthoxyéthylacétate Alkyl phénol (4NP) DPP Endosulfan 2-éthoxyéthanol Oxadiazon

Parmi ces éléments, le formaldéhyde ubiquiste, le benzène et le naphtalène ont été classés comme composés « hautement prioritaires » à surveiller en raison de leur caractère cancérigène avéré pour l'Homme. Le phtalate de di(2-éthylhexyle) (DEHP), classé en groupe A, est l'un des phtalates les plus utilisés dans l'industrie des plastiques. Les phtalates servent à rendre les matières plastiques souples et sont reconnus comme étant des perturbateurs endocriniens. Le toluène et les xylènes, très présents dans l'air intérieur, sont toxiques par ingestion ou inhalation et ont été classés comme « très prioritaires ». L'inhalation du toluène peut irriter le nez et la gorge. Les symptômes peuvent entraîner l'apparition de maux de tête, des nausées, des étourdissements voire une perte de connaissance lors d'une forte exposition. Le toluène est un irritant cutané et oculaire avec des symptômes tels des douleurs et des



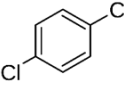

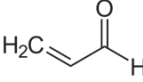



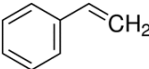
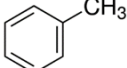
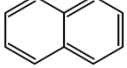
affections de la peau en cas de projections cutanées (**Biomnis, 2013**). Le naphthalène présente des risques pour les voies respiratoires dans de rares cas d'exposition aiguë à de très fortes doses (**Cancer-Environnement, 2018**). De plus, il peut induire des anémies hémolytiques chez l'Homme ce qui conduit à une destruction prématurée des globules rouges dans le sang (**INERIS, 2015**).

Un classement des polluants de l'air présents dans les logements a été établi par l'OQAI en fonction de leur toxicité, leur fréquence d'apparition dans les logements mais aussi par rapport aux concentrations mesurées (**OQAI, 2005**). Un indice de hiérarchisation (IH) a été proposé en tenant compte de trois sous-indices :

- un 1^{er} indice de toxicité aiguë (I_A) reflète l'impact sanitaire potentiel d'une substance dans des conditions d'exposition aiguë dans les logements. Ce premier indice est déterminé, pour un composé donné, en calculant le rapport $\frac{C_{air}}{VTR_{aig\grave{u}e, inhalation}}$ avec C_{air} la concentration médiane du composé dans l'air intérieur et $VTR_{aig\grave{u}e, inhalation}$ la valeur toxicologique de référence aiguë par voie respiratoire (inhalation) du même composé. En fonction de la valeur du rapport, un score compris entre 1 et 5 est attribué pour aboutir à la valeur de I_A (exemple : score = 5 si $I_A > 1$; score = 0 si $I_A < 0,01$) ;
- un 2^{ème} indice de toxicité chronique (I_C) divisé en deux avec tout d'abord un indice de cancérogénicité (score de 0 à 5, potentiel caractère cancérogène) et un indice d'effet potentiel chronique (score de 0 à 5, effets sanitaires potentiellement chroniques). L'indice de cancérogénicité est lié aux classifications établies par le Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC) et l'agence américaine de protection de l'environnement US-EPA. L'indice d'effet potentiel chronique correspond au rapport $\frac{C_{air}}{VTR_{chronique, inhalation}}$ avec C_{air} la concentration médiane du polluant dans l'air intérieur et $VTR_{chronique, inhalation}$ la concentration dans l'air à partir de laquelle peuvent survenir des effets sanitaires ou une augmentation de la probabilité d'un cas pour un million de développer un cancer ;
- un 3^{ème} indice de fréquence de détection à l'intérieur des logements (I_F) caractéristique de la fréquence à laquelle une substance est détectée dans les environnements intérieurs. Il se réfère à un pourcentage de mesurages supérieur à la limite de quantification analytique (exemple : score = 1 si $I_F < 0,2$; score = 5 si $I_F \geq 0,8$).

L'indice de hiérarchisation (IH) a été calculé selon une démarche d'évaluation quantitative des risques sanitaires potentiels par voie respiratoire car la majorité des substances présentes dans les environnements intérieurs se trouvent sous la forme de vapeur. Chaque substance possède un IH calculé en sommant les valeurs de ces trois sous-indices et est compris entre 0 et 20. Le tableau ci-dessous (**Tableau 3**) regroupe les principaux COV de l'air intérieur classés selon cette démarche soit comme « hautement prioritaires » ($IH \geq 15$) ou comme « très prioritaires » ($IH \geq 10$).

Tableau 3 : Risques sanitaires de quelques COV présents dans l'air intérieur et classement en fonction de l'indice de hiérarchisation (IH) de l'OQAI.

COV	Numéro CAS	Molécule	Classification CIRC	IH	Risques sanitaires
Formaldéhyde	50-00-0		1	19	Cancérogène, toxicité aiguë, irritation cutanée, troubles digestifs, respiratoires, neurologiques (INRS, 2011)
Benzène	71-43-2		1	18	Mutagène, cancérogène, toxique, irritant cutané (INRS 2011)
1,4-Dichlorobenzène	106-46-7		2B	16	Irritant respiratoire, cutané, oculaire (INRS, 2016)
Acétaldéhyde	75-07-0		2B	16	Irritant oculaire et respiratoire (INRS, 2004)
Acroléine	107-02-8		3	17	Toxicité aiguë par inhalation, irritant cutané (INRS, 2015)
Chloroforme	67-66-3		2B	15	Toxique par inhalation et indigestion (INRS, 2006)
Tétrachloroéthylène	127-18-4		2A	14	Cancérogène, mutagène, irritant oculaire (INRS, 2012)
Trichloroéthylène	79-01-6		1	14	Toxicité aiguë en cas d'ingestion, troubles digestifs, neurologiques, cardiaques (INRS, 2011)
Styrène	100-42-5		2B	12	Nocif par inhalation, irritant cutané (INRS, 2016)
Toluène	108-88-3		3	12	Toxicité aiguë en cas d'indigestion, irritation oculaire et cutanée (INRS, 2012)
Naphtalène	91-20-3		2B	7	Nocif en cas d'indigestion, susceptible de provoquer le cancer (INRS, 2007)

Classification CIRC : 1-Cancérogène, 2A-Probablement cancérogène, 2B-Potentiellement cancérogène, 3-Inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'Homme.

La méthodologie de détermination de l'IH aux données présentées par l'ANSES donne un IH de 7 pour le naphtalène soit un classement comme une substance « prioritaire » (AFSSET, 2009).

A.3. Sources d'émission des COV

Les sources d'émission de COV sont nombreuses en air intérieur. La *Figure 3* regroupe l'ensemble des sources possibles au sein d'un habitat-type.

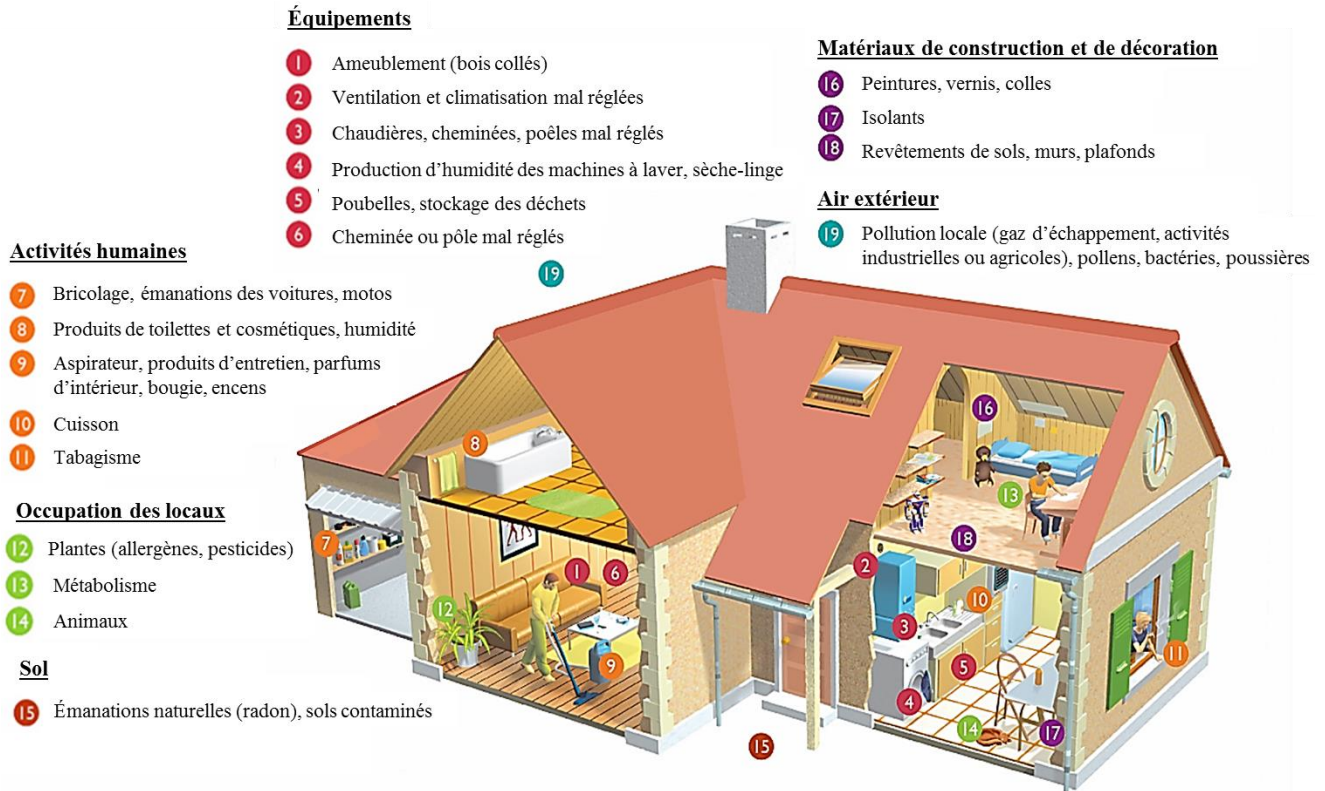


Figure 3 : Contributions de différentes sources d'émission de COV présentes dans un logement (adapté du guide ADEME, 2017)

Certains polluants peuvent provenir de plusieurs sources distinctes. C'est par exemple le cas du formaldéhyde (ANSES, 2018) et de l'acétaldéhyde (ANSES, 2014) issus des processus de combustion de matières organiques (n°11 : tabagisme, n°10 : cuisson des aliments et n°6 : chauffage domestique au bois) (Cerqueira *et al.*, 2013), des matériaux de construction, de décoration (n°16 : colles), de l'ameublement et des produits de consommation courante (n°9 : nettoyeurs de sols, n°18 : parquets, stratifiés, décapants, dalles et flocages, etc.). Le formaldéhyde entre aussi dans la composition d'environ 5% des produits chimiques utilisés et émis en grande quantité notamment par les produits d'entretien, de bricolage, la fumée de tabac ou encore par les revêtements de murs, sols (FCBA INFO, 2013). Il est également retrouvé dans les colles (Actu-Environnement, 2011) servant à la fabrication de particules de bois (contreplaqués), dans les mousses isolantes (phénol-formaldéhyde) ou encore dans les cosmétiques (De Groot *et al.*, 2010).

Les sources d'émission des composés chlorés (trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et chloroforme) proviennent essentiellement des activités humaines. Le trichloroéthylène (ANSES, 2009) est retrouvé dans les produits domestiques comme les détachants de moquettes et autres lingettes de sol (n°9). Quant au tétrachloroéthylène, il est très utilisé dans les matériaux de construction et de décoration tels que les peintures et les vernis (n°16). Par ailleurs, lorsque l'habitat se trouve à proximité d'une blanchisserie/teinturerie, les teneurs peuvent être élevées (ANSES, 2016). En effet, le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène sont utilisés comme solvants pour le nettoyage à sec des vêtements. Dans les piscines couvertes, les concentrations en chloroforme au-dessus du niveau de l'eau sont les plus

élevées jusqu'à plus de $600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ au-dessus de certains bassins (OQAI, 2011). Le chloroforme est généré par réaction entre les produits de chloration de l'eau des piscines et les substances organiques apportées par les baigneurs (via la salive, la sueur, etc.) (OQAI, 2008). Il peut même être généré pendant la douche lorsque l'eau du robinet est particulièrement bien chlorée (Jo *et al.*, 1990).

Les composés aromatiques (benzène, toluène, xylènes, styrène, naphthalène) proviennent en grande partie des émissions des matériaux de construction et de décoration. L'utilisation du benzène en tant que solvant est interdite. En effet, depuis 1991, il est interdit de commercialiser pour le public des solvants contenant plus de 0,1% de benzène. Dans le milieu professionnel, il est également interdit d'utiliser des dissolvants et diluants pouvant renfermer plus de 0,1% en poids de benzène, excepté lorsque ces produits sont utilisés en vase clos. Le toluène est un solvant utilisé dans les peintures, vernis et autres produits de finition liquides (n°16). Il sert également pour la fabrication de colorants, de produits pharmaceutiques, de colles ou par exemple de produits détergents (CNESST, 2004). Dans les logements, les isolants (n°17) sont constitués de polystyrène expansé ou extrudé à l'origine d'émissions de styrène (CNISAM, 2010). Le bricolage et les différents produits d'entretien (n°7 et 9) sont également des sources potentielles de benzène et toluène. Une étude a mis en évidence des teneurs en COV et entre autres en toluène relativement élevées provenant de la combustion d'encens et de bougies d'intérieur (Maupetit *et al.*, 2009 ; Manoukian *et al.*, 2016). Généralement sous forme solide, le naphthalène peut également être libéré à température ambiante sous forme gazeuse dans l'air intérieur (HCSP, 2012). Le naphthalène a longtemps été utilisé dans les boules de naphthaline, un dérivé du naphthalène, qui avaient pour principale utilisation de repousser les mites mais également de parfumer le linge de maison (Cancer-Environnement, 2018). Cette utilisation est interdite par la commission européenne depuis 2009 (interdiction d'utilisation dans les biocides). Dans l'air intérieur des habitats, du naphthalène en petite quantité est susceptible d'être émis par la fumée de tabac (n°11) ainsi que par le chauffage domestique au bois (n°6) (INERIS, 2015). Les logements des habitants fumeurs ont les concentrations en naphthalène les plus élevées (Li *et al.*, 2010). Les xylènes sont présents naturellement dans l'environnement (feu de forêt, pétrole brut, etc.), les sources d'émission sont principalement liées aux activités humaines. Les teneurs élevées peuvent être mesurées à proximité des voitures et motos (n°7) dues à la forte présence des xylènes dans les essences (INERIS, 2006).

Des sources secondaires de polluants peuvent exister. Elles sont dues aux différents phénomènes d'oxydation pouvant se produire en air intérieur, principalement par réaction soit avec l'ozone soit avec les radicaux hydroxyles (OH) (Weschler, 2004). L'ozone, provenant essentiellement de l'air extérieur, peut rentrer dans l'habitat par les voies d'aération et réagir avec des hydrocarbures insaturés conduisant à la formation de radicaux hydroxyles, de composés carbonylés, d'acides carboxyliques ou encore d'aérosols organiques secondaires (Nicolas, 2006). Les radicaux hydroxyles, formés par réaction entre l'ozone et les hydrocarbures insaturés ou par réaction d'hydrolyse de NO_2 à la surface des matériaux, réagissent avec de nombreuses familles de COV retrouvés dans l'air intérieur et peuvent conduire à la formation de composés oxygénés (Uhde *et al.*, 2007).

Les premiers bilans des campagnes de mesures de polluants de l'air intérieur de l'OQAI ont contribué à une prise de conscience des pouvoirs publics et à la mise en place du premier Plan National Santé-Environnement (PNSE).

A.4. Stratégies de régulation des polluants gazeux dans l'air intérieur

A.4.1. Notions de valeurs guides de qualité d'air intérieur

Les trois objectifs majeurs du Plan National Santé-Environnement (PNSE 2004-2008) sont de « garantir un air et boire une eau de bonne qualité », de « prévenir les pathologies d'origine environnementale et notamment les cancers » et de « mieux informer le public et protéger les populations sensibles (enfants et femmes enceintes) » (**Ministère de la transition écologique et de la santé, 2017**). Ces objectifs se déclinent en 45 actions, celles relatives à la pollution de l'air intérieur étant de :

- mieux connaître les déterminants de la QAI et renforcer la réglementation ;
- réduire les émissions polluantes provenant des installations de chauffage du secteur résidentiel tertiaire ;
- réduire l'exposition au radon dans les bâtiments à usage d'habitation et mieux évaluer le risque ;
- limiter l'exposition de la population aux fibres minérales artificielles ;
- renforcer les capacités d'évaluation des risques sanitaires liés aux substances chimiques ;
- réduire les expositions professionnelles aux agents cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR), notamment celles concernant les poussières de bois, le benzène, le plomb et les fibres céramiques réfractaires, en renforçant et en modernisant les moyens de contrôle et les services de santé et sécurité au travail.

Depuis 2004, l'ANSES travaille à l'élaboration de VGAI fondées exclusivement sur des critères sanitaires, pour apporter aux pouvoirs publics des éléments utiles à la gestion du risque sanitaire que pourrait subir la population (**ANSES, 2018**). Les VGAI ont été définies comme les concentrations dans l'air d'une substance chimique en dessous desquelles aucun effet sanitaire ou aucune nuisance ayant un retentissement sur la santé n'est attendu pour la population générale. Elles peuvent être révisées en tenant compte de l'état des connaissances actuelles.

L'objectif premier d'une VGAI est de proposer un cadre de référence pour protéger les habitants des effets sanitaires liés à une exposition à une pollution de l'air intérieur par inhalation. Les VGAI ont été mises en place selon trois terminologies et en fonction des durées d'exposition considérées (**ANSES, 2016**) :

- une VGAI à court terme si l'effet critique apparaît après une courte durée d'exposition, de l'ordre de 15 min à quelques jours (unique et à une concentration élevée). Cette valeur protège la population d'effets immédiats ;

- une VGAI intermédiaire permettant de protéger la population dans le cas d'une exposition à une substance pendant une durée supérieure à quelques jours mais inférieure à un an ;
- une VGAI à long terme si l'effet critique survient à une exposition à long terme ou dans le cas d'une accumulation de la substance. La population est alors protégée plus d'une année (en continu).

Le **Tableau 4** présente les polluants gazeux toxiques et quelques COV d'intérêt de l'air intérieur ayant fait l'objet d'une expertise de l'ANSES avec l'établissement de VGAI (ANSES, 2018).

Tableau 4 : VGAI pour quelques polluants gazeux toxiques et COV retrouvés dans les logements (adapté d'ANSES, 2018).

COV	Année de parution	Type de VGAI : pour une exposition de	VGAI
Monoxyde de carbone (CO)	2007	À court terme : 8h	10 mg.m ⁻³
		1h	30 mg.m ⁻³
		30 min	60 mg.m ⁻³
		15 min	100 mg.m ⁻³
Benzène	2008	À court terme : 1 à 14 jours	30 µg.m ⁻³
		Intermédiaire : 14 jours à 1 an	20 µg.m ⁻³
		À long terme : > 1 an	10 µg.m ⁻³
		À long terme : une vie entière (correspond à un niveau de risque de 10 ⁻⁶)	0,2 µg.m ⁻³
		À long terme : une vie entière (correspond à un niveau de risque de 10 ⁻⁵)	2 µg.m ⁻³
Naphtalène	2009	À long terme : > 1 an	10 µg.m ⁻³
Trichloroéthylène	2009	Intermédiaire : 14 jours à 1 an	800 µg.m ⁻³
		À long terme : une vie entière (correspond à un niveau de risque de 10 ⁻⁶)	2 µg.m ⁻³
		À long terme : une vie entière (correspond à un niveau de risque de 10 ⁻⁵)	20 µg.m ⁻³
Tétrachloroéthylène	2010	À court terme : 1 à 14 jours	1380 µg.m ⁻³
		À long terme : > 1 an	250 µg.m ⁻³
Dioxyde d'azote	2013	À court terme : 1h	200 µg.m ⁻³
		À long terme : > 1 an	20 µg.m ⁻³
Acroléine	2013	À court terme : 1h	6,9 µg.m ⁻³
		À long terme : > 1 an	0,8 µg.m ⁻³
Acétaldéhyde	2014	À court terme : 1h	3000 µg.m ⁻³
		À long terme : > 1 an	160 µg.m ⁻³
Éthylbenzène	2016	À court terme : 24h	22000 µg.m ⁻³
		À long terme : > 1 an	1500 µg.m ⁻³
Formaldéhyde	Mise à jour en 2018	À court terme : à respecter de manière répétée et continue pour toute une journée	100 µg.m ⁻³
Toluène	2018	À respecter pour une mesure sur le court ou le long terme	20000 µg.m ⁻³

A.4.2. Plans Nationaux Santé-Environnement et Grenelle de l'Environnement

Depuis 2007, la thématique Santé-Environnement est au cœur des engagements du Grenelle de l'Environnement. Dans la continuité du 1^{er} Plan National Santé-Environnement (PNSE 2004-2008), plusieurs actions françaises ont été menées depuis 2004 et sont résumées dans le **Tableau 5 (Ministère des Solidarités et de la Santé, 2017)**.

Tableau 5 : Liste des actions françaises menées depuis 2004 pour améliorer la QAI.

Actions françaises	Date	Contenu concernant l'air intérieur
PNSE 1	2004 – 2008	Action 14 : Mieux connaître les déterminants de la QAI et renforcer la réglementation
		Action 15 : Mettre en place un étiquetage des caractéristiques sanitaires et environnementales des matériaux de construction
Loi Grenelle 1	2009	Souligne la nécessité d'améliorer la QAI, notamment dans les établissements recevant un public vulnérable
PNSE 2	2009 – 2013	Action 7 : Mieux connaître et limiter les sources de pollution à l'intérieur des bâtiments
		Action 8 : Construire sainement par la limitation des sources dans le bâti et la maîtrise des installations d'aération, de ventilation et de climatisation
		Action 9 : Mieux gérer la QAI dans les lieux publics
		Action 10 : Réduire les expositions liées à l'amiante
Loi Grenelle 2	2010	Interdiction d'employer le trichloroéthylène, le benzène, le phtalate de bis (2-éthylhexyle) et le phtalate de dibutyle dans les matériaux de construction et les produits de décoration
		Mise en place d'une surveillance obligatoire de la QAI dans certains établissements recevant du public (écoles, crèches, gares, etc.) (Décrets n°2011-1727, 2011-1728 et 2012-14)
		Mise en place d'un étiquetage obligatoire des émissions polluantes des produits de construction et de décoration (Décret n°2011-321)
PNSE 3	2015 – 2019	Action 49 : Mettre en œuvre le plan de QAI annoncé par le gouvernement

Entre 2009 et 2013, un des objectifs principaux du PNSE 1 est repris dans le PNSE 2 avec la volonté de mettre en place un étiquetage des émissions de substances polluantes des matériaux de construction et de décoration. Ainsi, dans l'optique d'améliorer la QAI et de poursuivre et amplifier les actions conduites par les deux précédents PNSE dans le domaine de la santé environnementale, le gouvernement a mis en place des modes d'action à savoir un étiquetage des produits de construction et d'ameublement sur leurs émissions en polluants volatils. En 2010, la Loi Grenelle 2 fait interdire l'utilisation de plusieurs substances comme le benzène ou certains phtalates, substances émises par ces matériaux de construction et de décoration. Les décrets n°2011-1727, 2011-1728 et 2012-14 imposent une surveillance progressive de la QAI dans les ERP (Établissements recevant du public) à compter de janvier 2018. Un PNSE 3 (2015-2019) a vu le jour en 2015 afin de consolider les acquis et progrès accomplis au cours des PNSE 1 et 2 (**Ministère de la transition écologique et santé, 2017**) avec 10 actions dites immédiates dont certaines concernant plus ou moins directement les

polluants des environnements intérieurs (nanomatériaux, contamination des sols, perturbateurs endocriniens, pollens, pesticides, etc.)

A.4.3. Étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement

Le premier engagement sur la mise en place d'un étiquetage des matériaux émissifs a pour objectif de minimiser les émissions des matériaux de construction et d'ameublement. Il s'agit d'inciter d'une part les industriels à réduire les émissions de leurs produits et d'informer d'autre part les consommateurs pour qu'ils puissent privilégier les produits les moins émissifs. Depuis le 1^{er} septembre 2012, la totalité des matériaux de construction et de décoration sont concernés par l'arrêté du 19 avril 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction, de revêtement de mur et de sol, des peintures et des vernis (JORF, 2011). Depuis cette date, les matériaux introduits sur le marché sont munis d'une étiquette simple et lisible présentée en *Figure 4*.

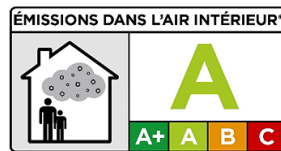


Figure 4 : Étiquette indiquant la classe d'émission d'un matériau de construction et de décoration (JORF n°1011 du 13 mai 2011).

L'arrêté spécifie quant à lui une liste de dix COV à laquelle s'ajoutent les COV totaux (COVT) et dont la classe d'émission est définie en donnant les concentrations en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (*Tableau 6*). La classe d'émission est déterminée sur la base de mesures réalisées en laboratoire après 28 jours de conditionnement du matériau. L'échelle de classe est précisée à l'aide d'un code couleur facilement compréhensible et permet de situer le produit quant à sa performance : la notation s'étend de la classe d'émission « A⁺ » (le produit émet de faibles quantités) à la classe d'émission « C » (le produit émet de fortes quantités). Les concentrations limites de la classe A⁺ sont représentatives des teneurs correspondant aux VGAI recommandées par l'ANSES (ANSES, 2016).

Tableau 6 : Liste des dix COV concernés par l'étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (JORF n°1011 du 13 mai 2011).

	Classe d'émission (concentrations en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
	A ⁺	A	B	C
Formaldéhyde	< 10	< 60	< 120	> 120
Acétaldéhyde	< 200	< 300	< 400	> 400
Toluène	< 300	< 450	< 600	> 600
Tétrachloroéthylène	< 250	< 350	< 500	> 500
Xylènes	< 200	< 300	< 400	> 400
1,2,4-Triméthylbenzène	< 1000	< 1500	< 2000	> 2000
1,4-Dichlorobenzène	< 60	< 90	< 120	> 120
Éthylbenzène	< 750	< 1000	< 1500	> 1500
2-Butoxyéthanol	< 1000	< 1500	< 2000	> 2000
Styrène	< 250	< 350	< 500	> 500
COVTs	< 1000	< 1500	< 2000	> 2000

L'élaboration de ces classes est basée sur la détermination des taux d'émission de chacun des dix COV de la liste (ainsi que des COVT). Les classes sont ensuite données en fonction de l'usage principal qu'il serait fait du matériau et en rapport à une pièce modèle. Cette pièce de référence possède un volume de 30 m³, un taux de renouvellement d'air de 0,5 h⁻¹ (le nombre de fois où le volume d'air de la pièce est renouvelé par période d'une heure) et d'autres éléments décrits dans le **Tableau 7**. Le taux de charge correspond au rapport de la surface du matériau émissif installé dans la pièce sur le volume de cette même pièce.

Tableau 7 : Caractéristiques de la pièce de référence utilisée pour la détermination des classes d'émission des matériaux de construction et d'ameublement (étiquetage des matériaux).

	Surface (m ²)	Taux de charge $\frac{S}{V}$ (m ² .m ⁻³)
Sol	12	0,4
Plafond	12	0,4
Une porte	1,6	0,05
Une fenêtre	2	0,07
Murs (moins fenêtre et porte)	31,4	1
Joints et autres surfaces réduites	0,2	0,007

Pour analyser et mesurer les teneurs des COV en air intérieur, plusieurs techniques sont utilisées. Elles sont décrites dans la section suivante.

B. Techniques d'analyse et de mesure des COV en air intérieur

Les mesures des concentrations des COV sont essentiellement réalisées avec des analyseurs automatiques de type chromatographique ou par des prélèvements sur cartouche suivis d'une analyse en laboratoire. Certes, les méthodes pour la mesure de COV présents dans l'air sont nombreuses (**Woolfenden, 2010**) mais nous ne présenterons que les méthodes les plus utilisées.

B.1. Méthodes d'échantillonnage et d'analyse des COV dans l'air

B.1.1. Les analyseurs automatiques de type chromatographique

Les concentrations en COV rencontrées dans l'air sont faibles, de l'ordre de quelques ng.m⁻³ à quelques µg.m⁻³. C'est la raison pour laquelle, lors de leur mesure, ils sont généralement préconcentrés par adsorption physique. La préconcentration des COV ciblés peut être réalisée à l'aide d'un piège contenant un adsorbant solide comme du carbone graphité ou un polymère poreux réticulé (**Woolfenden, 2010**).

Les analyseurs automatiques de type chromatographes en phase gazeuse (CPG) sont munis d'un système automatisé assurant plusieurs fonctionnalités :

- le prélèvement de l'air à débit constant sur une durée prédéfinie ;

- la préconcentration des COV ciblés dans un piège contenant un adsorbant solide régulé en température ;
- la désorption thermique suivie d'une injection dans la colonne du CPG ;
- la séparation chromatographique des COV ;
- l'analyse quantitative à l'aide d'un détecteur placé en sortie de colonne.

Les différents dispositifs composant les analyseurs de type chromatographique présentent l'avantage de pouvoir suivre les concentrations en COV avec une fréquence rapide. Cependant, plusieurs inconvénients sont à remarquer comme le coût élevé de l'installation (plus de 30 k€), une maintenance périodique ainsi que la nécessité d'une alimentation électrique et en gaz (hydrogène, hélium, air sec).

B.1.2. L'échantillonnage par prélèvement sur cartouche

Comme mentionné plus haut, les concentrations en COV dans l'air sont faibles. Quelques caractéristiques physico-chimiques d'adsorbants souvent utilisés pour l'échantillonnage des COV sont présentées ci-dessous (INRS, 2000) :

- les charbons actifs (CA) sont des charbons de bois souvent employés pour le prélèvement d'hydrocarbures aliphatiques, benzéniques, chlorés ou encore pour des esters ;
- les tamis moléculaires (TM) sont à base de charbons nanoporeux (tamis moléculaires carbonés-TMC), d'aluminosilicates ou de zéolites (tamis moléculaires minéraux) ;
- les carbones graphités (CG) sont des produits dérivés du carbone et des adsorbants inertes obtenus par combustion incomplète de produits pétroliers comme le goudron ;
- les polymères poreux (PP) peuvent se présenter sous forme de billes dures et peuvent être à base de polymère d'oxyde de 2,6-diphényle, de polystyrène-divinylbenzène, etc.

Lors de la phase de désorption, les COV préalablement piégés sont désorbés thermiquement et analysés par chromatographie en phase gazeuse. S'il s'agit d'une dérivation chimique, un support poreux (gel de silice par exemple) est imprégné d'un agent chimique comme la 2,4-DiNitroPhénylHydrazine (2,4-DNPH) qui réagit avec les composés carbonyles (aldéhydes et cétones) pour former les hydrazones correspondants. Les produits ainsi formés sont dans ce cas élués avec un solvant, séparés par chromatographie en phase liquide et détectés optiquement. Les cartouches utilisées pour l'échantillonnage des COV contiennent des adsorbants de nature diverse.

B.1.2.i) Prélèvement actif

Dans le cas d'un échantillonnage par prélèvement actif sur cartouche, l'air ambiant est prélevé à un débit volumique constant à travers une cartouche contenant soit un adsorbant solide soit un agent chimique de dérivation. Le débit d'air est contrôlé par un système de régulation (ex : régulateur de débit massique RDM, orifice critique, etc.). Une fois le prélèvement effectué, la cartouche est stockée avant d'être analysée en laboratoire. La *Figure 5* décrit le principe de fonctionnement de l'échantillonnage par prélèvement actif sur

cartouche, le débit d'air étant contrôlé dans cet exemple à l'aide d'un RDM.

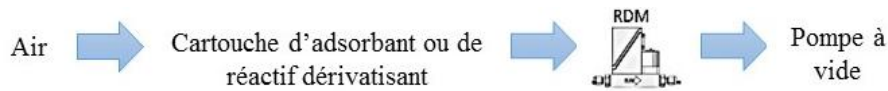


Figure 5 : Principe de l'échantillonnage par prélèvement actif sur cartouche.

La concentration d'un COV notée C (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) est alors calculée à partir de l'Équation n°1. Elle dépend de la masse du COV prélevée et déterminée par CPG (notée m en μg), du débit de prélèvement Q ($\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$) et enfin de la durée du prélèvement (notée t en min).

$$C = \frac{m}{Q \times t} \quad \text{Équation n°1}$$

B.1.2.ii) Prélèvement passif

Dans le cas du prélèvement passif, il s'agit d'exposer la cartouche contenant le même type d'adsorbant dans un volume d'air statique. Dans ce cas, c'est le principe de la diffusion des molécules dans l'air, basé sur les lois de Fick, qui est utilisé. Nous présenterons l'exemple des échantillonneurs à symétrie radiale (Figure 6). Une cartouche grillagée en acier inoxydable contenant l'adsorbant est placée à l'intérieur d'une membrane poreuse permettant de limiter la diffusion des molécules et ainsi le débit d'échantillonnage mais également l'influence de la vitesse du vent sur la mesure. La Figure 6 présente un exemple de tube à diffusion radiale commercialisé par la marque Radiello® (LCSQA, 2004).

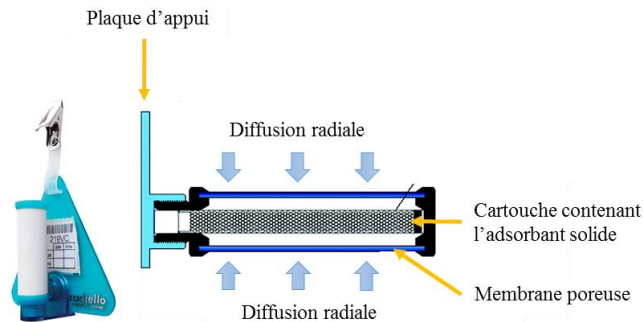


Figure 6 : Principe de l'échantillonnage par prélèvement passif sur cartouche. Photographie (à gauche) et schéma (à droite) d'un tube Radiello®.

B.1.2.iii) Analyse des cartouches par CPG

La désorption thermique des composés piégés dans la cartouche est réalisée en deux étapes : une désorption primaire des composés piégés et leur transfert vers un piège froid contenant un adsorbant sur lequel les composés vont de nouveau s'adsorber (étape de préconcentration) et enfin une désorption secondaire très rapide de ce piège entraînant une injection flash en CPG. Les deux étapes de désorption sont présentées en Figure 7 et Figure 8. Lors de la désorption primaire (Figure 7), il s'agit de désorber les composés piégés sur l'adsorbant du tube en le chauffant et en le balayant par un flux d'hélium, gaz vecteur inerte.

Les COV sont alors transférés vers un piège froid de focalisation (trap) où ils sont de nouveau adsorbés sur une masse réduite d'adsorbant (quelques dizaines de mg). Un split peut être mis en place et activé pour transférer seulement une partie de l'échantillon vers le piège froid. Cela peut se produire lors de l'analyse de grandes quantités de COV pour éviter une surcharge du piège ou encore une saturation dans la colonne analytique. La thermodésorption primaire est une étape plus lente, les COV ayant à parcourir une masse importante (plusieurs centaines de mg) d'adsorbant dans le tube jusqu'à en sortir et se focaliser dans le piège froid.

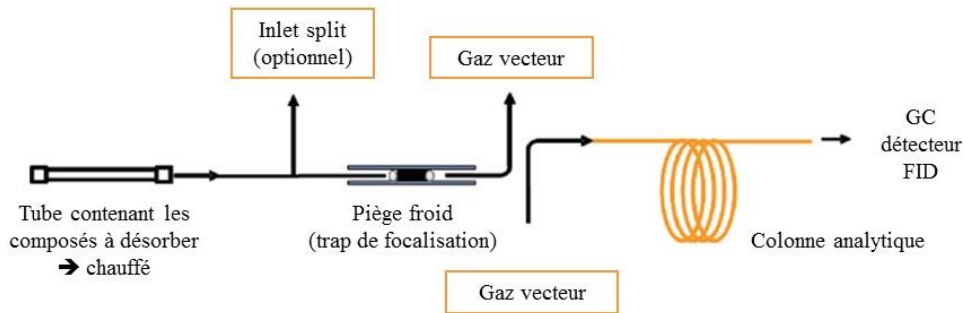


Figure 7 : Principe d'un thermodésorbeur à doubles étages (cas de la désorption primaire).

Lors de la désorption secondaire (Figure 8), il s'agit de désorber les composés focalisés dans le piège froid. Le trap est alors chauffé très rapidement (autour de $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) permettant une désorption des COV en quelques secondes. Ils sont ensuite transférés via une ligne de transfert chauffée jusqu'à la CPG. Ils sont alors séparés dans la colonne analytique et la détection est réalisée par exemple grâce à un spectromètre de masse ou un détecteur à ionisation de flamme (FID).

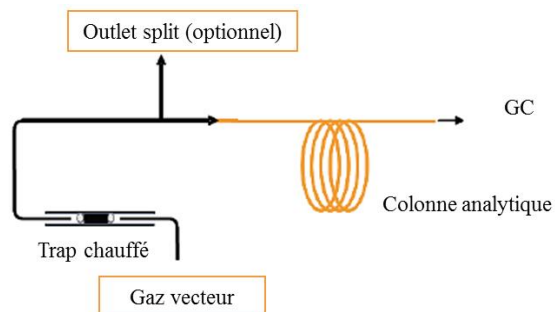


Figure 8 : Cas de la thermodésorption secondaire.

B.1.2.iv) Comparaison des deux types de prélèvement

L'échantillonnage par prélèvement actif est relativement simple à mettre en œuvre notamment dans les environnements clos et son coût d'utilisation est plutôt faible. En effet, il ne nécessite pas d'hélium, d'hydrogène ou d'air épuré. Cependant, il peut présenter des inconvénients dans le suivi des concentrations sur de longues périodes, chaque point de mesure nécessitant l'utilisation d'une cartouche.

Concernant l'échantillonnage par prélèvement passif, c'est également une technique facile à utiliser dans la mesure où elle est silencieuse et ne nécessite pas d'appareillage complémentaire (alimentation électrique, pompe, etc.). L'échantillonnage peut être effectué

sur des durées d'exposition qui varient entre 8h à deux semaines, selon la nature des COV étudiés et de celle de l'adsorbant utilisé. Il est possible d'obtenir des mesures de concentrations moyennes dont la durée d'intégration peut être ajustée (**Poulhet, 2014**).

Les travaux de **McAlary et al. (2015)** donnent des comparaisons de quatre types de prélèvement passif utilisés pour la mesure des teneurs en différents COV : alcanes (éthane et méthane), hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, etc. Les auteurs ont effectué les tests en modifiant plusieurs paramètres de mesure comme la température, l'humidité relative (HR), les concentrations ou encore les durées d'échantillonnage. Dans la majorité des cas, les coefficients de variation ne dépassent pas les 30% sur l'ensemble des polluants mesurés. Les valeurs évoluent également en fonction de la nature du polluant. Les auteurs indiquent que ces types de prélèvement passif peuvent fournir des données plus représentatives de concentrations moyennes à long terme que des méthodes conventionnelles limitées à un seul échantillon sur des durées plus courtes. Les différences observées peuvent être attribuées aux propriétés des COV utilisés. Les auteurs concluent également que des essais en chambre d'émission contrôlée avec une gamme plus large de composés seraient nécessaires.

Une autre étude sur les tubes Radiello® a été entreprise par le LCSQA en 2004 (**LCSQA, 2004**). Les écarts de variation mesurés en chambre d'essai sont inférieurs à 8% pour les mesures de teneurs en BTX. De plus, les limites de détection varient entre 0,02 à 0,04 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour une durée d'échantillonnage de 7 jours.

B.2. Méthodes de mesure des émissions en COV des matériaux

Les mesures des émissions en COV provenant des matériaux nécessitent la mise en œuvre de méthodes dédiées, dont certaines sont normalisées et d'autres non. Le taux d'émission (noté T) d'un COV se caractérise par le transfert de masse du COV de la surface du matériau dans l'air environnant et est généralement exprimé en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ soit une masse par unité de temps et normalisée par unité de surface.

Les méthodes de mesure normalisées reposent sur l'utilisation de la chambre d'essai d'émission (**NF EN ISO 16000-9, 2006**) ou encore de la cellule d'essai d'émission, souvent appelée cellule FLEC (Field and Laboratory Emission Cell, **NF EN ISO 16000-10, 2006**). La méthode de la micro-chambre (**NF EN ISO 16000-25, 2011**) n'est pas discutée plus en détails dans ce manuscrit car elle concerne essentiellement l'analyse des émissions en COSV. Ces différentes méthodes suivent des procédures établies et permettent de déterminer les taux d'émission en différents COV. Quant aux méthodes non normalisées, elles sont davantage utilisées notamment lors de campagnes de mesures sur le terrain ou alors pour comparer les matériaux entre eux. C'est par exemple le cas de l'utilisation de cellules d'exposition par prélèvement passif sur cartouche.

B.2.1. Les méthodes normalisées

B.2.1.i) La chambre d'essai d'émission

La chambre d'essai d'émission est un dispositif utilisé en laboratoire qui a pour but de déterminer le débit d'émission spécifique, par unité de surface, en COV émis par des matériaux de construction, d'ameublement et de décoration. Ces dispositifs peuvent se présenter sous différentes formes (cylindrique, annulaire ou rectangulaire) avec des volumes internes de plusieurs litres (*Figure 9*).



Figure 9 : Chambre d'essai d'émission (V = 10L) ; IMT Lille Douai.

La chambre d'essai d'émission est utilisée dans des conditions normalisées (**NF EN ISO 16000-9, 2006**) correspondant aux conditions les plus souvent rencontrées dans les environnements intérieurs (*Tableau 8*).

Tableau 8 : Conditions normalisées d'utilisation d'une chambre d'essai d'émission.

Conditions d'essai	Consignes
Température	23 ± 2°C
Humidité relative de l'air	50 ± 5%
Taux de renouvellement de l'air	0,5 ± 3% h ⁻¹
Vitesse de l'air à la surface de l'échantillon	0,2 ± 0,1 m.s ⁻¹

L'échantillon à analyser est placé dans la chambre pendant une durée de conditionnement de 3 jours. Cette durée est nécessaire pour permettre d'atteindre des conditions stationnaires à la fois dans la chambre d'essai et à l'interface entre l'échantillon et l'air environnant. Il s'agit également de pouvoir s'affranchir des émissions provenant de la surface directe de l'échantillon susceptibles de « fausser » les résultats. La concentration mesurée pour un COV dans la chambre durant une période définie, notée C_{chambre} (en µg.m⁻³) dépend alors de plusieurs paramètres et est donnée par l'*Équation n°2* :

$$C_{chambre} = \frac{T \times S_{ech}}{a \times V_{ch}} \quad \text{Équation n°2}$$

Avec : T le taux d'émission du COV (µg.m⁻².h⁻¹)
 S_{ech} la surface du matériau (m²)
 V_{ch} le volume de la chambre d'émission (m³)
 a le taux de renouvellement de l'air (h⁻¹)

Les mesures des concentrations dans la chambre doivent être réalisées à des périodes d'échantillonnage prédéfinies. Les taux d'émission en COV sont déterminés après 72 ± 2 h d'échantillonnage. Ils sont comparés aux valeurs réglementaires et si les valeurs dépassent les seuils prédéfinis, les échantillons sont laissés dans la chambre d'essai jusqu'à 28 ± 2 jours après que l'essai a démarré.

B.2.1.ii) La cellule d'émission FLEC

Contrairement à la chambre d'essai d'émission, la cellule d'émission FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) possède la particularité d'être transportable dans les environnements intérieurs, dans le cadre de campagnes de mesures. Elle est de forme circulaire avec un diamètre interne de 15 cm et un volume de 35 mL (*Figure 10*). La FLEC se pose directement sur le matériau à analyser si celui-ci a une surface bien lisse. Dans le cas contraire, le matériau doit être découpé et introduit dans une éprouvette sur laquelle sera posée la FLEC. Pour s'affranchir de toute influence de l'atmosphère externe à la FLEC, celle-ci doit fonctionner à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Si les débits d'air en entrée et en sortie diffèrent de 5% maximum, la FLEC est considérée comme suffisamment étanche à l'air extérieur.

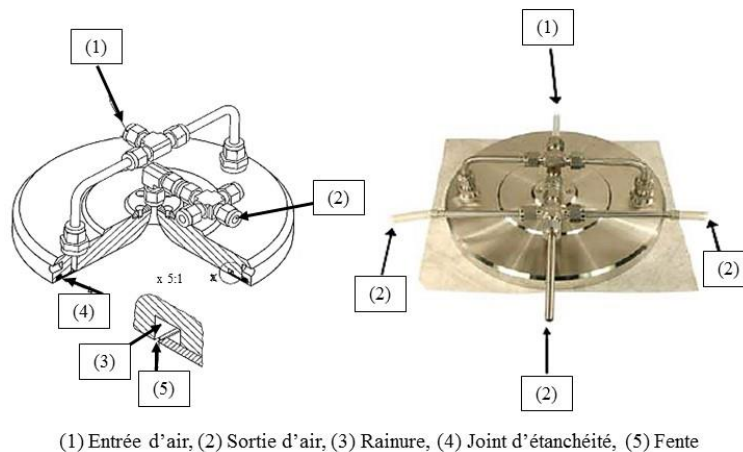


Figure 10 : Représentation schématique (à gauche) et photo (à droite) de la cellule d'essai d'émission FLEC.

Cette cellule est utilisée dans des conditions normalisées (**NF EN ISO 16000-10, 2006**), tout comme la chambre d'essai (*Tableau 9*). De même, les taux d'émission sont déterminés après 72 ± 2 h d'échantillonnage et sont comparés aux valeurs réglementaires.

Tableau 9 : Conditions normalisées d'utilisation de la cellule d'essai d'émission FLEC.

Conditions d'essai	Consignes
Température	$23 \pm 2^\circ\text{C}$
Humidité relative de l'air	$50 \pm 5\%$
Taux de renouvellement de l'air	$0,5 \pm 3\% \text{ h}^{-1}$
Vitesse de l'air à la surface de l'échantillon	$0,003 \pm 0,3 \text{ m.s}^{-1}$

Le taux d'émission T d'un COV peut être déterminé à partir de la concentration mesurée en sortie de la FLEC selon l'*Équation n°3* :

$$T = \frac{C_{FLEC} \times D}{S_{FLEC}} \quad \text{Équation n°3}$$

Avec : T le taux d'émission du COV ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
C_{FLEC} la concentration du COV mesurée en sortie de FLEC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
S_{FLEC} la surface de la FLEC échantillonnée (0,177 m²)
D le débit d'air injecté ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)

Dans le cadre du projet, nous avons utilisé la FLEC qui a été installée dans une enceinte régulée en température. Ainsi, les conditions d'utilisation sont celles précisées dans le *Tableau 9*. Le montage sera notamment détaillé dans le Chapitre II.

B.2.2. Les méthodes non-normalisées

Il existe de nombreuses méthodes dans la littérature qui ont été développées en laboratoire et sont utilisées sur le terrain pour la détermination rapide et facile des taux d'émission des matériaux. Dans cette sous-partie, nous nous sommes intéressés principalement aux cellules d'échantillonnage passif (Passive Flux Sampler, PFS) développées pour la mesure des émissions en BTX provenant des matériaux émissifs (**Poulhet, 2014**). Le montage est décrit ci-dessous (*Figure 11*).

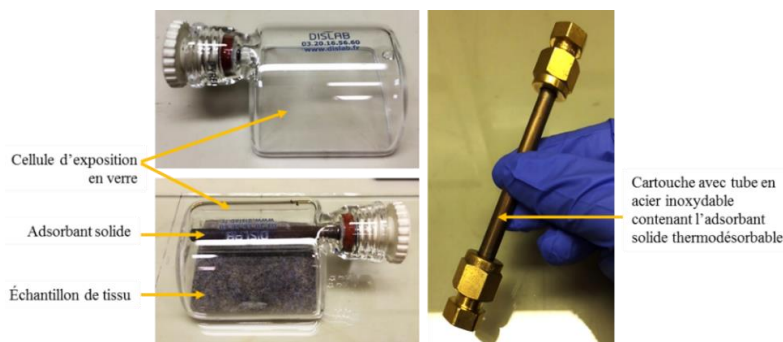


Figure 11 : Cellule d'exposition en verre pour l'échantillonnage par prélèvement passif sur cartouche. L'essai est réalisé sur un échantillon de tissu.

Le principe repose sur celui décrit pour l'échantillonnage passif par prélèvement sur cartouche. La cellule d'exposition contenant l'adsorbant solide est posée sur la surface du matériau à échantillonner et ce pendant une durée d'exposition. Les COV sont alors piégés dans la cartouche après diffusion des molécules de COV émises par la surface du matériau dans le volume d'air statique qui est isolé de l'air ambiant. Une fois l'exposition terminée, la cartouche est mise à analyser par CPG. Lors de la désorption, nous commençons par déterminer une aire de pic (en u.a) correspondant au pic du composé d'intérêt étudié. Un premier étalonnage, réalisé au préalable, nous permet d'obtenir la pente de la droite de régression (masse adsorbée sur le tube (en ng) / aire de pic (en u.a)) et ainsi d'en déterminer la

masse de toluène adsorbée sur le tube pendant la durée d'exposition. Ce rapport $\frac{m}{t}$ correspond à l'aire de pic mesurée. Nous nous servons alors des courbes d'étalonnage établies dans le cadre de la thèse de Poulhet pour convertir cette masse par unité de temps en un taux d'émission. Les taux d'émission sont déterminés en fonction de la gamme de concentrations du polluant étudié et correspondent à des taux d'émission en chambre d'essai d'émission. Cette méthode a été utilisée pour la détermination des taux d'émission en toluène sur des échantillons de textiles de nature diverse. Les résultats obtenus sont présentés dans le Chapitre III. Les valeurs seront données avec les écarts relatifs provenant de la mesure des paramètres de régression utilisés pour tel ou tel polluant étudié dans les travaux de Poulhet.

B.3. Les limites des méthodes de mesure

Les méthodes de mesure normalisées sont souvent utilisées en laboratoire pour la caractérisation des émissions des matériaux. La chambre d'essai d'émission est largement utilisée pour comparer les émissions de différents matériaux mais ce dispositif n'est cependant pas utilisable sur le terrain car il nécessite de prélever un échantillon de matériau. L'utilisation d'une cellule FLEC nécessite un générateur ou une bouteille d'air épuré, une pompe, un régulateur de débit ainsi qu'une source d'alimentation électrique. Ce dispositif, plus petit et plus transportable que la chambre d'essai d'émission, est certes plus facile d'utilisation sur le terrain mais son emploi ne permet d'évaluer les taux d'émission que d'un matériau à la fois.

Ces deux méthodes de mesure servent de méthodes de référence pour la caractérisation des émissions des matériaux. Les taux d'émission déterminés en utilisant la chambre d'essai d'émission ou la cellule FLEC sont supposés être équivalents. Pourtant, dans certaines études, les mesures des émissions effectuées sur un même matériau peuvent aboutir à des taux d'émission très différents. Ce phénomène peut être observé notamment si l'ensemble des paramètres d'influence n'est pas bien maîtrisé mais aussi pour des raisons nettement moins bien appréhendées à ce jour. Ces écarts ont été montrés par **De Bortoli et al. (1999)** lors d'une étude inter-laboratoires portant sur l'émission de COV à partir d'un tapis à base de polyamide, d'un sol en polychlorure de vinyle (PVC) et d'une peinture acrylique. Les différents échantillons ont été envoyés à 18 laboratoires européens. Ils étaient conditionnés dans des films en aluminium et des feuilles de polyéthène. Les émissions ont été mesurées dans différents designs de chambre d'émission ou en cellule FLEC avec les conditions opératoires suivantes : une température de $23 \pm 1^\circ\text{C}$, une humidité relative de $50 \pm 5\%$ et une vitesse de l'air balayé de $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Bien que les conditions correspondant aux conditions normées d'utilisation, les auteurs ont montré des coefficients de variation sur les taux d'émission (valeurs moyennées après 48h en chambre) pouvant aller :

- de 25% (taux d'émission en n-dodécane) à 91% (2-phénoxy éthanol) pour un échantillon de tapis ;
- de 27% (2-(2-butoxyéthoxy)éthanol) à 83% (2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate) pour un échantillon de sol en PVC ;
- de 21% (texanol) à 69% (2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol) pour un échantillon de peinture.

Les auteurs ont proposé plusieurs hypothèses pour justifier ces écarts sur les taux d'émission comme le mode d'intégration des pics sur les chromatographes, une non-homogénéité des matériaux utilisés ou encore de l'utilisation de plusieurs designs de chambres d'essai voire une éventuelle contamination des échantillons lors de l'envoi aux participants (fuite).

Des coefficients de variation ont été observés pour des mesures d'émission en formaldéhyde provenant de matériaux à base de bois (**Risholm-Sundman et al., 2007**). Les essais ont montré des écarts de variation importants avec une gamme qui s'étend de 6 à 16% pour l'utilisation de la chambre d'essai d'émission et de 3,5 à 25% lorsqu'il s'agit de la méthode d'analyse des gaz. Dans cette méthode, les auteurs étudient le relargage du formaldéhyde dans des conditions qui diffèrent fortement de celles de la chambre d'essai (température à 60°C, taux de renouvellement 15h⁻¹).

Ces quelques travaux démontrent que les mesures des différents laboratoires effectuées sur un même échantillon peuvent donner des résultats disparates. Ils justifient ainsi la nécessité d'avoir des matériaux émissifs de référence et une définition précise des conditions de mesure. Un état de l'art sur les matériaux émissifs est détaillé par la suite avec une description du type de matériau employé par les auteurs et les méthodes de mesure des émissions dont ils se sont servis.

C. État de l'art sur les matériaux émissifs

C.1. Processus d'interaction entre les matériaux et les COV

Avant d'établir un état de l'art sur les matériaux émissifs décrits dans la littérature, il est intéressant de comprendre ce qu'est un matériau émissif : il s'agit de décrire les différentes interactions existantes entre les COV présents dans l'air ambiant et les matériaux. Les processus élémentaires qui interviennent dans le transfert entre les matériaux et l'air ambiant sont présentés ci-dessous (**Rizk, 2015**) : le transport des COV entre le matériau et l'air ambiant via la couche limite, l'adsorption et désorption des COV en surface du matériau et enfin le phénomène de diffusion au sein du matériau (**Figure 12**).

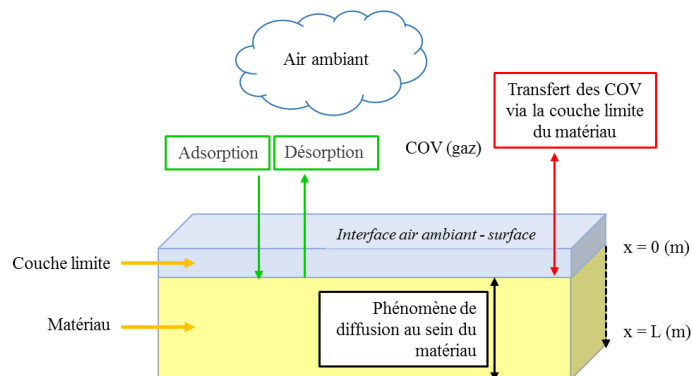


Figure 12 : Schéma décrivant les interactions entre les matériaux et les COV. La distance à partir de la surface du matériau est notée x et est donnée en mètres.

C.1.1. Interactions entre le matériau et l'air ambiant : notion de couche limite

Si nous considérons une surface plane dans un environnement intérieur, le transport des COV en phase gazeuse va dépendre de deux paramètres : tout d'abord de la concentration du COV puis des champs de vitesses présents dans l'air intérieur (Axley, 1991). Pour toutes les surfaces planes présentes dans un environnement intérieur, le flux d'air peut s'orienter de manière plus ou moins parallèle à l'ensemble de ces surfaces. Cela constitue la couche limite qui correspond ainsi à un film d'air séparant la masse d'air ambiant de la surface du matériau (Figure 12). Elle est caractérisée par un gradient de concentration et le débit de COV en phase gazeuse traversant cette couche limite peut être exprimé selon l'Équation n°4 (White, 1988) :

$$W = \rho_{\text{air}} \times S \times h_m \times (C_{\text{int}} - C_S^*) \quad \text{Équation n°4}$$

Avec : W le débit massique de COV traversant la couche limite ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
 ρ_{air} la masse volumique de l'air ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
S la surface du matériau exposée au flux d'air ambiant (m^2)
 h_m le coefficient moyen de transfert de masse dans la couche limite ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 C_{int} la concentration de COV à la séparation entre la masse d'air ambiant et la couche limite (masse de COV en μg /masse d'air en μg)
 C_S^* la concentration de COV en phase gazeuse située à la séparation entre la couche limite et la surface du matériau (masse de COV en μg /masse d'air ambiant en μg)

C.1.2. Adsorption et désorption des COV en surface du matériau

C.1.2.i) Définitions

Par définition, l'adsorption est un processus au cours duquel les molécules d'une substance (liquide ou gazeuse) viennent se fixer sur la surface d'un solide (Sun et al., 2016). La désorption correspond au phénomène inverse (Figure 12). Il existe plusieurs types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption), l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption en mono ou multicouches.

L'adsorption physique correspond à la fixation des molécules de gaz sur la surface du matériau essentiellement grâce à des forces de Van der Waals c'est-à-dire des attractions électrostatiques de faible intensité. Lorsque les molécules sont adsorbées en surface du matériau, il n'y a aucune modification de la structure moléculaire. L'adsorption physique est considérée comme un processus réversible.

Dans le cas d'une chimisorption ou adsorption chimique, la fixation des molécules de gaz résulte d'une réaction chimique avec des liaisons chimiques entre les molécules de gaz et la surface du matériau. Les interactions ainsi mises en jeu sont plus fortes que dans le cas d'une adsorption physique ce qui conduit à un caractère moins réversible que précédemment

voire irréversible.

Le troisième type d'adsorption est relatif à l'adsorption en mono ou multicouches (**Rizk, 2015**). Cette notion de monocouche existe qu'il s'agisse d'une adsorption physique ou chimique. Lorsque nous considérons une surface d'un matériau, il existe plusieurs sites actifs pour l'adsorption de molécules de gaz. Lors d'une adsorption chimique, les molécules de gaz ont tendance à se fixer préférentiellement sur les sites qui tendent à maximiser leurs nombres de coordination. Le processus prend fin quand les sites actifs ne possèdent plus d'énergie suffisamment grande pour créer une liaison chimique avec les COV. Si le matériau est bien homogène, la couche de molécules de gaz qui le recouvre est régulière. Le processus d'adsorption physique est quelque peu différent dans la mesure où il s'établit un équilibre entre la phase gazeuse (COV) et la phase solide (matériau) : les forces d'attraction exercées par la surface du matériau s'équilibrent avec les forces de répulsion exercées par les molécules de gaz qui se sont adsorbées à la surface. Quand les molécules de gaz sont prépondérantes sur l'intégralité de la surface du matériau, l'adsorption physique monocouche prend fin. Il est important de noter que cette couche, bien qu'elle soit complète, ne signifie pas que le matériau est saturé et que sa capacité d'adsorption maximale est atteinte. Il peut également y avoir une adsorption des molécules de gaz dans des multicouches du matériau.

Pour connaître parfaitement les performances d'adsorption des matériaux étudiés, les quantités de molécule de gaz adsorbées à l'équilibre par un solide sont caractérisées par des isothermes d'adsorption. Elles sont introduites dans le Chapitre II lors des caractérisations des matériaux poreux synthétisés. La modélisation de ces isothermes est explicitée en **Annexe**.

C.1.2.ii) Paramètres d'influence

Un premier paramètre qui peut influencer le processus d'adsorption est la température. Selon la loi d'Arrhenius, la constante de vitesse, k , d'une réaction chimique est donnée par la relation suivante (**Équation n°5**) :

$$k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation n°5}$$

Avec : k	la constante de vitesse de la réaction (s^{-1})
A	le facteur pré-exponentiel
E_a	l'énergie d'activation de la réaction ($J.mol^{-1}$)
R	la constante des gaz parfaits ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$)
T	la température (K)

De même, selon cette loi, les constantes de vitesses pour l'adsorption (k_a) et pour la désorption (k_d) peuvent s'exprimer de la manière suivante (**Blondeau, 1996**) (*Équation n°6 et n°7*) :

$$k_a = k_a^0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation n°6}$$

$$k_d = k_d^0 \times \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad \text{Équation n°7}$$

Avec : k_a la constante de vitesse pour l'adsorption (s^{-1})
 k_d la constante de vitesse pour la désorption (s^{-1})
 k_a^0 la constante d'Arrhenius pour l'adsorption (s^{-1})
 k_d^0 la constante d'Arrhenius pour la désorption (s^{-1})
 E_a l'énergie d'activation pour l'adsorption ($J.mol^{-1}$)
 E_d l'énergie d'activation pour la désorption ($J.mol^{-1}$)

Soit le rapport $\frac{k_a}{k_d}$ égal à K_e et la différence d'énergie d'activation égale à ΔH_{ad} , nous pouvons ainsi exprimer K_e (*Équation n°8*) en fonction de la température selon l'équation suivante qui démontre que la sorption est plus faible sous une température plus élevée :

$$K_e = K_e^0 e^{\left(\frac{\Delta H_{ad}}{RT}\right)} \quad \text{Équation n°8}$$

Avec : K_e^0 le rapport k_a^0/k_d^0
 ΔH_{ad} la différence d'énergie d'activation ($E_a - E_d$)

Un second paramètre est la concentration. En effet, l'adsorption de molécules de gaz sera d'autant plus grande que la concentration en gaz dans l'air ambiant est élevée (**INRS, 2005**). Nous pouvons également supposer que l'humidité relative au sein de la pièce étudiée peut modifier les cinétiques d'adsorption et de désorption. En effet, la vapeur d'eau présente pourrait à priori interagir avec le phénomène d'adsorption des molécules de gaz et ainsi influencer l'adsorption et la désorption de celles-ci.

C.1.3. Phénomène de diffusion au sein du matériau

Le troisième type d'interactions entre les matériaux et l'air ambiant concerne le phénomène de diffusion qui a lieu dans la structure des matériaux-mêmes. Il peut être lié à plusieurs paramètres comme la structure du matériau, la porosité, etc. Ainsi, nous pouvons distinguer deux modes de diffusion : une diffusion macroporeuse et une diffusion microporeuse (**Treybal, 1981**).

C.1.3.i) La diffusion macroporeuse

Quand nous parlons de diffusion macroporeuse, cela correspond à un transfert de masse dans le matériau. Ce transfert de COV s'effectue grâce aux pores présents dans le matériau. Dans ce cas présent, la diffusion macroporeuse est régie par la seconde loi de Fick (**Équation n°9**) (cas d'une diffusion unidirectionnelle) et dépend des différents paramètres suivants :

$$J = -\rho_{COV} \times \varepsilon \times A \times D_m \times \frac{\partial c_p}{\partial x} \quad \text{Équation n°9}$$

- Avec : J le flux de COV traversant le matériau poreux ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
 ρ_{COV} la masse volumique du COV considéré ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
 ε la porosité du matériau (rapport entre le volume de pores et le volume total du matériau ; sans unité)
A la surface du matériau (m^2)
 D_m le coefficient de diffusion du COV au sein du matériau ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
 C_p la concentration du COV dans les pores ($\mu\text{g COV}/\mu\text{g d'air}$)
x la dimension dans le sens de l'écoulement (m)

La diffusion macroporeuse est liée notamment au diamètre des pores dans le matériau (**Treybal, 1981**). En fonction de ce diamètre, le transfert de COV est gouverné par les collisions entre les molécules de gaz, si le diamètre des pores est grand comparé au libre parcours moyen des molécules (la distance moyenne, en mètres, parcourue par une molécule de gaz se déplaçant entre deux collisions modifiant ainsi sa direction par exemple) correspondant à une « diffusion moléculaire ». Dans le cas inverse où le diamètre des pores est faible par rapport à cette distance moyenne, le transfert de COV est gouverné par les chocs des molécules de gaz sur les parois des pores dans le matériau ce qui nommée « diffusion de Knudsen ».

C.1.3.ii) La diffusion microporeuse

Dans un milieu solide poreux, le transport de COV par diffusion s'effectue via la phase gazeuse dans le réseau de pores (**Rizk, 2015**). Les molécules de gaz étant liées physiquement par des interactions électrostatiques au matériau, elles sont susceptibles de se déplacer dans le matériau d'un site actif à un autre. Cette phase adsorbée de molécules de gaz peut représenter un troisième vecteur de diffusion qualifié de diffusion de surface. Cette contribution devient significative lorsque les concentrations de surface sont très élevées et peut être représentée par la loi de Fick où le gradient de concentration correspond ainsi à un gradient de concentration de surface dans la direction du flux de matière.

C.2. État de l'art sur les matériaux émissifs pour le relargage contrôlé

Un premier état de l'art est présenté ci-dessous avec la description de matériaux émissifs ayant la capacité de relargage contrôlé. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux matériaux poreux synthétisés par la voie sol-gel, très souvent décrits dans la littérature avec pour application un relargage contrôlé d'espèces de nature diverse. Les principales applications touchent une multitude de secteurs à savoir pharmaceutiques, alimentaires, cosmétiques mais aussi ceux des textiles.

C.2.1. Relargage contrôlé de parfums et d'arômes

Le relargage contrôlé d'un parfum est un avantage majeur : la libération peut être lente et durable pour prolonger l'impact du parfum ou à l'inverse très rapide (Quellet, 2016). Différentes formes et systèmes permettent ce relargage contrôlé. Il existe plusieurs méthodes de micro-encapsulation adaptées aux parfums. Ces derniers peuvent être encapsulés dans des systèmes matriciels tels des particules, des poudres, des gels, ou bien dans des microcapsules de type cœur-écorce. Les matrices gels avec polymère réticulé attirent tout particulièrement notre attention (Figure 13).

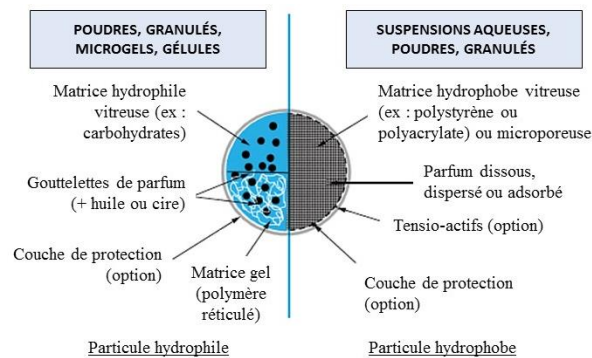


Figure 13 : Systèmes d'encapsulation de parfums de type cœur-écorce (adapté de Quellet, 2016).

En effet, l'utilisation de monomères silylés confère aux microcapsules une certaine rigidité ainsi qu'une forte porosité. Les matrices de silice sont souvent employées pour l'encapsulation de molécules organiques (Böttcher *et al.*, 1999) ou de molécules biologiques (Dave *et al.*, 1994) avec des applications dans les industries alimentaires et pharmaceutiques.

Dans l'étude de Veith *et al.* (2004), des poudres de silice avec différents diamètres de grains ($d = 510-710, 710-1000 \mu\text{m}$) à base de TEOS/EtOH/HCl/H₂O (8,7/47,4/0,05/43,9) sont synthétisées et les auteurs y ajoutent des molécules odorantes (des esters) pour étudier le relargage contrôlé de butanoate d'éthyle (EB), d'hexanoate d'éthyle (EH), d'octanoate d'éthyle (EO) et de décanoate d'éthyle (ED). L'ajout des molécules s'effectue avant la gélification du sol. Les gels sont ensuite séchés dans une étuve à 40°C et à 750 mbar pendant 24h. Les cinétiques de relargage des molécules odorantes sont suivies par spectrophotométrie UV-visible à 25°C et sont présentées sur la Figure 14.

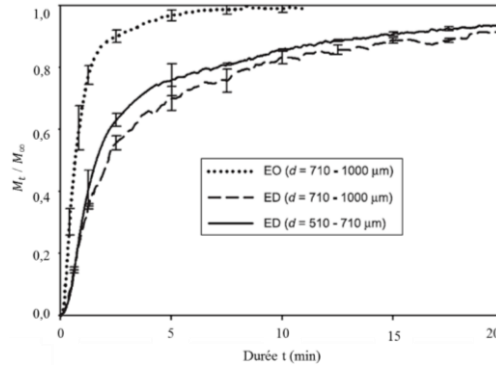


Figure 14 : Cinétiques de relargage des molécules EO et ED (particules entre 710- 1000 et 510-710 μm). Le rapport de la masse d'ester relarguée à l'instant t (M_t) sur la masse totale d'ester relarguée (M_∞) est donné en fonction de la durée de relargage (min) (adapté de Veith et al., 2004).

Pour des particules de taille entre 710-1000 μm , le relargage de l'EO est beaucoup plus rapide que l'ED, qui a une taille légèrement plus grande. En effet, après environ 10 min de relargage, l'EO est quasiment entièrement relargué par les pores. Le relargage des molécules odorantes est gouverné par la seconde loi de Fick. Les auteurs en déduisent des coefficients de diffusion en posant les hypothèses d'une diffusion des particules dans un milieu isotrope poreux (désorption d'une particule sphérique de diamètre d (nm)). La seconde loi de Fick est résolue avec ces hypothèses pour obtenir des cinétiques de relargage données par l'Équation n°10 :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{4D_{\text{intra}} n^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \quad \text{Équation n°10}$$

- Avec : M_t la masse de molécule odorante relarguée à l'instant t (g)
 M_∞ la masse totale de molécule odorante (temps infini) (g)
 D_{intra} le coefficient de diffusion dans le pore ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
t durée de relargage (min)
d le diamètre de la particule sphérique (nm)
n avec n prenant des valeurs entières : 1,2,...

Une autre voie d'encapsulation (**Figure 15**) de parfums est envisagée avec les travaux de **Wang et al. (2008)**. Le relargage contrôlé repose sur l'utilisation de sphères de silices mésoporeuses (MS) constituées de multicouches de polyélectrolytes chargés.

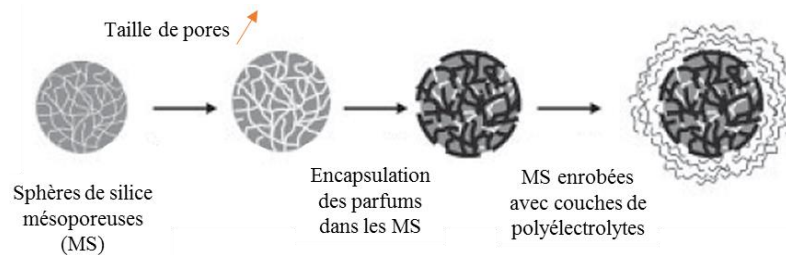


Figure 15 : Préparation des MS avec des couches de polyélectrolytes pour l'encapsulation de parfums (adapté de Wang et al., 2008).

Les auteurs dopent les MS (500-600 nm de diamètre) avec des parfums commercialisés puis les enrobent avec une coque constituée de 5 à 10 couches de polyélectrolytes : les électrolytes chargés positivement (poly(diallyldiméthylammonium) chloride, PDDA) sont alternés avec des électrolytes chargés négativement (poly(sodium 4 styrenesulfonate), PSS). Cette technique d'encapsulation a été découverte et développée par l'Institut Max Plank par Möehwald en 1998 (Quellet, 2016). La substance à encapsuler, ici le parfum, est émulsionnée dans une solution aqueuse de polyélectrolyte puis les capsules sont transférées dans une seconde solution aqueuse contenant un deuxième polyélectrolyte, de charge opposée permettant ainsi la formation d'un complexe polymère-polymère et donc une première couche encapsulante. Le processus peut être répété plusieurs fois et ainsi de suite. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée ici pour déterminer la masse de parfum perdue relative au relargage du parfum, avec un gradient de température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, allant de la température ambiante jusqu'à 70°C et sous flux d'azote de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure 16). Cela implique de chauffer la MS et d'adapter la température de chauffage à l'espèce à relarguer.

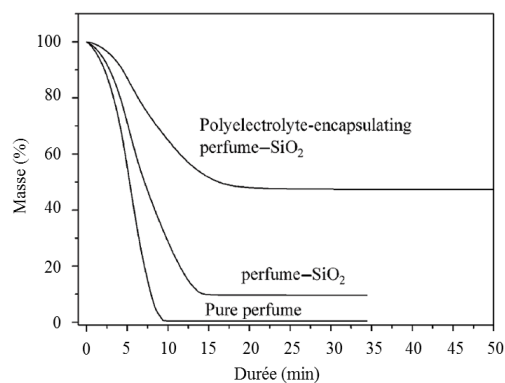


Figure 16 : Courbes ATG à 70°C décrivant la perte de masse (%) du parfum seul, du parfum enrobé de SiO_2 et du parfum encapsulé (adapté de Wang et al., 2008).

En chauffant à 70°C , la cinétique de relargage du parfum seul est très rapide car elle est due à la volatilité du composé. En revanche, l'utilisation de silice semble permettre un relargage plus lent du parfum. Pour le parfum encapsulé, environ 58% (en masse) du parfum sont relargués en 20 min de relargage. Après 30 min de relargage, la perte de masse en parfum semble se stabiliser pendant au moins les 20 min suivantes. Les auteurs expliquent que cette inclusion des molécules de parfum dans les MS est responsable d'un changement des propriétés physico-chimiques des molécules de parfum conduisant notamment à une volatilité plus réduite et une stabilité dans les MS. Le relargage contrôlé du parfum proviendrait à la fois d'une contribution des pores dans les MS mais aussi des couches de polyélectrolytes autour des MS. Cette cinétique de relargage serait liée au nombre de couches polyélectrolytes qui ont été déposées sur les MS.

Ciriminna et al. (2013) décrivent l'intérêt de l'encapsulation de parfums et d'odeurs dans des silices poreuses comparées à l'utilisation de polymères traditionnels. Cette voie d'encapsulation empêche notamment la destruction des composés encapsulés. Un premier exemple de relargage contrôlé de DETA (diéthyltoluamide) est présenté sur la Figure 17.

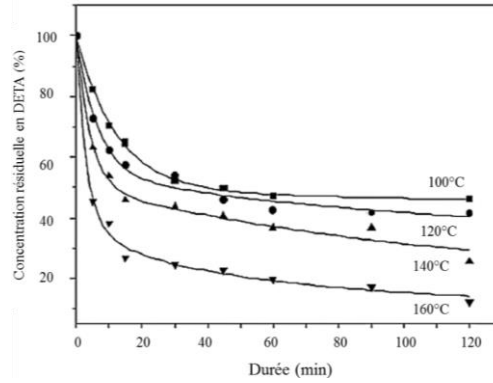


Figure 17 : Cinétiques de relargage du DETA à différentes températures à partir d'un film de polyester recouvert d'un dépôt de sol-gel. La concentration résiduelle en DETA est en % (adapté de Ciriminna et al., 2013).

Dans ce premier cas, un film en polyester est utilisé comme support et est recouvert d'un dépôt sol-gel. Le relargage de DETA est étudié à plusieurs températures : 100, 120, 140 et 160°C. Plus la température est élevée et plus la cinétique de relargage du DETA est rapide. Le relargage est décrit par les auteurs sous la forme d'une exponentielle décroissante en deux étapes. Aucun modèle n'est donné. En revanche, nous pouvons effectivement observer un premier relargage rapide jusqu'à 20 min puis un second relargage plus lent à partir de 30 min. Selon les auteurs, la première phase de relargage rapide est liée à la désorption des molécules adsorbées dans les pores à la surface du matériau tandis que la seconde phase de relargage plus lente proviendrait d'une diffusion du DETA en profondeur dans le matériau sol-gel. Le film polyester joue certes le rôle de support pour le dépôt sol-gel mais les auteurs n'émettent pas l'hypothèse d'un autre rôle potentiel du film lors du relargage du DETA.

Un second exemple de relargage contrôlé concerne le même type de dépôt sol-gel cette fois-ci sur un textile à base de cellulose (**Figure 18**).

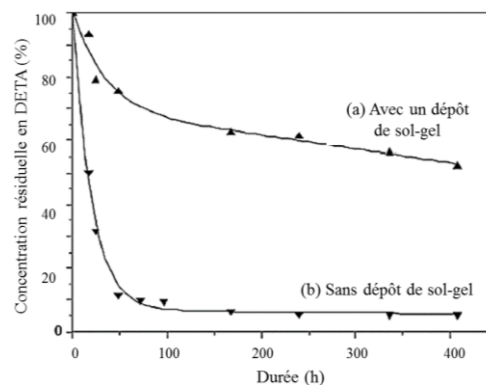


Figure 18 : Cinétiques de relargage à température ambiante du DETA à partir d'un textile de cellulose recouvert (a) ou non (b) d'un dépôt de sol-gel. La concentration résiduelle en DETA est en pourcentage (adapté de Ciriminna et al., 2013).

Les auteurs ont prouvé que l'immobilisation et le relargage contrôlé dans le revêtement de silice permettait de fonctionnaliser le textile. Le relargage issu du textile imprégné de DETA et sans dépôt sol-gel est comparé au relargage provenant du textile avec

dépôt sol-gel. Sans dépôt sol-gel, le relargage du DETA est très rapide (90% en masse de DETA relargué en 90h). À l'inverse, l'utilisation d'un dépôt de sol-gel permet un relargage beaucoup plus lent avec une perte de masse plus faible (25% en masse de DETA relargué en 90h). Ces études montrent d'une part l'influence de la température de relargage puisqu'ici, à température ambiante, le relargage du DETA est environ 200 fois plus lent qu'à 100°C (**Figure 17**). D'autre part, nous pouvons également faire l'hypothèse que le support utilisé pourrait servir de « réservoir » au DETA puisque sans dépôt sol-gel, le relargage semble se stabiliser pendant près de 300h (**Figure 18**).

C.2.2. Relargage contrôlé d'espèces thérapeutiques

Les matériaux à base de sol-gel sont également couramment utilisés pour le relargage contrôlé d'espèces thérapeutiques. Dans l'étude de **Haufe et al. (2008)**, des tissus ont été imprégnés de sol-gel dans l'optique de produire des textiles antiallergiques et antibactériens. Les espèces étudiées sont des huiles naturelles (huile d'onagre EP et huile de Périlla PO). Les huiles naturelles sont ajoutées dans la préparation du sol puis le dépôt est effectué sur des cotons qui sont alors séchés à basse température et sous air. Du plexiglas polyacrylate a été utilisé dans certaines formulations pour modifier les propriétés des cotons et notamment améliorer la tenue au lavage (**Tableau 10**). En effet, pour un revêtement avec 17% de SiO₂ contenant 8g de EP et 4g de plexiglas, 71% en masse d'EP est toujours contenue dans le sol-gel après 5 lavages (22% en masse restant après 10 lavages).

Tableau 10 : Concentrations en huiles naturelles dans les différentes formulations testées, avant et après lavage (adapté de **Haufe et al., 2008**).

Coating	BL/100 mL sol (I)	Plexigum 100 mL sol (I)	BL content (g/m ²) after ECE washing		
			Before	1×	5×
L1	4 g EP	0	24.4	1.2	0.2
L2	4 g EP	2 g	22.7	15.1	4.2
L3	4 g PO	0	22.7	1.7	1.4
L4	4 g PO	2 g	19.5	4.1	2.7

Les travaux de **Radin et al. (2001)** ont porté sur la synthèse et l'étude de xérogels de silice poreux (taille moyenne des pores 1 nm) pour le relargage contrôlé d'antibiotiques et plus particulièrement la vancomycine. L'ajout de la vancomycine s'effectue lors de la préparation du sol (TMOS/HCl/eau déionisée) à température ambiante et les matériaux finaux se présentent sous la forme de disques de xérogels d'un diamètre de 1 cm et quelques mm à 1 cm d'épaisseur (**Figure 19**). Les matériaux obtenus sont transparents et ne présentent aucune fissure. La transparence est un critère d'homogénéité de la vancomycine dans les xérogels.



Figure 19 : Disques de xérogels de silice dopés en vancomycine (**Radin et al., 2001**).

Les disques contiennent soit 2 ou 10 mg de vancomycine. Le relargage de la vancomycine en solution (in vitro) est suivi par spectrophotométrie UV-visible. Quelle que soit la quantité de vancomycine, les auteurs décrivent un relargage en deux étapes : une première vitesse rapide (V_1) et une seconde vitesse plus lente (V_2) (**Figure 20**).

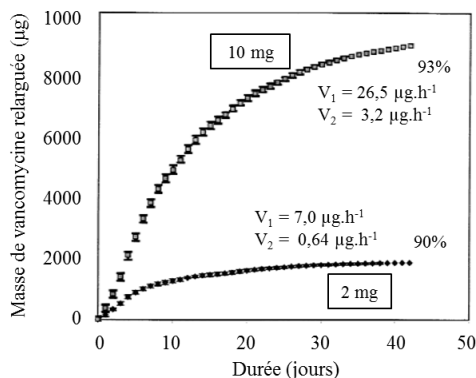


Figure 20 : Cinétiques de relargage en solution de disques de xérogels dopés avec 2 et 10 mg de vancomycine. Les vitesses sont données en $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ (adapté de Radin et al., 2001).

Environ 70% de la masse de vancomycine sont relargués au bout de 14 et 21 jours de relargage, respectivement pour des disques dopés en 2 et 10 mg de vancomycine. Au bout de 42 jours de relargage, la quasi-totalité de vancomycine est relarguée : 93% pour des disques contenant 10 mg de vancomycine contre 90% pour les disques contenant 2 mg. À la vue de ces résultats, les auteurs concluent qu'il n'y a aucune perte de la vancomycine pendant la synthèse des disques. Le relargage de la vancomycine serait ainsi contrôlé par la diffusion dans les xérogels avec un processus en deux étapes dont l'origine n'est pas précisée. Vu les quantités relarguées au bout de 42 jours (90 et 93%), les auteurs en déduisent également que la vancomycine n'était pas chimiquement absorbée par le matériau sol-gel.

C.2.3. Relargage contrôlé de biocides et autres molécules chimiques

Les produits biocides sont des substances ou des préparations destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles. Elles en préviennent l'action ou les combattent, soit par une action chimique soit biologique. Il existe près de 22 types de produits biocides répartis en 4 familles (**ANSES, 2016**) : les produits désinfectants (désinfection des surfaces, de l'eau potable, hygiène humaine et animale, etc.), les produits dits de protection (matériaux de construction, produits de protection du bois, etc.), les produits de lutte contre les nuisibles (produits insecticides, etc.), les autres produits biocides (produits anti-salissures, etc.)

Les matières textiles font souvent l'objet d'étude pour le relargage contrôlé d'espèces biocides. Des fibres de viscose ont été étudiées chez **Mahltig et al. (2010)** dans l'optique de produire des matériaux textiles antimicrobiens. Les auteurs ont dopé des nanosols de silice avec des biocides inorganiques (AgNO_3) et organiques (sels d'ammonium quaternaires : hexadécyltriméthyl-ammonium-p-toluènesulfonate $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{NO}_3\text{S}$ (HTAT)) et ce par méthode de dip-coating sur les fibres de viscose. Ces dernières sont ensuite séchées pendant 2h à

température ambiante puis un traitement thermique à différentes températures est appliqué (80, 120 et 180°C) pendant 1h. La **Figure 21** présente des clichés pris au microscope électronique à balayage (MEB) des fibres de viscose avec et sans (non traitées) imprégnation de nanosols de silice.

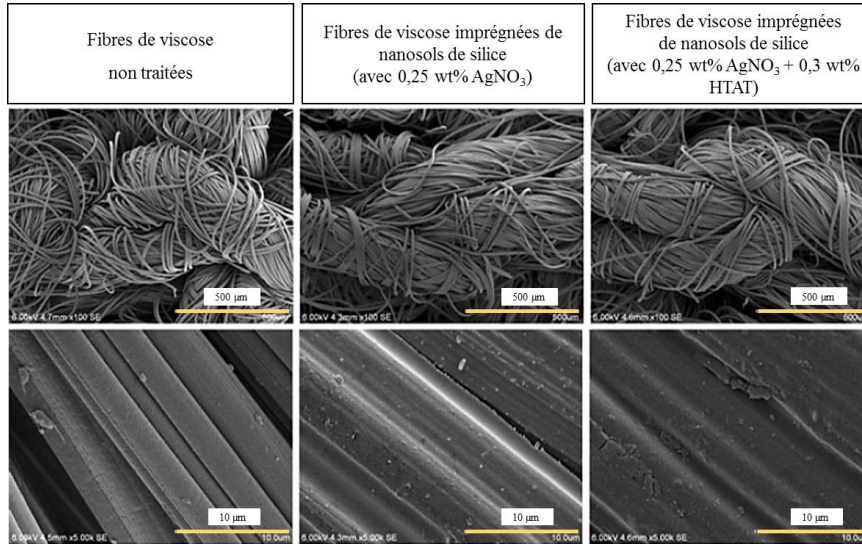


Figure 21 : Clichés MEB des fibres de viscose non traitées (à gauche), imprégnées de silice avec 0,25 wt% de AgNO_3 (au milieu) et imprégnées de 0,25 wt% AgNO_3 + 0,3 wt% HTAT (à droite) (adapté de Mahltig et al., 2010).

Les fibres traitées semblent être recouvertes de manière homogène par les nanosols de silice comme le témoignent les images du milieu et de droite. Le relargage des fibres de viscose à température ambiante est suivi par spectrophotométrie UV-visible. L'exemple est donné pour le relargage d' AgNO_3 pour des fibres traitées à différentes températures (**Figure 22**). La température de traitement thermique joue un rôle sur le relargage d' AgNO_3 : en effet, le relargage est d'autant plus lent lorsque la température de traitement thermique est élevée. Lors d'un traitement thermique à 180°C, il se forme des particules d'argent (5 nm) résultant de la décomposition d' AgNO_3 conduisant à une coloration jaune intense des textiles enduits. Pour des températures de traitement thermique plus faibles, aucune particule d'argent n'est formée. Les auteurs démontrent ainsi une libération contrôlée de particules d'argent si les fibres de viscose ont subi un traitement thermique à haute température.

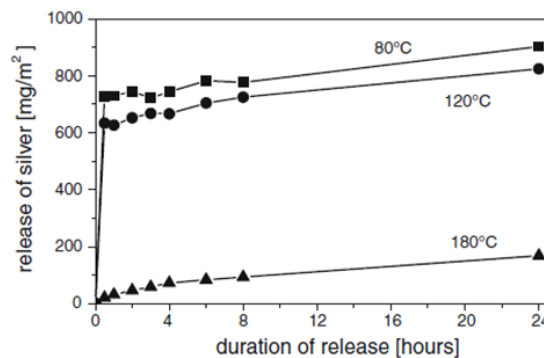


Figure 22 : Cinétiques de relargage d' AgNO_3 à partir de fibres de viscose enduites ayant subi un traitement thermique à différentes températures (Mahltig et al., 2010).

Les travaux de **Park et al. (2012)** rapportent la propriété de relargage contrôlé d'allyle isothiocyanate (AITC) à partir de silices mésoporeuses SBA-15. Ces silices font partie de la famille des silices mésoporeuses de type SBA possédant des distributions de tailles de pores très larges, entre 45 et 300 Å. Grâce à l'utilisation de copolymères triblock amphiphiles (**Zhao et al., 1998**), les auteurs ont dopé ces silices SBA-15 avec de l'AITC sous forme liquide. Il s'agit d'un dopage par pression de vapeur saturante. Les cinétiques d'adsorption de l'AITC semblent similaires jusqu'à 75h environ. Au-delà, les pores des silices SBA-15b continuent de se remplir en AITC jusqu'à 200h contrairement aux pores des silices SBA-15a pour lequel un équilibre est atteint à partir de 100h. Ceci peut s'expliquer notamment par la taille des pores des silices : les pores des silices SBA-15b étant plus gros ($10,07 \pm 0,85$ nm), ils peuvent continuer à se remplir plus longtemps que des pores de taille inférieure des silices SBA-15a ($7,28 \pm 0,50$ nm). La **Figure 23** renseigne sur le relargage de l'AITC via les silices SBA-15a et SBA-15b.

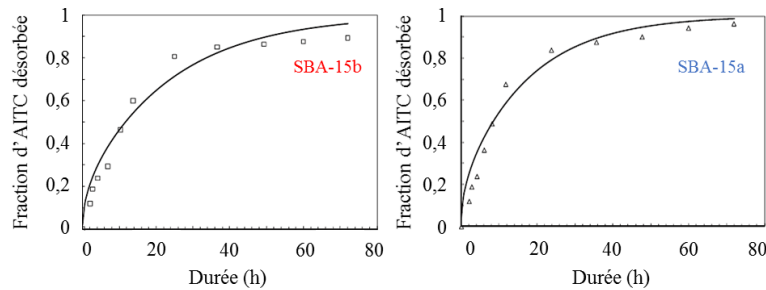


Figure 23 : Cinétiques de relargage de l'AITC via les silices SBA-15b (à gauche) et SBA-15a (à droite) (adapté de Park et al., 2012).

La fraction d'AITC relarguée est quasiment identique entre les deux types de silices SBA au bout de 70h de relargage. D'après les auteurs, la cinétique de relargage des silices SBA-15a est plus importante que celle des silices SBA-15b avec environ 94% de l'AITC relargué pour les silices SBA-15a à 24h de relargage (environ 87% pour les silices SBA-15b). Le relargage et la diffusion seraient notamment liés à la structure poreuse du matériau. Plus de 50% de la fraction d'AITC sont relargués dans les 20 premières heures de relargage avec une vitesse de relargage plus élevée pour les SBA-15a. Les auteurs ont assimilé la diffusion de l'AITC dans les pores des silices SBA-15a et SBA-15b à une diffusion gouvernée par la seconde loi de Fick à partir d'un film polymère (**Ritger et al., 1987**) et qui est donnée par l'équation suivante (**Équation n°11**) :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2}{l^2} t \right] \quad \text{Équation n°11}$$

- Avec :
- M_t la masse de molécule d'AITC relarguée à l'instant t (g)
 - M_∞ la masse totale de molécule d'AITC (temps infini) (g)
 - D le coefficient de diffusion de l'AITC dans le pore ($m^2 \cdot s^{-1}$)
 - l l'épaisseur du film polymère (m)
 - t la durée de relargage (s)
 - n avec n prenant des valeurs entières : 0,1,2, ...

Avec ce modèle, les auteurs obtiennent les coefficients de diffusion suivants : $4,40 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les silices SBA-15a (rappel de la taille de pores : $7,28 \pm 0,50 \text{ nm}$) et $3,00 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les silices SBA-15b (rappel de la taille de pores : $10,07 \pm 0,85 \text{ nm}$). Il est étonnant que les valeurs de coefficients de diffusion soient plus faibles pour des tailles de pores plus grandes. Les auteurs ont pu évaluer le coefficient de diffusion de l'AITC en phase gazeuse qui est de $8,57 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est bien plus élevée que celles calculées précédemment. Les auteurs attribuent ces différences à des contributions de diffusion de surface avec une vitesse plus lente probablement due à des interactions entre la phase gaz et la surface des silices.

C.2.4. Bilan et critiques

Les résultats de la littérature sur les matériaux émissifs sol-gel ayant la propriété de relargage contrôlé sont rassemblés dans le tableau bilan ci-dessous (*Tableau 11*).

Tableau 11 : Exemples de matériaux émissifs sol-gel pour le relargage contrôlé d'espèces diverses.

Littérature (auteurs et date)	Matériau(x) émissif(s) étudié(s)	Méthode de dopage	Espèce(s) relarguée(s)	Cinétiques de relargage – taux d'émission	Avantages / Inconvénients
Radin <i>et al.</i> , 2001	Xérogels de silice (disques de diamètre 1,0 cm)	Ajout in-situ dans le sol	Vancomycine	2 mg : $V_1 = 7,0 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ $V_2 = 0,64 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ 10 mg : $V_1 = 26,5 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ $V_2 = 3,2 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	<input checked="" type="checkbox"/> Forme du matériau sol-gel, relargages contrôlés et très longs <input checked="" type="checkbox"/> Taille du matériau (épaisseur)
Veith <i>et al.</i> , 2004	Poudres de particules de silice (510 – 710 et 710 – 1000 μm)	Ajout liquide in-situ dans le sol	Butanoate d'éthyle, hexanoate d'éthyle, octonoate d'éthyle EO, décanoate d'éthyle ED	ED : $3,44 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ EO : $1,67 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (coefficients de diffusion)	<input checked="" type="checkbox"/> Distribution de tailles de pores, homogénéité des matériaux <input checked="" type="checkbox"/> Forme de poudre difficile à utiliser, durées de relargage courtes, esters
Haufe <i>et al.</i> , 2008	Revêtements textiles enduits de silice	Ajout in-situ dans le sol puis dépôt sur coton	Huiles naturelles (huile d'onagre et de Périlla)	NR	<input checked="" type="checkbox"/> Relargage contrôlé, fonctionnalisation des textiles (tenue au lavage) <input checked="" type="checkbox"/> Propreté des textiles, stabilisation, pas d'étude de cinétiques de relargage
Wang <i>et al.</i> , 2008	Sphères de silice mésoporeuses (500 – 600 nm)	Encapsulation liquide – multicouches de polyélectrolytes chargés	Parfums	Mesures ATG	<input checked="" type="checkbox"/> Relargage contrôlé du parfum <input checked="" type="checkbox"/> Durées de relargage, forme des matériaux difficile, chauffage nécessaire pour relargage
Mahlting <i>et al.</i> , 2010	Fibres de viscosse	Dip-coating	Biocides (organiques et inorganiques)	Détermination des cinétiques (pentes à l'origine) : $800 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ (80°C) et $0,06 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ (180°C)	<input checked="" type="checkbox"/> Textiles enduits homogènes, influence du traitement thermique sur le relargage contrôlé <input checked="" type="checkbox"/> Relargage rapide
Park <i>et al.</i> , 2012	Silices mésoporeuses SBA-15a (7,28 nm) et SBA-15b (10,07 nm)	Par pression de vapeur saturante	AITC	Coefficients de diffusion SBA-15a : $4,40 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ SBA-15b : $3,00 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	<input checked="" type="checkbox"/> Distribution de tailles de pores larges, relargage contrôlé et long <input checked="" type="checkbox"/> Dopages longs
Ciriminna <i>et al.</i> , 2013	Film en polyester recouvert de silice	Dépôt sur film	DETA	NR	<input checked="" type="checkbox"/> Relargage contrôlé (+ étude influence température) <input checked="" type="checkbox"/> Cinétiques très rapides, contrôle épaisseur film

NR : non renseigné

Ces matériaux poreux peuvent se présenter sous différentes formes : xérogels de silice, poudre de particules, dépôts sur des fibres textiles de nature diverse, etc. Dans le cas de matériaux massifs, le dopage des molécules peut facilement être réalisé lors de la synthèse du sol. Pour les matières textiles, il est possible d'obtenir des dépôts homogènes avec un bon gainage des fibres en matière sol-gel. Dans la littérature, le relargage contrôlé est principalement utilisé pour des odeurs et parfums, des espèces thérapeutiques ou encore biocides et autres molécules chimiques. Les auteurs ne renseignent pas systématiquement les cinétiques de relargage qu'ils ont obtenues. En revanche, il est souvent observé que les relargages des espèces étudiées ne sont pas spécifiquement contrôlés. De plus, il n'existe aucune corrélation possible entre le relargage de l'espèce étudiée et la taille des pores.

C.3. Cas particulier des matériaux de référence émissifs en COV

Les matériaux faisant l'objet de mesure d'émission de COV sont de nature et de forme diverses. Ils peuvent se présenter sous la forme de solides rigides tels des panneaux à base de bois (panneaux de particules, bois aggloméré, etc.), de plâtre ou encore des revêtements de décoration comme les tapis. Sous une forme plus aérée, il s'agit de mousses, textiles divers traités, laine de verre d'isolation, etc. Enfin, les matériaux émissifs sont aussi présents sous forme liquide comme les peintures, les produits d'entretien voire les diffuseurs d'odeurs et parfums. Toutes ces formes de matériaux conduisent à des émissions en COV différentes avec des procédés d'émission également différents. Ci-dessous, nous allons décrire les quelques systèmes de matériaux émissifs de COV retrouvés dans la littérature et décrits comme étant des prototypes de matériaux de référence.

C.3.1. Définition d'un matériau émissif de référence

Selon le Guide ISO 30, un matériau de référence (MR) correspond à « un matériau ou une substance dont certaines propriétés sont suffisamment homogènes et bien définies pour permettre de les utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution de valeurs aux matériaux » (**ISO Guide 30, 2015**). Il existe plusieurs types de matériaux de référence (**EEE-RM Working Group, 2003**) et en particulier les matériaux de référence à matrice obtenus de deux manières : à partir de matrices contenant les composés d'intérêt ou alors par dopage de la matrice avec les composés d'intérêt.

Les matériaux de référence représentent des outils très importants pour notamment confirmer le calibrage des instruments et la validation de méthodes diverses. Ils peuvent jouer un rôle dans le contrôle qualité (par exemple dans la surveillance d'un processus analytique), les tests d'aptitude (assurance qualité externe) ou encore l'estimation d'incertitudes. Une description claire des caractéristiques du matériau de référence et de la méthode utilisée doivent être connues. Les qualités auxquelles doivent répondre un matériau de référence sont mentionnées ci-dessous :

- le respect de la matrice : la matrice doit être identique ou presque identique à celles des échantillons à analyser ;

- l'homogénéité et la précision : les différences de valeurs pouvant être observées entre les échantillons du matériau de référence doivent se trouver dans des limites d'incertitudes spécifiées ;
- avoir une valeur de référence : connaître l'influence des différents paramètres ;
- la stabilité : le matériau de référence doit pouvoir conserver sa valeur de référence dans le temps.

En 2004, le Laboratoire Nationale de Métrologie et d'Essais (LNE) a permis de mettre à jour la banque internationale de Matériaux de Référence Comar (Code d'indexation des Matériaux de Référence) et ainsi de situer la France comme second producteur mondial de ce type de produits. Cette banque de données, créée en 1970 par le LNE, a pour rôle d'assister les laboratoires à définir et trouver les matériaux de référence dont ils ont besoin. Ces matériaux sont produits dans 25 pays et par plus de 350 producteurs. Il s'agit de matériaux de référence avec une particularité : ils sont certifiés (ou standardisés) (LNE, 2005). Un matériau de référence certifié (MRC) est un « matériau accompagné d'un certificat dont les propriétés sont certifiées par une procédure validée avec une incertitude à un niveau de confiance connu » (ISO Guide 30, 2015). Certains producteurs de MRC sont davantage spécialisés dans un type de matériau de référence pour répondre aux besoins spécifiques d'un secteur industriel. À l'inverse, d'autres sont plus généralistes. La banque Comar donne une répartition des matériaux de référence en fonction de différents secteurs d'utilisation (Figure 24).

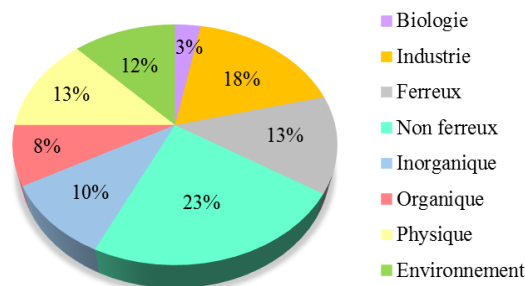


Figure 24 : Répartition des matériaux de référence en fonction des secteurs d'utilisation (adapté de LNE, 2005).

Dans le domaine de l'environnement, les besoins de MR ne sont couverts qu'à près de 10%. Dans la sous-partie qui suit, nous allons faire un état de l'art sur les matériaux émissifs en différents COV et qui sont décrits comme des prototypes de référence.

C.3.2. État de l'art sur les prototypes de matériaux de référence émissifs de COV

À notre connaissance, à ce jour, de tels matériaux ne sont pas encore commercialement disponibles mais des travaux récents sur cette question de prototypes de matériaux de référence émissifs sont présentés ci-dessous.

Une étude menée par l'Institut National des Normes et des Technologies (National Institute of Standards and Technology) a consisté à mettre au point un prototype de matériau de référence pour la mesure de taux d'émission en toluène (Howard-Reed *et al.*, 2011). Les matériaux se présentent sous la forme de films de polyméthacrylate de pentène ayant été placés à l'intérieur de deux cuves de 7L, placées en série, à l'intérieur desquelles circule un flux de toluène à concentration constante (Figure 25).

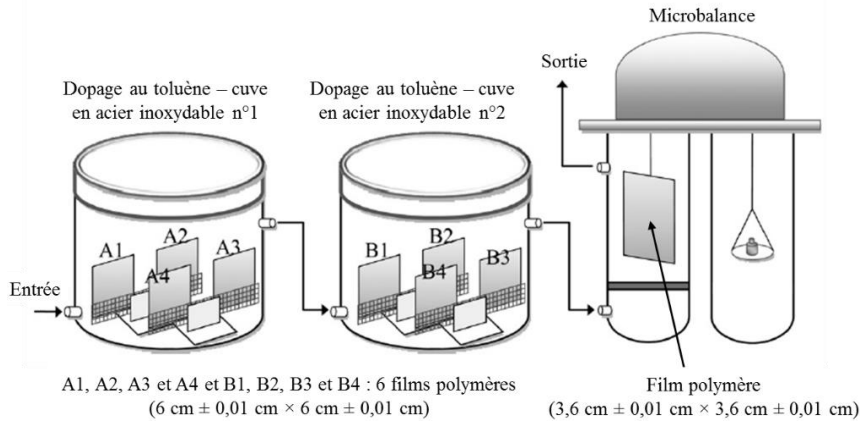


Figure 25 : Méthode de dopage au toluène de films polymères (adapté de Howard-Reed *et al.*, 2011).

La fin du dopage correspond au moment où un équilibre d'adsorption est atteint entre les films polymères et les concentrations en toluène dans l'air du dispositif. Pour cela, un autre film polymère, de plus petite taille, est placé dans un système de microbalance pour suivre le changement de masse lors du dopage. Les auteurs constatent un écart relatif inférieur à 3% sur les masses de toluène adsorbées pour deux phases de dopage distinctes avec des durées de dopage allant jusqu'à environ 200h pour atteindre l'équilibre dans ces conditions opératoires (Figure 26). Les films dopés sont ensuite stockés dans des sachets en aluminium scellés (mis dans une glacière) et envoyés du jour au lendemain à différents laboratoires pour un exercice de comparaison du relargage en toluène de ces matériaux.

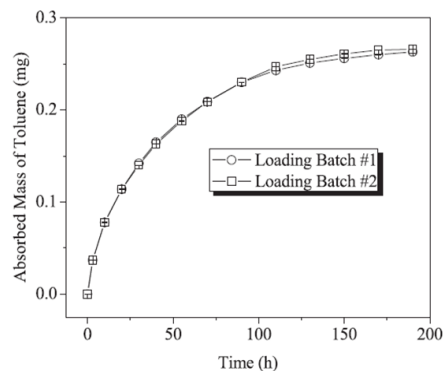


Figure 26 : Adsorption du toluène sur les films polymères. Les cinétiques d'adsorption sont données pour les lots 1 et 2 (Howard-Reed *et al.*, 2011).

Une comparaison de mesures a été effectuée pour 4 laboratoires qui ont reçu chacun deux échantillons dopés et conservés. Les concentrations en toluène (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) sont mesurées de façon répétée en chambre d'essai d'émission après des durées variables

comprises entre 30 min et 54h. Avant de tester ces matériaux, les auteurs n'ont pas évalué l'échantillonnage individuel effectué et la performance analytique de chaque laboratoire. Par la suite, les résultats d'émission en fonction de la durée de relargage ont été analysés en utilisant un modèle de diffusion de Fick pour déterminer le coefficient de diffusion D du toluène dans le matériau. Les auteurs ont ainsi trouvé une valeur $D = 3,6 \pm 0,7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Par ailleurs, les auteurs décrivent des coefficients de variation relative sur les taux d'émission déterminés à partir d'échantillons dopés après des durées de relargage identiques, allant de 4,8 à 19% sur l'ensemble des laboratoires. Les auteurs justifient ces écarts par des différences dans les manipulations des échantillons avant de les mettre dans les chambres d'essai d'émission ou par une homogénéisation incomplète des teneurs en toluène durant les premières heures de relargage. Un exemple de cinétique de relargage est donné en **Figure 27** pour le laboratoire A.

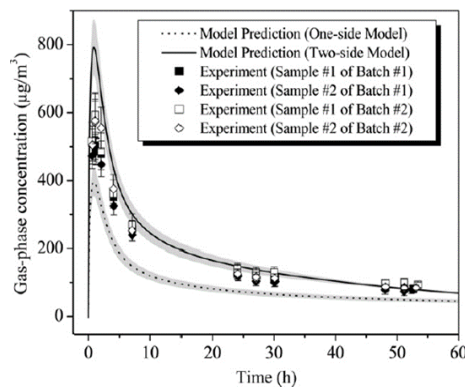


Figure 27 : Cinétiques de relargage et modèles d'émission pour le laboratoire A (Howard-Reed et al., 2011).

En pratique, dans les chambres d'essai d'émission, une seule des faces du matériau est en contact avec l'air de la chambre puisque le matériau est posé à plat sur une de ses faces. Les auteurs ont donc supposé que les émissions de toluène se faisaient uniquement par cette même face et ont ainsi proposé de valider ou non cette hypothèse par l'application d'un modèle « une face » ou d'un modèle « deux faces » aux données expérimentales. Sur la **Figure 27**, nous pouvons constater que les émissions mesurées ne correspondent pas au modèle « une face » mais davantage à un modèle « deux faces » où les deux côtés du matériau participeraient aux concentrations dans la chambre (et donc les faces émettraient du toluène). En ayant fait cette hypothèse où les deux côtés du film sont exposés, les auteurs donnent un taux d'émission en toluène moyen pour les valeurs issues des 4 laboratoires égal à $620 \pm 59 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ après 48h de relargage.

Dans la littérature, d'autres films polymères à base de polycarbonate (PC) ou encore de polyméthylpentène (PMP) ont été étudiés pour le relargage contrôlé du formaldéhyde (**Liu et al., 2013**). L'exposition des films de PC d'épaisseur 0,025 cm au polluant cible s'effectue dans une chambre, à 25°C et avec une humidité relative nulle, en utilisant comme indiqué précédemment une microbalance comme moyen de contrôle. Avant d'introduire le formaldéhyde dans la chambre de dopage, celui-ci est généré par dépolymérisation du paraformaldéhyde à haute température. L'adsorption complète du formaldéhyde sur les films

de PC est atteinte au bout de 200h de dopage (masse totale adsorbée de formaldéhyde de 0,08 mg) tandis qu'elle est plus longue sur un film de PMP (environ 600h de dopage) avec une masse de formaldéhyde adsorbée de 0,07 mg. La solubilité du formaldéhyde étant 150 fois plus importante dans le PC que dans le PMP (**Hennebert, 1988**), ceci peut expliquer les différences de durée de dopage. Une fois dopés, les films sont scellés dans des sachets en aluminium et conservés au froid (-12°C). Deux laboratoires ont reçu les échantillons pour mesurer les taux d'émission en formaldéhyde en chambre d'essai. Les conditions d'utilisation correspondent à celles de la chambre d'essai. L'influence éventuelle de la conservation en sachets sur les cinétiques de relargage du formaldéhyde a été étudiée pour les films de PC. Sur la **Figure 28**, nous remarquons que la concentration initiale en formaldéhyde à $t = 0$ est proche de $600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ tandis qu'elle est de $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans le cas d'une conservation.

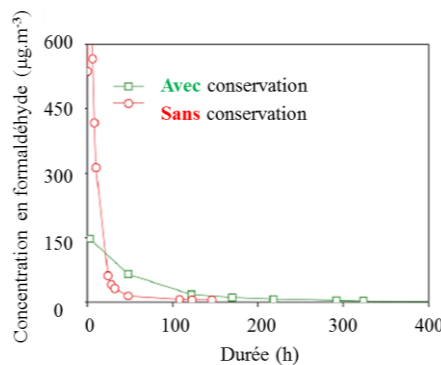


Figure 28 : Influence de la conservation des films de PC dopés sur les cinétiques de relargage en formaldéhyde. En vert les cinétiques avec conservation et en rouge sans conservation (adapté de Liu et al., 2013).

Dans l'exemple présenté en **Figure 28**, les auteurs ne précisent pas la durée de conservation étudiée. De plus, ils ne donnent pas de valeur de vitesse de relargage mais estiment qu'une conservation à température ambiante des films dopés conduit à une perte du formaldéhyde. En calculant les pentes à l'origine, nous pouvons obtenir des ordres de grandeur des cinétiques de relargage : une vitesse proche de $16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ sur les 50 premières heures de relargage sans conservation et une vitesse proche de $0,04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ sur les 100 premières heures de relargage (soit 400 fois plus faible que précédemment) avec conservation. Par la suite, les auteurs ont donné des résultats présentant des cinétiques de relargage du formaldéhyde à partir de films de PC dopés et conservés jusqu'à 10 semaines (**Figure 29**).

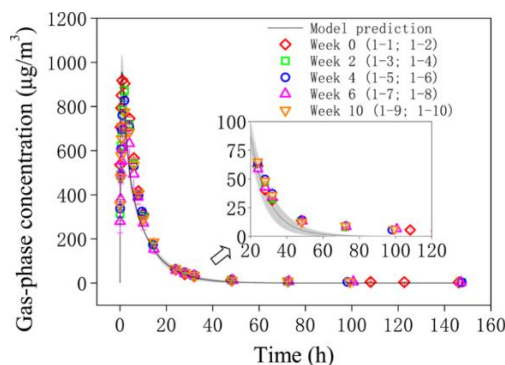


Figure 29 : Cinétiques de relargage du formaldéhyde émis par des films de PC dopés en fonction de la durée de conservation. (Liu et al., 2013).

Plus la durée de conservation est longue et plus les concentrations en formaldéhyde en phase gazeuse sont faibles. Suite aux résultats obtenus, les auteurs en concluent que malgré une conservation au froid, les sachets ne sont pas suffisamment étanches et qu'une faible quantité de formaldéhyde est perdue dans les sachets.

Dans l'étude de **Nohr et al., (2014)**, des vernis commercialisés, préalablement mélangés avec différents COV sous forme liquide, sont proposés comme sources d'émission des COV ou COSV suivants : styrène, 2-éthyl-1-hexanol (E.H), N-méthyl- α -pyrrolidone (NMP), lindane, n-hexadécane (C₁₆), 1,2-diméthyl-phtalate (DMP) et 1,2-di-n-butyl-phtalate (DBP). Ces différents composés font partie des substances à surveiller présentées dans le **Tableau 2** avec notamment le styrène concerné par l'étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement (**Tableau 6**). Les vernis, servant de substrats, sont composés de polymères acryliques et de thermodurcissables alkydes. Les espèces étudiées pour le relargage sont diluées ou dissoutes directement dans les vernis. Les mélanges réalisés sont placés dans des boîtes de Pétri installées en chambre d'émission. Les teneurs ont été mesurées à différentes durées (en jours) durant le relargage pour trois échantillons de vernis préparés dans les mêmes conditions. Les coefficients de variation (sur les trois échantillons) varient sur une gamme assez large, que ce soit pour des teneurs d'un même polluant à différents jours de relargage ou encore entre différents polluants sur un même jour de relargage. Par exemple, à t = 2 jours de relargage, les coefficients de variation s'approchent des 5% pour le styrène ou le lindane tandis qu'ils sont bien plus élevés pour le E.H (26%) et le DBP (27%). Les variations les plus élevées ont été atteintes et observées pour le E.H (35%) et pour le DBP (39%) à t = 4 jours de relargage. En regardant la répétabilité des émissions, les émissions en DMP, C₁₆ et lindane sont relativement constantes (autour de 10%) entre 2 et 11 jours d'échantillonnage. Les émissions très rapides en NMP et en styrène ont une incidence négative sur la répétabilité des mesures. Cette répétabilité devient moins importante à des concentrations en NMP et styrène plus faibles. Les auteurs ont des difficultés à conclure sur les émissions en E.H. La répétabilité est observée pour les émissions en DBP qui semblent se stabiliser après 7 jours d'échantillonnage (20%). Cette stabilité est justifiée par les auteurs du fait de la faible concentration en DBP dans la chambre d'émission et de sa faible volatilité. Aucune cinétique de relargage n'est donnée par les auteurs.

Un an plus tard, Nohr *et al.* reprennent les travaux étudiés ci-dessus en faisant quelques études complémentaires (**Nohr et al., 2015**). Il s'agit de doper un vernis à base d'eau, contenant une dispersion d'acrylates et de polyuréthane, des glycols et autres additifs (méthyl-, benzyl- et chloro-isothiazolinone) avec les mêmes polluants étudiés ci-dessus. Les caractéristiques de la chambre d'émission sont les suivantes : $25 \pm 1^\circ\text{C}$ pour la température, un volume de 44 mL et un débit d'air de $30 \pm 0,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Des études complémentaires concernent les potentielles influences de l'humidité relative (HR) et du débit d'air dans la chambre d'émission. Les mesures des émissions ont été enregistrées pour des HR à 0% et $55 \pm 5\%$ et sous des débits de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ou $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\pm 0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Quelles que soient les conditions de débit ou d'humidité relative, nous pouvons observer un relargage très rapide du styrène au bout de 24h puis des émissions qui semblent plus faibles à partir de 48h, durée à partir de laquelle le vernis, initialement liquide, devient solide. Pour un débit de

15 mL.min⁻¹, les cinétiques à 0 et 55% HR sont relativement proches. En revanche, lorsque le débit est de 30 mL.min⁻¹ (0% HR), la cinétique de relargage du styrène est plus rapide (30 µg.m⁻³ à 10h au lieu de 24h pour un débit de 15 mL.min⁻¹). Les valeurs des vitesses n'ont pas été renseignées par les auteurs. Les émissions en NMP et C₁₆ sont différentes de celles du styrène. Le NMP étant polaire, il réside dans le vernis tant qu'il y a de l'eau. À partir du moment où le vernis sèche et se solidifie au bout de 48h sous flux d'air, l'eau est évaporée du vernis ce qui modifie les cinétiques de relargage. C'est la raison pour laquelle les cinétiques de relargage du NMP sont quasi nulles avant 48h. Le C₁₆ étant hydrophobe, il est relargué par le vernis avant la solidification de celui-ci. Lors de la solidification, les émissions en C₁₆ ont tendance à augmenter puis se stabiliser une fois toute l'eau évaporée (à partir d'environ 96h). Les écarts de variation (sur trois vernis) à 5, 7, 11 et 14 jours de relargage et pour un débit de 15 mL.min⁻¹ (l'humidité relative n'est pas précisée) ont été renseignés par les auteurs : ils oscillent entre 1% (lindane à 7 jours) et 13% (E.H à 5 et 7 jours).

C.3.4. Bilan et critiques

Les quelques exemples de matériaux décrits ci-dessus ont été présentés dans la littérature comme étant des prototypes de matériaux de référence émissifs en différents COV présents dans les environnements intérieurs. Ces COV font partie pour la plupart des substances que l'ANSES recommande de surveiller dans les environnements intérieurs (*Tableau 2*). Un tableau bilan rassemble les quelques exemples décrits ci-dessus concernant l'état de l'art sur les prototypes de matériaux émissifs de référence (*Tableau 12*).

Les matériaux décrits peuvent se présenter sous différentes formes. La plupart du temps, il s'agit de films polymères (polyméthacrylate de pentène, polycarbonate, etc.) ou des vernis à base d'acrylates. Pour déterminer des teneurs en différents polluants, les méthodes de dopage de ces prototypes de référence diffèrent de par la nature du prototype étudié. Lorsqu'il s'agit de films polymères, la technique la plus souvent utilisée consiste à doper les films sous un flux gazeux de polluant cible, l'équilibre atteint étant suivi par microbalance. Les durées de dopage sont très longues, de l'ordre de 200h dans les quelques exemples étudiés. Pour des vernis liquides, l'ajout des polluants est plus rapide et s'effectue sous forme liquide directement dans les vernis.

Lors de l'étude du relargage, tous les auteurs ayant travaillé sur cette conception de prototypes de matériaux de référence ne se sont pas tous attachés à déterminer des modèles justifiant les différentes émissions de COV provenant du matériau ainsi que des cinétiques de relargage. Il existe également des écarts de variation importants notamment sur les teneurs en COV mesurées. Ces écarts peuvent être observés à la fois pour des mesures de répétabilité au sein d'un seul laboratoire ou sur des études de comparaison inter-laboratoires. Ces écarts peuvent provenir de l'utilisation de matériaux polymères, pouvant gonfler lors d'un dopage, ou encore de vernis liquides, qui sèchent et se solidifient sous flux d'air lors du relargage.

En conséquence, à la suite de cet état de l'art sur les différents matériaux émissifs décrits dans la littérature comme étant des prototypes de référence, il convient de définir

clairement les objectifs visés par ce travail de thèse. Les différents travaux du projet ainsi que la méthodologie appliquée pour l'obtention de matériaux émissifs pour le relargage contrôlé de COV d'intérêt sont présentés dans la partie qui suit.

Tableau 12 : Bilan d'exemples de la littérature sur les prototypes de matériaux émissifs de référence.

Littérature (auteurs et date)	Matériau(x) émissif(s) étudié(s)	Méthode de dopage	Espèce(s) relarguée(s)	Cinétiques de relargage – taux d'émission	Avantages / Inconvénients
De Bortoli et al., 1999	Tapis (polyamide + polypropylène), sol (PVC), peinture (acrylique)	/	n-décane, n-undécane, n-dodécane, 2-phénoxy-éthanol, n-tridécane, phénol, 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, etc.	Après 48h d'émission : Tapis : $12,5 \pm 3,2 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (n-dodécane) PVC : $348 \pm 93,4 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (2-(2-butoxyéthoxy)éthanol) Peinture : $1053 \pm 93,4 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol)	<input checked="" type="checkbox"/> Polluants gazeux, matériaux de construction et de décoration étudiés <input checked="" type="checkbox"/> Écarts importants, polluants non concernés par l'étiquetage
Howard-Reed et al., 2011	Films de polyméthacrylate de pentène	Sous flux gazeux	Toluène	$620 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (pour 48h de relargage)	<input checked="" type="checkbox"/> Polluant concerné par l'étiquetage <input checked="" type="checkbox"/> Dopages longs, écarts de variation sur taux d'émission, gonflement du matériau polymère
Liu et al., 2013	Films polymères (polycarbonate ou polyméthylpentène)	Sous flux gazeux	Formaldéhyde	Non mesurées par les auteurs, déterminées par mesure de la pente à l'origine : sans conservation : $16 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ avec conservation : $0,04 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	<input checked="" type="checkbox"/> Polluant concerné par l'étiquetage, études de conservation, classes d'émission de l'étiquetage, stabilisation des émissions <input checked="" type="checkbox"/> Gonflement du matériau polymère, étanchéité des sachets
Nohr et al., 2014	Vernis commercialisés	Ajout in-situ sous forme liquide dans les vernis	Styrène, 2-éthyl-1-hexanol, N-méthyl- α -pyrrolidone, n-hexadécane, 1,2-diméthyl-phtalate, 1,2-di-n-butyl-phtalate	Non mesurées par les auteurs, taux d'émission sur quelques jours d'échantillonnage	<input checked="" type="checkbox"/> Styrène (étiquetage), polluants émis par matériaux de construction et d'ameublement <input checked="" type="checkbox"/> Écarts de variation des taux d'émission, contrôle de l'épaisseur des vernis
Nohr et al., 2015	Vernis (dispersion acrylates + polyuréthane, glycols et autres additifs)			Non mesurées par les auteurs	<input checked="" type="checkbox"/> Styrène (étiquetage), polluants émis par matériaux de construction et d'ameublement <input checked="" type="checkbox"/> Contrôle épaisseur vernis, écarts de variation des taux d'émission, stabilisation des émissions (+ études influences humidité et débit d'air)

D. Présentation du travail de thèse

Les méthodes de mesure des émissions existent et le terme « matériau de référence » est donné par les auteurs de la littérature comme vu précédemment. Pourtant, à ce jour, il n'existe pas de prototype de « matériau de référence » qui soit commercialisé, qui permette de rendre fiables les mesures des taux d'émission réalisées par les laboratoires d'analyse, de déterminer les incertitudes de mesure ou encore de comparer les différentes méthodes de mesure entre elles.

D.1. Objectifs

Les objectifs de cette thèse sont de produire des matériaux émissifs pouvant servir de standards pour la mesure des taux d'émission de divers polluants toxiques retrouvés dans les environnements intérieurs. Ces matériaux doivent être capables d'adsorber de manière réversible des polluants cibles d'intérêt et de les relarguer à une vitesse contrôlée et dans des gammes de concentrations définies. Des protocoles bien spécifiés sont à mettre en place ainsi que des conditions opératoires faciles à reproduire dans tout laboratoire d'analyse. Deux polluants cibles, le toluène et le naphthalène, représentatifs de la famille des hydrocarbures aromatiques, ont été choisis pour ces études.

Le choix d'étude du toluène est motivé par plusieurs raisons. Tout d'abord, il fait partie de la liste des dix COV concernés par l'étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement (**Tableau 6**). Sa tension de vapeur élevée va permettre un dopage simple des matériaux par voie gazeuse. Par ailleurs, le toluène présente un spectre optique d'absorption intense dans l'UV qui permet sa détection aisée dans la phase gazeuse à de faibles teneurs. Cette propriété sera utilisée pour l'étude du relargage du toluène notamment en mode statique. Le naphthalène est le second polluant cible choisi en raison de sa taille et de sa forte volatilité malgré son état solide (**Tableau 1**) mais également parce qu'il présente un spectre optique d'absorption distinctif dans l'UV (**Figure 30**).

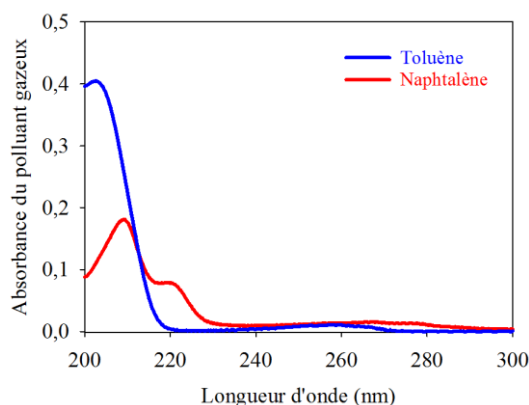


Figure 30 : Spectres d'absorption du toluène et du naphthalène gazeux dans l'UV. Les spectres ont été réalisés dans une pièce climatisée (23°C). Les coefficients d'extinction molaire sont de $4890 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ (à 203,8 nm) et de $135800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ (à 210 nm) respectivement pour le toluène et le naphthalène.

Bien qu'il soit retrouvé dans les environnements intérieurs, le naphthalène ne fait pas partie de la liste des dix COV concernés par l'étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement. Les choix du toluène et du naphthalène se différenciant par leur taille va nous permettre de démontrer qu'en adaptant la taille des pores du matériau émissif à celle du polluant, il est possible de moduler les cinétiques de relargage du polluant.

L'originalité de ce travail de thèse permet d'obtenir, via le procédé sol-gel, des matériaux nanoporeux pouvant se présenter sous différentes formes. C'est l'occasion d'une

mise en commun de moyens techniques et de compétences de deux organismes ayant une expérience reconnue dans le domaine de l'air intérieur, du procédé sol-gel et dans la mesure des émissions en COV pour synthétiser des matériaux-standard émissifs. Il s'agit de matériaux nanoporeux à base de polymères hybrides organique-inorganiques fonctionnalisés et élaborés selon le procédé sol-gel. Il s'agit d'ajuster les paramètres de porosité pour piéger le toluène et le naphthalène et les relarguer en maîtrisant les cinétiques de relargage.

Le travail de thèse se décline en plusieurs parties et notamment en fonction du laboratoire d'étude :

- la mise au point des matériaux nanoporeux présentant différentes caractéristiques en terme de surface spécifique et de porosité (LEDNA) ;
- l'étude de protocoles de dopage avec les polluants cibles d'intérêt (LEDNA) ;
- l'étude des caractéristiques de désorption et des cinétiques de relargage des polluants cibles avec les méthodes normalisées et d'échantillonnages développées au sein du département (SAGE).

D.2. Méthodologie appliquée

D.2.1. Synthèses des matériaux émissifs

Une première étape consistera à synthétiser des matériaux nanoporeux avec une distribution étroite de tailles de pores ajustée à celle de chaque polluant cible et de produire un environnement intrapore favorable à l'adsorption-désorption du toluène et du naphthalène. Ces matériaux hybrides organique-inorganiques seront synthétisés à partir d'alcoxydes métalliques fonctionnalisés via le procédé sol-gel. Deux types de matériaux supports seront explorés : des blocs monolithiques et des films minces déposés sur des surfaces textiles. Ces matériaux se différencient notamment par la taille de surfaces différentes et leur texture. Une grande reproductibilité des paramètres de porosité étant nécessaire, des protocoles de synthèse bien définis ainsi que les conditions opératoires utilisées seront établis.

D.2.2. Méthodes de dopage des matrices

Pour l'obtention de matériaux émissifs en COV d'intérêt, deux modes de dopage ont été réalisés par voie gazeuse. Ils consistent à exposer les matériaux servant de supports (blocs monolithiques et tissus enduits) aux polluants cibles sous forme gazeuse, soit par dopage sous flux dynamique soit par dopage statique à la pression de vapeur saturante de chaque polluant cible. Plusieurs dispositifs seront utilisés pour doper les matériaux nanoporeux.

D.2.3. Études du relargage et mesures des taux d'émission en COV

La dernière étape, la plus importante, sera de déterminer les taux d'émission en COV des matériaux émissifs synthétisés. L'objectif sera de trouver les conditions nécessaires pour un relargage constant du polluant dans une fenêtre temporelle déterminée. Afin de connaître

la quantité de polluant pouvant être piégée dans ces supports adsorbants, diverses méthodes de caractérisation seront mises au point pour déterminer les classes de concentrations des matériaux émissifs allant de la classe A⁺ à la classe C.

Plusieurs modes de relargage ont été prévus. Dans un premier temps, il a été décidé d'avoir un ordre de grandeur de ces taux d'émission en polluants cibles en réalisant des relargages préliminaires en mode statique au LEDNA et à plus petite échelle. La méthode s'appuie alors sur des mesures optiques directes du COV gazeux émis via la collecte de son spectre d'absorption dans le domaine de l'UV-visible en fonction du temps. Un dispositif en verre sera conçu spécialement au LEDNA pour ces études. Les matériaux dopés seront ensuite testés à plus grande échelle à l'IMT Lille Douai. La désorption sera alors réalisée en mode dynamique sous un flux d'air humide dans des chambres d'essai d'émission et sous cellule FLEC, méthodes normalisées dont il faut se référer pour la production de matériaux standards émissifs. Les méthodes d'échantillonnages, développées au SAGE, seront également utilisées pour ces études. Par ailleurs, les conditions de conservation des matériaux dopés et leurs réponses en fonction du temps de stockage seront également examinées.

Chapitre II. Matériaux massifs émissifs en polluants cibles

Dans ce chapitre, nous allons décrire la première forme retenue pour les matériaux émissifs à savoir des blocs massifs monolithiques de différentes dimensions. L'élaboration de ces matériaux est réalisée via le procédé sol-gel, procédé de « chimie douce » reposant sur une succession de réactions d'hydrolyse-condensation pour élaborer des réseaux d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution (**Figure 31**). Lors de cette polymérisation réalisée à température modérée et proche de l'ambiante, des alcoxydes métalliques de type $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n (ex : Si, Ti, Zr, Al, etc.) et R un groupement organique alkyl C_nH_{2n+1} sont convertis en solution.

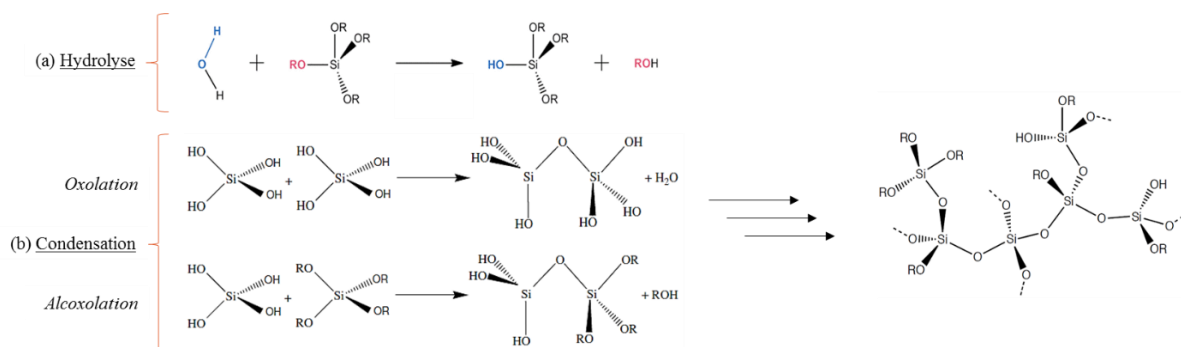


Figure 31 : Réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs de silice conduisant à la formation d'un gel de silice.

Les voies de synthèse et modes de séchage des matériaux massifs, ayant fait l'objet d'un dépôt de brevet (référence : BFF180283), seront présentés. Les matrices ont ensuite été utilisées pour plusieurs tests de dopage avec le toluène et le naphthalène. Deux méthodes de dopage ont été utilisées : un dopage statique par pression de vapeur saturante et un dopage dynamique sous un flux de mélange gazeux. En fin de chapitre, nous présenterons les différents résultats obtenus pour le relargage des polluants cibles et la mesure des taux d'émission.

A. Matériaux massifs : de l'élaboration à la caractérisation

Cette première sous-partie traite des protocoles de synthèse, de séchage des matrices et des caractérisations réalisées sur celles-ci. Il existe plusieurs procédés sol-gel dont deux principaux : la voie alcoxyde (ou voie organique) utilisant des précurseurs organométalliques et la voie minérale dont les précurseurs sont des sels métalliques. Dans le cadre de la thèse, la voie alcoxyde a été choisie car elle permet, avec un choix éclairé des précurseurs alcoxylés, d'obtenir des matériaux poreux hybrides fonctionnalisés. La voie sol-gel est constituée de trois étapes : la formation du sol, la gélification et le séchage du gel. Le choix des précurseurs sol-gel, la température ou encore les conditions liées au séchage des matrices sont des paramètres importants qui vont modifier notamment les propriétés de porosité des matrices. Les paramètres de porosité ont été caractérisés en acquérant les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote. La surface spécifique d'adsorption, le volume poreux et les distributions de tailles de pores sont déterminés en établissant les isothermes d'adsorption de N_2 à la température de N_2 liquide et en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour leur analyse (voir **Annexe**).

A.1. Élaboration de matériaux poreux dans la littérature

Le procédé sol-gel a ouvert la porte à une multitude de nouveaux matériaux poreux et les applications en sont innombrables (**Brinker et al., 2013 ; Hench et al., 1990 ; Jerónimo et al., 2007 ; Owens et al., 2016 ; Kajihara, 2013**). Les principales applications des matériaux poreux concernent les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et textiles (**Ciriminna et al., 2013**). Les cinétiques relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymériques conduisant à la formation du réseau, vont alors imposer les différentes caractéristiques du gel. Plusieurs paramètres permettent de modifier ces cinétiques et d'obtenir ainsi des matériaux poreux très divers : le choix des précurseurs, le pH du sol (catalyse acide ou basique), l'ajout de surfactants, les conditions de séchage, etc.

A.1.1. Influence du pH

Le pH du sol joue un rôle important dans l'évolution des réactions d'hydrolyse et de condensation. En effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas les mêmes effets sur les deux réactions. En milieu acide, la réaction d'hydrolyse se produit selon un mécanisme de type $\text{S}_\text{N}2$ et ce après protonation de l'alcoxyde. L'hydrolyse est accélérée vis-à-vis de la condensation (**Rescoll, 2009**). Une catalyse acide conduit alors à la formation d'un gel polymérique ayant des fibres longitudinales (**Figure 32** (a)). En revanche, si le pH est basique, l'hydrolyse est initiée par l'attaque de l'ion hydroxyle sur l'atome de silicium. Il se forme un état de transition pentavalent de l'alcoxyde de silicium. Un silanol est formé ainsi qu'un ion hydroxyle. Cette étape conduit à l'obtention d'un gel colloïdal avec une structure à larges pores appelés clusters sphériques (**Figure 32** (b)).

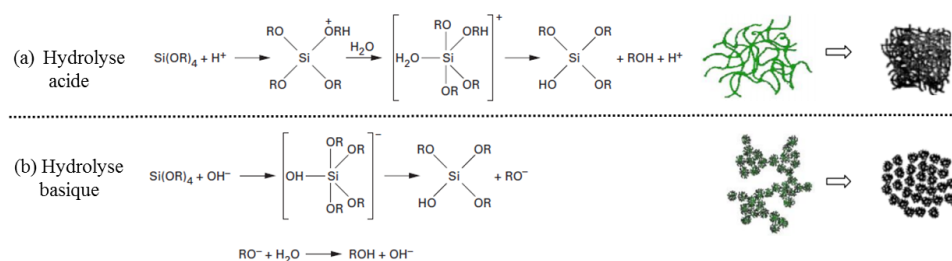


Figure 32 : Mécanismes d'hydrolyse (a) en milieu acide avec obtention d'un gel polymérique et (b) en milieu basique avec obtention d'un gel colloïdal.

A.1.2. Matériaux hybrides avec deux co-précurseurs

L'utilisation d'alcoxydes présente l'avantage de pouvoir maîtriser la préparation du sol en incorporant d'autres espèces métalliques conduisant à l'obtention de matériaux hybrides aux propriétés spécifiques. C'est le cas des organo-alcoxysilanes $\text{R}'_{(4-x)}\text{Si}(\text{OR})_x$, des précurseurs mixtes souvent utilisés pour élaborer des matériaux hybrides (**Rescoll, 2009**). Ces précurseurs ont la particularité de comporter à la fois des fonctions hydrolysables (Si-OR) et des fonctions organiques (Si-R') fixées sur les parois des pores du réseau de silice. Le groupement organique peut alors conférer au gel des propriétés diverses.

Les substituants présents sur le silicium ont une influence sur la réactivité avec soit des effets électroniques (inductifs donneurs ou attracteurs d'électrons) soit stériques. Ces effets dépendent alors du pH. En effet, dans le cas d'une catalyse basique, le caractère électrophile du silicium est prépondérant pour que la réaction avec le nucléophile soit effective. L'effet inductif attracteur des substituants du silicium favorise la réaction. Pour une catalyse acide, l'activation a lieu sur le groupe partant. La **Figure 33** démontre que la réactivité du silicium évolue en fonction du groupement alcoxy fixé.



Figure 33 : Effet inductif des substituants présents sur l'atome de silicium sur les vitesses de réaction (adapté de Collignon, 2008)

A.1.3. Utilisation d'agents structurants

Les agents structurants sont largement utilisés dans la littérature pour l'obtention de matériaux silicatés poreux. Il s'agit de molécules capables de s'auto-organiser spontanément au cours de la polymérisation inorganique et pouvant ainsi induire une structuration du gel de silice à l'échelle nanométrique. Les agents structurants dits « template » peuvent être de tailles variées, neutres ou chargés.

La plupart des matrices synthétisées avec l'emploi de ces agents structurants sont mésoporeuses, c'est-à-dire avec des tailles de pores comprises entre 20 et 500 Å. Elle sont souvent sous forme de poudres ou encore de microcapsules (Ciriminna *et al.*, 2013). Les agents structurants souvent décrits dans la littérature sont des tensioactifs non-ioniques, cationiques et anioniques. Quand l'agent structurant est ionique, les précurseurs de silice se condensent autour de micelles de différentes formes (sphériques, lamellaires, hexagonales, etc.). Lorsqu'il est non-ionique, il peut se mettre en pelote et former des sphères autour desquelles se forme le réseau silicate. Le diamètre de ces dernières dépend de la longueur des chaînes de l'agent structurant.

Les matériaux mésoporeux organisés ont été découverts en 1992 par la firme Mobil. Ces matériaux notés MCM-41 sont constitués de canaux souvent organisés selon une symétrie hexagonale mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques et lamellaires. Le mécanisme d'auto-assemblage consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau (Kresge *et al.*, 1992). Les travaux ont ainsi porté sur des méthodes de contrôle de la distribution de taille des mésopores.

Les résultats ont montré que, selon l'agent structurant utilisé, le diamètre des pores peut varier entre 15 et 100 Å. En 1998, les travaux de Zhao ont porté sur des matrices mésoporeuses sous forme de poudres avec des diamètres de pores élargis entre 20 et 300 Å (Zhao *et al.*, 1998). Les matériaux mésoporeux, appartenant à la famille des SBA, sont

préparés à partir de copolymères à blocs amphiphiles. En 2011, des particules de silice avec des pores ultra larges (446 Å) ont pu être obtenues en utilisant divers agents structurants et notamment en utilisant la méthode d'agrégation induite par l'évaporation de solvant (**Wei et al., 2011**).

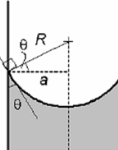
D'autres matériaux mésoporeux sont également décrits dans la littérature et se présentent sous forme de poudres dont la taille des grains est nanométrique (**ALothman, 2012**). Les matériaux mésoporeux fins sont obtenus en « vidant » les pores remplis par les agents structurants. Il peut s'agir d'une calcination à haute température (> 150°C) ou d'une extraction par un solvant (dans le cas d'un tensioactif non ionique).

A.1.4. Conditions de séchage

Les réactions d'hydrolyse-condensation conduisent à la formation d'un sol dont la viscosité augmente au cours du temps jusqu'à sa gélification. Le gel obtenu contient des solvants et des groupements silanols qui n'ont pas réagi. Cette phase de gel est caractérisée par la présence d'une phase solide, un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel, incluse dans une phase liquide.

La réaction qui suit la gélification correspond au vieillissement du gel, processus d'évolution au cours du temps se traduisant par plusieurs modifications physico-chimiques du gel. Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec l'expulsion du solvant : c'est la synérèse. Durant la synérèse, le gel se rétracte tout en conservant la forme du moule dans lequel il a été coulé. Il n'existe pas de séchage avec des étapes bien définies et générales à suivre car le séchage d'un gel de silice va avant tout dépendre de paramètres tels que les précurseurs silicés utilisés, la nature des solvants, etc. Les gels peuvent être séchés soit à température ambiante (séchage classique) ou en conditions supercritiques.

À température ambiante, sous conditions atmosphériques, l'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel. Il est nécessaire de contrôler soigneusement la vitesse de séchage sachant qu'une durée typique de séchage est de quelques semaines voire des mois selon la taille désirée des matériaux. Il est à noter que l'évaporation du solvant peut conduire à l'apparition de forces capillaires, pouvant être intenses dans le cas de pores nanométriques (**Zarzycki et al., 1982**). Sur la **Figure 34** est montré le cas d'un fluide exerçant une pression ΔP sur les parois d'un capillaire de rayon R.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta}{a}$$


Le schéma illustre un capillaire de rayon R. La surface libre du fluide est courbée vers le haut. L'angle de contact θ est indiqué entre la surface du fluide et la paroi du capillaire. La distance a est la distance horizontale entre le centre de courbure et la paroi.

Figure 34 : Équation de Young-Laplace avec schéma d'un fluide sur les parois d'un capillaire.

La pression est alors donnée par l'équation de Young-Laplace. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte tels l'angle de contact au niveau ménisque θ , entre le fluide et le solide (la paroi du capillaire), dépendant directement des propriétés du fluide et du solide et enfin la tension de surface du fluide γ . Idéalement, si l'angle de contact θ est égal à 90° , aucun ménisque ne se forme entre le fluide et le solide et ainsi $\Delta P = 0$. Le risque de fracture du gel augmente avec la pression ΔP exercée c'est-à-dire avec des capillaires très petits ou avec un solvant ayant une tension de surface très grande. Pour pallier à ce problème de ménisque et de fissures, il est possible de moduler plusieurs facteurs tels la réduction de la tension de surface en choisissant un solvant adéquat, l'augmentation de la taille des pores ce qui conduit à une pression capillaire plus faible ou encore l'homogénéisation de la distribution de tailles de pores en introduisant des DCCA au sol (Drying Chemical Control Agent) tels le N,N-diméthylformamide ou l'éthylène glycol (Adachi *et al.*, 1988 ; Uchida *et al.*, 1994).

Le second type de matériau pouvant être obtenu est appelé aérogel. Ces matériaux, davantage poreux, sont séchés dans un autoclave où le gel est amené à une pression supérieure à la pression critique du solvant. Des matériaux fortement poreux et sans fissure peuvent être obtenus (Bommel *et al.*, 1995). La pression est ensuite abaissée jusqu'à l'évaporation du solvant. La *Figure 35* décrit les deux types de séchage présentés ci-dessus.

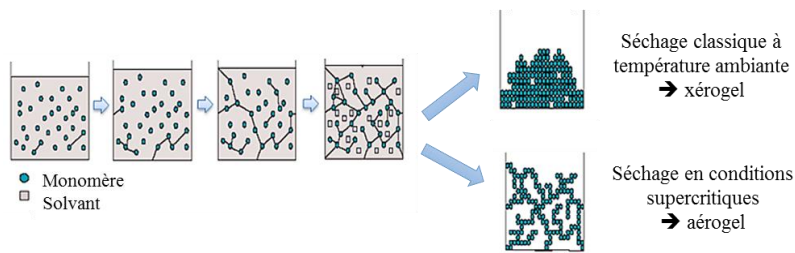


Figure 35 : Séchage à température ambiante et séchage en conditions supercritiques.

A.1.5. Bilan et perspectives

Dans la littérature, nous pouvons ainsi trouver de nombreuses études rapportant de l'élaboration de matériaux sol-gel micro et mésoporeux. La plupart des matrices mésoporeuses sont synthétisées à l'aide d'agents structurants présentés ci-dessus et se trouvent majoritairement sous forme de poudres dont les grains sont de taille micrométrique. Des catalyseurs peuvent également être utilisés. Ils peuvent être acides dans le but d'obtenir des matériaux microporeux (tailles de pores inférieures à 20 \AA) et basiques pour l'obtention de matrices mésoporeuses.

Dans le cadre de la thèse, une méthode de synthèse des matériaux via le procédé sol-gel a été mise au point avec la possibilité de moduler ces tailles de pores sans ajout d'agent structurant ni catalyseur. Le fait de ne pas utiliser d'agent structurant nous permet de nous affranchir des protocoles de calcination et d'extraction par un solvant nécessaire pour enlever les agents structurants lors du vidage des pores. Nous allons par la suite décrire les différents protocoles de synthèses et de séchage des matrices mis en place pendant la thèse.

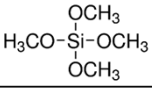
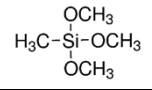
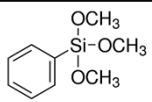
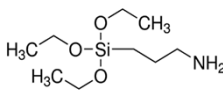
A.2. Préparation des matrices sol-gel

A.2.1. Choix des précurseurs

L'objectif du projet est de pouvoir proposer des matrices avec des distributions de tailles de pores étroites dans une large gamme de porosité. Nous nous intéressons aux matériaux microporeux, mixtes micro-mésoporeux et mésoporeux d'intérêt pour le piégeage et le relargage des composés faisant partie de la liste des dix COV concernés par l'étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement (**Tableau 6**) mais également pour des molécules de taille plus grande comme le naphthalène que nous retrouvons aussi dans l'air intérieur.

Les précurseurs silylés sélectionnés dans le cadre de la thèse ont déjà fait l'objet de plusieurs études antérieures dans l'Équipe Capteurs chimiques au LEDNA et sont les suivants : le TMOS (tétraméthoxysilane), le méthyltriméthoxysilane (MeTMOS), le PhTMOS (phényltriméthoxysilane) et le 3-aminopropyl-triéthoxysilane (APTES). Ils sont présentés dans le **Tableau 13**.

Tableau 13 : Liste des précurseurs silylés utilisés pour la synthèse des matériaux massifs.

Nom	Abréviation	Numéro CAS	Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité (g.cm ⁻³ à 25°C)	Pureté (%)	Molécule
Tétraméthoxysilane	TMOS	681-84-5	Si(OCH ₃) ₄	152,22	1,023	> 99,9	
Méthyltriméthoxysilane	MeTMOS	1185-55-3	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	136,22	0,955	98	
Phényltriméthoxysilane	PhTMOS	2996-92-1	C ₆ H ₅ Si(OCH ₃) ₃	198,29	1,062	98	
3-aminopropyl-triéthoxysilane	APTES	919-30-2	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	221,37	0,946	99	

Les travaux antérieurs du laboratoire avaient permis de montrer que des matrices microporeuses essentiellement inorganiques peuvent être obtenues avec un seul précurseur silylé, le TMOS, avec des distributions de tailles de pores petites (< 20 Å) ou très petites (< 15 Å) en milieu acide. Ces distributions de tailles de pores peuvent également être obtenues avec des matrices hybrides à base de TMOS et de MeTMOS, en jouant sur les proportions des deux précurseurs silylés (**Calvo-Muñoz et al., 2002**). Il a ainsi été montré qu'une augmentation de la proportion de MeTMOS à 10% permettait l'obtention d'une distribution de tailles de pores légèrement plus grande mais que cet effet disparaît lorsque celle-ci augmente. Une diminution de la porosité est alors observée et le matériau hybride devient même non poreux lorsque la proportion de MeTMOS atteint 50%. Ce phénomène avait été expliqué en termes de différence de vitesses d'hydrolyse des deux précurseurs, celle du MeTMOS étant beaucoup plus lente que pour le TMOS. En présence de grande quantité de

MeTMOS peu hydrolysée, le réseau n'est plus tridimensionnel et le matériau devient non poreux. Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés aux matrices inorganiques de TMOS et hybrides de TMOS/MeTMOS contenant uniquement 10% de MeTMOS dans l'objectif d'agrandir les tailles de pores.

Le choix des matrices hybrides TMOS/PhTMOS repose sur le fait que les travaux antérieurs avaient montré qu'il est possible d'obtenir des matrices mixtes micro-mésoporeuses en jouant sur les proportions des co-précurseurs. Par ailleurs, la présence du groupement phényle induit un environnement intrapore moins polaire propice à l'adsorption de molécules peu polaires telles que les hydrocarbures aromatiques qui seront utilisés comme adsorbats.

Pour l'obtention de matrices uniquement mésoporeuses, des matrices mixtes TMOS/APTES ont été synthétisées. Du fait de la présence de la chaîne aminopropyle de l'APTES jouant le rôle de catalyseur basique, la réaction de condensation est catalysée. Il a ainsi été montré qu'en faisant varier la proportion d'APTES, il est possible de faire varier la distribution de tailles de pores dans la gamme des mésopores (**Bamago et al., 2015**).

La plupart des formulations utilisées sont celles qui ont été mises au point dans les travaux antérieurs du laboratoire (**Calvo-Muñoz et al., 2000 ; Paolacci et al., 2006 ; Crunaire et al., 2012 ; Bamago et al., 2015**). Elles servent de base pour une comparaison avec les nouveaux matériaux obtenus dans ce travail. Dans la présente étude, les synthèses ont été réalisées sans apport de catalyseur acide ou basique externe ni de surfactant. Les protocoles de synthèse ont été améliorés et seront détaillés. En particulier, le point le plus important et innovateur de cette étude a été de démontrer l'influence fondamentale du protocole de séchage. En effet, dans la littérature, nous pouvons trouver autant de protocoles de séchage que de matériaux (**Kim et al., 1991 ; Judeinstein et al., 1996 ; Bryans et al., 2000 ; Sanchez et al., 2005**) et aucune étude n'a montré son influence sur l'évolution de la distribution des tailles de pores d'un matériau pour une formulation donnée. Le tableau suivant résume les différentes synthèses réalisées (**Tableau 14**).

Tableau 14 : Bilan des proportions et formulations sol-gel réalisées.

Matrice	Synthèse sol-gel	Formulation	Nom des synthèses réalisées
TMOS	TMOS/MeOH/H ₂ O	1/4/4	TMOS n°1 à n°5
TMOS/MeTMOS	TMOS/MeTMOS/MeOH/H ₂ O	0,90/0,10/4/4	MeTMOS n°1 à 4
TMOS/PhTMOS	TMOS/PhTMOS/MeOH/H ₂ O	0,90/0,10/6/6	PhTMOS n°1 à 4
TMOS/APTES	TMOS/APTES/MeOH/H ₂ O	0,99/0,01/5/4	APTES 1% n°1 à 4
	TMOS/APTES/MeOH/H ₂ O	0,97/0,03/5/4	APTES 3% n°1 à 4
	TMOS/APTES/MeOH/H ₂ O	0,80/0,20/5/4	APTES 20% n°1 à 4

A.2.2. Protocoles de synthèses

Le schéma global des étapes d'ajout des différents réactifs lors des synthèses sol-gel réalisées est présenté sur la **Figure 36**. L'ajout des réactifs est effectué dans l'ordre suivant : MeOH, TMOS puis H₂O dans le cas d'utilisation d'un seul précurseur de silice ; MeOH, TMOS, MeTMOS/PhTMOS ou APTES puis H₂O dans le cas d'utilisation de deux précurseurs de silice.

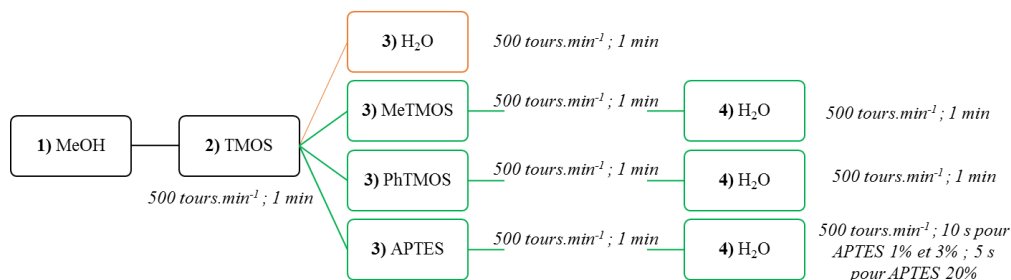


Figure 36 : Conditions opératoires pour les différentes synthèses réalisées.

Dans les travaux précédents au laboratoire, une fois le sol préparé, il est mis 15 min dans un bain à ultrasons avant d'être coulé (**Calvo-Muñoz et al., 2000 ; Paolacci et al., 2006 ; Dagnelie et al., 2009**). Une agitation magnétique est nécessaire après chaque ajout des réactifs pour permettre une bonne homogénéité du sol lors de l'ajout successif des réactifs. Dans nos travaux, la vitesse d'agitation choisie a été telle que le vortex créé dans le sol est suffisamment important pour garantir cette bonne homogénéité. Les temps d'agitation sont ainsi plus courts et dépendent également des conditions de synthèses réalisées (**Figure 37**).

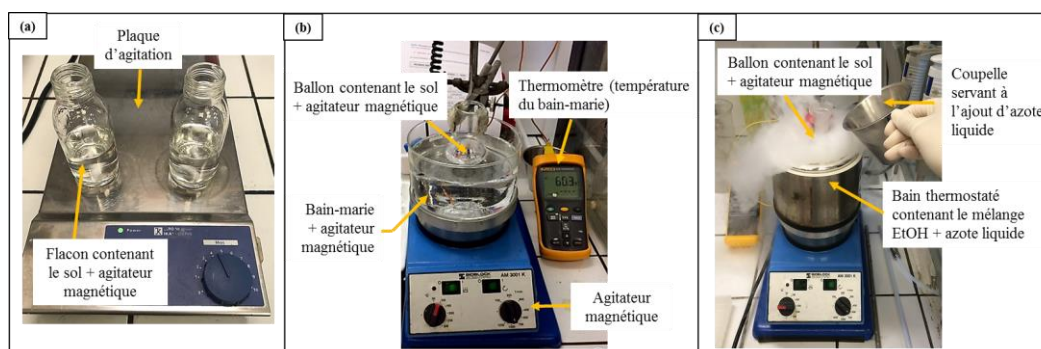


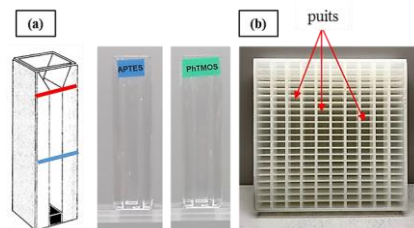
Figure 37 : Conditions expérimentales des synthèses de matrices (a) TMOS et TMOS/MeTMOS à température ambiante, (b) TMOS/PhTMOS à 60°C et (c) matrices APTES à -25, -30 et -40°C.

Les synthèses de matrices TMOS et TMOS/MeTMOS sont réalisées à température ambiante sur une plaque d'agitation (**Figure 37** (a)). Les matrices à base de TMOS/PhTMOS sont préparées à 60°C à l'aide d'un bain-marie. Une étude préliminaire de la viscosité du sol a été réalisée à température ambiante et la viscosité du sol a été mesurée au cours du temps à l'aide d'un rhéomètre MCR (301 Anton-Paar). Le temps de gélification est de 4h. Pour accélérer le vieillissement du sol et l'étape de maturation, la synthèse a donc été réalisée à 60°C. Un agitateur est également installé pour permettre une bonne homogénéisation de la température dans le bain-marie (**Figure 37** (b)). Quant aux matrices TMOS/APTES (**Figure**

37 (c)), la température du bain thermostaté contenant de l'éthanol (EtOH) et de l'azote liquide va dépendre de la quantité d'APTES introduite dans le sol. Plus la quantité d'APTES est importante et plus le bain doit être refroidi afin de ralentir la gélification. Ainsi, les synthèses des matrices TMOS/APTES ont été réalisées à -25, -30 et -40°C pour les proportions d'APTES égales à 1, 3 et 20%.

A.2.3. Différentes formes de matériaux sol-gel

Les sols obtenus sont versés dans des moules en plastique recouverts d'une membrane étanche jusqu'à gélification du sol. Plusieurs formes de matériaux massifs sol-gel ont été élaborées : soit des parallélépipèdes soit des disques. Les dimensions de ces deux formes sont variables. Les moules sont soit des cuves optiques individuelles spectrophotométriques en polystyrène (40*10*4 mm) soit des moules multipuits en polypropylène. Ces derniers présentent 220 puits parallélépipédiques de dimensions 4*10*16 mm (*Figure 38*). Pour les cuves individuelles, deux hauteurs de monolithes ont été synthétisées, le trait bleu correspondant à un volume de sol de 0,8 mL et le trait rouge à un volume de 1,6 mL de sol.



*Figure 38 : Moules pour la synthèse de monolithes parallélépipédiques ; (a) cuves optiques individuelles spectrophotométriques (40*10*4 mm) avec deux hauteurs (trait bleu et trait rouge) ; (b) moule multipuits en polypropylène avec 220 cavités parallélépipèdes (4*10*16 mm).*

Pour l'obtention de disques, plusieurs moules de composition et diamètre différents ont été utilisés. Ils sont décrits dans le *Tableau 15*. Le verre, le Téflon (ou PTFE-polytétrafluoroéthylène) (**Approflon Solutions PTFE**) et le polyéthylène (PE) ont été choisis pour leur inertie chimique (**INRS, 2017**).

Tableau 15 : Caractéristiques des moules utilisés pour la synthèse des disques.

Moule utilisé	Diamètre (cm)	Hauteur (cm)	Aspect
Boîte de Pétri en verre	4,0	2,5	
	6,0	3,3	
	13,5	2,2	
Moule en Téflon	3,0	2,5	
Moule en polyéthylène (PE)	5,1 (couvercle 5,6)	1,3 (couvercle 0,8)	

A.3. Procédés de séchage

A.3.1. Séchage des monolithes parallélépipédiques

Lorsque le sol a gélifié dans le moule, le séchage commence avec l'évaporation des solvants. Dans les premiers travaux effectués au laboratoire, la membrane utilisée pendant la période de gélification est une membrane en parafilm. Celle-ci est alors percée de deux à trois trous fins à l'aide d'une aiguille de seringue. Les durées de séchage des matrices sont alors variables selon la taille des trous faits par l'expérimentateur, la température de la pièce (été ou hiver) et la nature des solvants évaporables.

Un premier pas vers la reproductibilité du procédé de séchage a consisté à utiliser une première membrane étanche en aluminium (676090 chez Greiner Bio one) durant la période de gélification. Puis, pour évacuer les solvants, la membrane en aluminium est remplacée par une membrane poreuse (AB-0718, Adhesive gas permeable seals, Thermo Scientific). Le séchage se poursuit alors pendant des durées variables de quelques semaines à plusieurs mois pendant lesquelles un décollement du gel des parois du récipient est observé suivi d'un rétrécissement graduel de la matrice. L'opération de séchage est achevée lorsque la matrice atteint ses dimensions finales. Ce procédé, bien qu'amélioré, n'a pas permis l'obtention de matrices avec une porosité répétable car l'humidité relative (HR) de l'atmosphère d'un laboratoire peut varier entre 40 et 70% selon les saisons.

Un second pas vers la reproductibilité est obtenu en séchant les matrices sous un flux contrôlé de gaz inerte (N_2 ou Ar) sec à température ambiante (TA). Dans le présent travail, nous avons non seulement utilisé un gaz inerte pour le séchage mais nous avons également étudié l'effet de la température et de l'humidité du gaz de séchage sur la durée du séchage et sa reproductibilité ainsi que sur les propriétés des matériaux telles que leur masse volumique et porosité. La **Figure 39** présente les deux enceintes de séchage utilisées à température ambiante (**Figure 39** (a)) et à 40°C dans une étuve (**Figure 39** (b)). Les enceintes de séchage sont des dessiccateurs munis d'une entrée et d'une sortie pour le balayage de flux d'argon humide ou sec. Un indicateur d'humidité est placé dans l'enceinte pour nous permettre de suivre l'évolution du séchage au cours du temps.

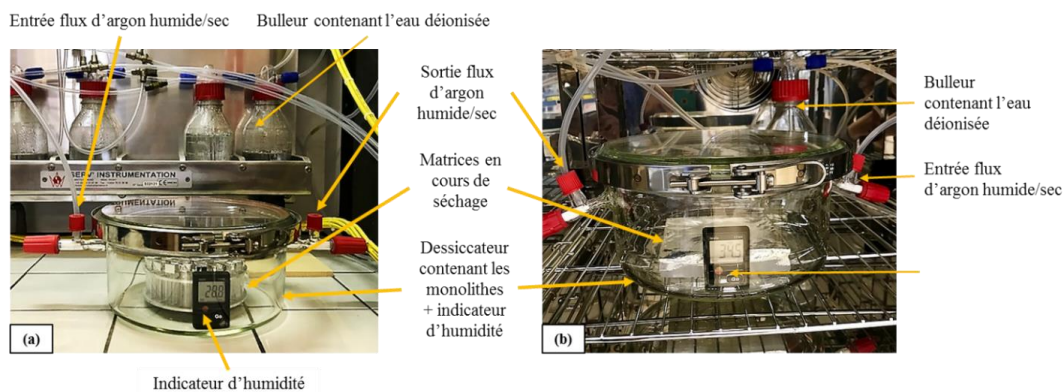


Figure 39 : Enceintes de séchage (a) à température ambiante et (b) à 40°C dans une étuve pour l'élaboration des monolithes parallélépipédiques.

Les différentes conditions de séchages testées sont présentées sur la **Figure 40**.

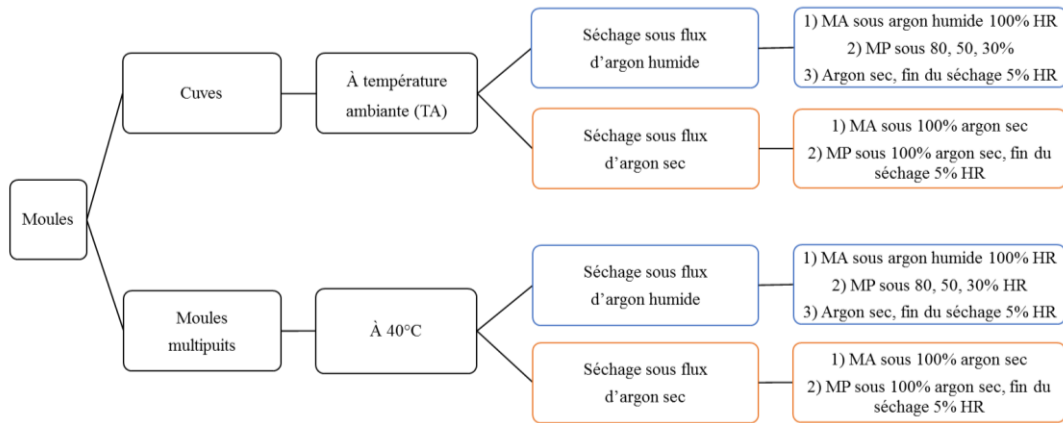


Figure 40 : Conditions de séchage testées pour les matériaux massifs monolithiques parallélépipèdes ; MA = membrane en aluminium, MP = membrane poreuse.

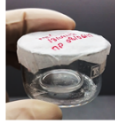



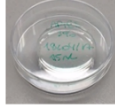

En condition humide, quelle que soit la température à laquelle est effectué le séchage, l'enceinte est balayée par un flux d'argon à un débit de $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et une humidité relative (HR) de 100%. Le moule contenant le sol est recouvert de la membrane en aluminium. Il y est laissé quelques jours. La membrane en aluminium est ensuite remplacée par la membrane poreuse et l'humidité relative est abaissée par palier à 80, 50 puis 30%. Une fois cette dernière valeur atteinte, un flux d'argon sec est appliqué jusqu'à l'obtention d'une humidité relative de 5% dans l'enceinte. Pour le séchage en condition sèche, le moule est directement installé dans l'enceinte balayée par le flux d'argon sec. L'étape de changement de membrane est identique. Une fois l'humidité relative de 5% atteinte, le séchage est arrêté.

La limite à 5% a été fixée de façon arbitraire. Néanmoins, si le séchage est poursuivi au-delà de 5% jusqu'à obtenir une humidité relative nulle, le risque d'apparitions de fissures dans la matrice est plus important et celle-ci pourrait être fragilisée.

A.3.2. Séchage des disques

Dans le cas des disques, les dimensions étant plus importantes comparées à celles des monolithes parallélépipédiques, nous avons choisi de sécher les matrices uniquement à température ambiante. Ces conditions, qui diffèrent de celles des blocs monolithiques, ont été choisies de manière à éviter un séchage trop rapide du réseau et l'apparition d'éventuelles fissures (**Tableau 16**). Les matrices sol-gel synthétisées sont à base de TMOS/APTES 3%.

Tableau 16 : Conditions de séchage testées pour les disques monolithiques ; MA = membrane en aluminium, MP = membrane poreuse.

Moule utilisé	Ø (cm)	h (cm)	Conditions et dispositifs de séchage	
Boîte de Pétri en verre	4,0	2,5	Sous MA – 51 jours Sous MP – 49 jours Durée : 100 jours	
			Sous MA 3 trous à t = 30 jours Durée : 100 jours	
	13,5	2,2	1) Sous MA 3 trous à t = 5 jours Durée : 22 jours 2) Sous MA Durée : 20 jours	
Moule en Téflon	3,0	2,5	Sous MA – 51 jours Sous MP – 49 jours Durée : 100 jours	
Moule en polyéthylène (PE)	5,1	1,3	Sous couvercle Durée : 100 jours	
			Sous MA 3 trous à t = 30 jours Durée : 100 jours	

Les enceintes de séchage sont également des dessiccateurs installés de manière à ce qu'il n'y ait aucune vibration pouvant fragiliser la structure des disques lors du séchage. Des piluliers contenant de l'eau déionisée ont servi pour générer une atmosphère humide et saturée au sein de l'enceinte de séchage. Pour le vieillissement du sol, la membrane en aluminium a été installée pendant des durées plus ou moins longues, entre 20 et 100 jours. Dans certains cas, trois trous fins ont été percés à l'aide d'une aiguille de seringue permettant l'évaporation des solvants. La membrane poreuse a été utilisée dans le cas du moule en verre de diamètre 4,0 cm et du moule en Téflon.

Pour le séchage des disques monolithiques de grandes tailles, nous avons testé deux voies. La première a consisté à laisser la membrane en aluminium et y percer trois trous fins au bout de 5 jours. Dans la seconde voie, la membrane en aluminium est restée intacte tout au long du processus de séchage.

A.4. Caractérisations des matériaux

Dans un premier temps, les monolithes ont été mesurés (hauteur, largeur, épaisseur) et pesés pour notamment en déduire les facteurs de rétrécissement et les masses volumiques. Puis des mesures de porosité ont été réalisées. En effet, dans l'optique de synthétiser des matériaux avec une distribution étroite de tailles de pores ajustée à celle de chaque polluant cible, la connaissance des caractéristiques de porosité des matrices est essentielle, telles les

isothermes d'adsorption, la mesure des surfaces spécifiques d'adsorption ou encore les distributions de tailles de pores.

A.4.1. Aspect des matériaux

Nous pouvons observer, pour certains matériaux, la présence d'un ménisque plus ou moins apparent (*Tableau 17*). Ce ménisque résulte des tensions de surface des monolithes dans les moules mais aussi de l'étanchéité des membranes en aluminium utilisées lors du séchage.

Tableau 17 : Aspect des monolithes obtenus en fonction du type de moule.

Matrice sol-gel	Cuve – petite taille	Cuve – grande taille	Moule multipuits
TMOS/MeOH/H ₂ O 1/4/4			
TMOS/MeTMOS/MeOH/H ₂ O 0,90/0,10/4/4			
TMOS/PhTMOS/MeOH/H ₂ O 0,90/0,10/6/6			
TMOS/APTES/MeOH/H ₂ O 0,99/0,01/5/4			
TMOS/APTES/MeOH/H ₂ O 0,97/0,03/5/4			
TMOS/APTES/MeOH/H ₂ O 0,80/0,20/5/4			

Une évaporation prématurée des solvants avant gélification totale du sol induit la formation du ménisque. Ainsi, dans le cas des matrices TMOS/APTES 20%, le temps de gel étant extrêmement rapide (autour de 10 secondes), le sol est déjà gélifié lors de l'installation de la membrane en aluminium. Les matrices ne présentent alors aucun ménisque, qu'il s'agisse de l'utilisation de cuves individuelles ou de moules multipuits. Pour des matrices ayant des temps de gel plus longs, de quelques minutes (matrices TMOS/APTES 1 et 3%) à plusieurs heures voire un jour (matrices TMOS, TMOS/MeTMOS et TMOS/PhTMOS), la membrane en aluminium n'étant pas parfaitement étanche, les solvants peuvent s'évaporer avant gélification du sol et ainsi conduire à la formation de ménisques plus ou moins marqués.

Pour des séchages dans les moules multipuits, les monolithes ne présentent globalement pas de ménisque ou alors celui-ci est très peu visible à l'œil nu en comparaison des monolithes séchés dans les cuves. La présence d'un ménisque plus visible dans ce dernier cas témoigne d'une plus faible reproductibilité des séchages dans les cuves que dans les

moules multipuits. De même, en comparant les valeurs d'angles de contact entre le matériau et l'eau pour le polystyrène et le polypropylène, nous obtenons des valeurs respectives de 87,4 et 102,1° (**Accu Dyne Test, 2018**). Ces valeurs peuvent témoigner d'une éventuelle interaction entre le sol et le polymère constituant le moule.

A.4.2. Propriétés optiques

Quel que soit le type de formulation utilisée, les monolithes obtenus sont globalement homogènes et transparents (**Tableau 17**) dans la mesure où ils ne présentent pas de défaut apparent (poussière dans le matériau, fissure, etc.). Les matrices à base de 20% d'APTES apparaissent translucides. Le caractère translucide signifie que la lumière est diffusée dans le matériau. Cela témoigne de la présence de mésopores de grande taille notamment dû à la proportion d'APTES, contrairement à des matrices mésoporeuses avec des mésopores de taille bien inférieure à celle de la longueur d'onde de la lumière (TMOS/APTES 1%, TMOS/APTES 3%) ou des matrices microporeuses telles les matrices TMOS, TMOS/MeTMOS et TMOS/PhTMOS qui sont transparentes.

Les spectres d'absorption UV-visible des matrices sol-gel sont présentés sur la **Figure 41**. Les matrices à base de TMOS/PhTMOS présentent des absorbances élevées dans l'UV du fait de la présence des groupements phényl. Les matrices à base de TMOS/APTES 20% diffusent la lumière pour les raisons évoquées ci-dessus. Ces deux types de matrices ne conviennent donc pas pour le suivi d'espèces dont le spectre d'absorption UV-visible présenterait des bandes d'absorption dans la gamme 200-300 nm.

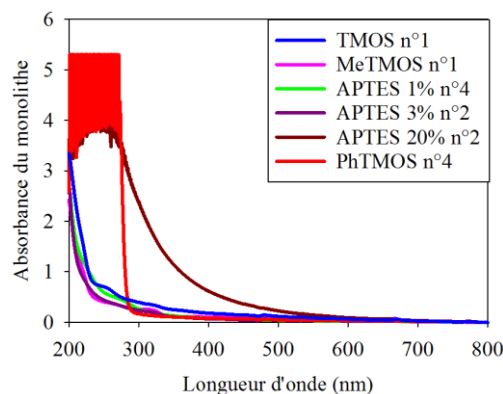


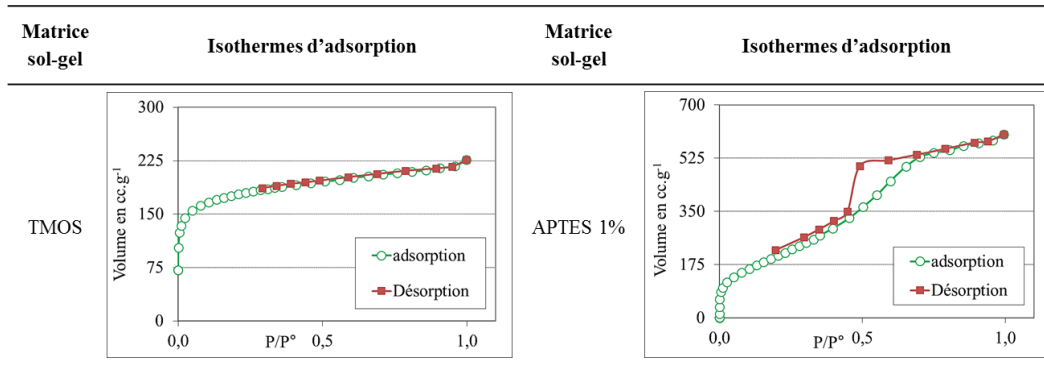
Figure 41 : Spectres d'absorption UV-visible des monolithes sol-gel en fonction de la nature des précurseurs silylés utilisés. En rouge : zone de saturation optique du spectrophotomètre.

A.4.3. Propriétés de porosité

Deux exemples d'isothermes d'adsorption-désorption des matrices synthétisées sont donnés dans le **Tableau 18**. L'isotherme d'adsorption de la matrice TMOS est caractéristique d'une matrice essentiellement microporeuse. Celui de la matrice contenant 1% d'APTES est typique d'une matrice mésoporeuse (voir **Annexe**). La présence d'une hystérésis entre les isothermes d'adsorption-désorption témoigne de la présence d'un réseau mixte de micropores et de mésopores avec des mésopores entourés de micropores. Ainsi, lors de l'adsorption de N₂,

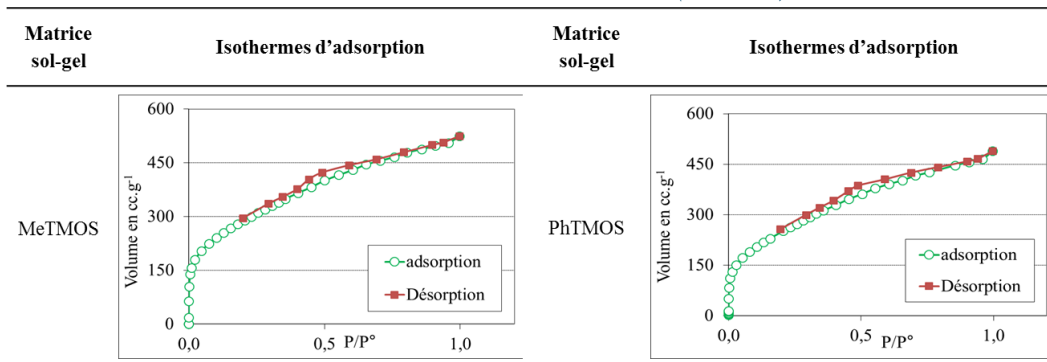
le remplissage des micropores autour du mésopore empêche ce dernier de se remplir aux faibles pressions de N₂. Les mésopores finissent par se remplir aux fortes pressions de N₂. Lors de l'isotherme de désorption, tous les pores sont initialement remplis et les volumes « réels » apparaissent plus grands aux faibles pressions faisant apparaître l'hystérésis. Ce phénomène est plus ou moins marqué selon le nombre de mésopores entourés de micropores et l'hystérésis est plus ou moins déplacée vers les faibles ou hautes pressions selon les tailles respectives des micropores et mésopores.

Tableau 18 : Isothermes d'adsorption-désorption d'une matrice à base de TMOS (à gauche) et d'une matrice TMOS/APTES 1% (à droite).



La nature du précurseur de silice modifie ainsi les caractéristiques de porosité des matrices synthétisées. Ainsi, les hystérésis, faiblement marquées, observées pour les matrices TMOS/MeTMOS et TMOS/PhTMOS indiquent qu'il y a peu de mésopores et que ceux-ci ont des tailles assez proches de celles des micropores (**Tableau 19**).

Tableau 19 : Isothermes d'adsorption-désorption d'une matrice à base de TMOS/MeTMOS (à gauche) et d'une matrice TMOS/PhTMOS (à droite).



Les sections suivantes sont dédiées aux études de l'effet du séchage sur les propriétés des matrices. Les caractéristiques étudiées sont notamment la durée de séchage, le taux de validité de la synthèse, les dimensions des matériaux (masse volumique, facteur de rétrécissement) et les mesures de porosité (surface spécifique d'adsorption, volume poreux, pourcentage de micropores et distributions de tailles de pores). Il est rappelé que nous comparons ces différentes caractéristiques à la fois pour des matrices séchées dans les cuves individuelles mais aussi dans les moules multipuits. De plus, pour les synthèses réalisées à température ambiante (TA), la température moyenne de séchage est susceptible de varier

légèrement en fonction des saisons (été ou hiver). Lors des synthèses, la température a pu varier entre 16 et 20°C en hiver et entre 22 et 30°C en saison d'été.

Pour faciliter la lecture des données et leurs analyses, nous avons choisi de comparer les résultats en fonction de chaque paramètre pris séparément. Ainsi, dans un premier temps, nous étudierons l'effet de la température, qui sera variée entre l'ambiante (TA) et à 40°C, sur un séchage en condition sèche. Puis, nous présenterons l'effet de cette même variation de température sur un séchage en condition humide. Dans la section suivante, nous observerons les effets, à une température donnée, du séchage sous un flux d'argon humide ou sec.

A.4.4. Influence de la température de séchage

Dans cette section, nous avons étudié l'influence de la température de séchage en fonction d'un séchage sous flux d'argon sec puis sous flux d'argon humide. Dans chaque tableau présenté ci-dessous se trouvent les comparaisons des caractéristiques des matrices séchées à température ambiante (TA) et à 40°C et ce pour chaque formulation testée.

A.4.4.i) Sous flux d'argon sec

Les *Tableau 20*, *Tableau 21*, *Tableau 22*, *Tableau 23* et *Tableau 24* présentent respectivement les caractéristiques des matrices TMOS, TMOS/MeTMOS, TMOS/APTES 1%, TMOS/APTES 3% et TMOS/APTES 20% lors d'un séchage sous flux d'argon sec, à température ambiante et à 40°C.

Tableau 20 : Matrices TMOS – séchage sous flux d'argon sec à TA et 40°C.

Matrice	Température	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT} eq (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
TMOS n°3	TA	8	100	1,84 ± 0,02	6,92 ± 0,51	890 ± 100	0,53 ± 0,06	58,5	
TMOS n°5	40°C	7	67	1,34 ± 0,04	7,47 ± 0,14	890 ± 90	0,68 ± 0,07	40,6	

Tableau 21 : Matrices TMOS/MeTMOS – séchage sous flux d'argon sec à TA et 40°C.

Matrice	Température	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT} eq (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
MeTMOS n°2	TA	8	85	1,41 ± 0,02	6,93 ± 0,11	770 ± 90	0,56 ± 0,07	37,9	
MeTMOS n°4	40°C	6	52	1,14 ± 0,02	7,00 ± 0,14	860 ± 100	0,76 ± 0,07	17,0	

Tableau 22 : Matrices TMOS/APTES 1% – séchage sous flux d'argon sec à TA et 40°C.

Matrice	Température	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTÉS 1% n°2	TA	7	93	1,13 ± 0,02	6,17 ± 0,13	660 ± 70	0,54 ± 0,06	23,1	
APTÉS 1% n°4	40°C	6	30	1,01 ± 0,04	6,31 ± 0,23	860 ± 100	0,97 ± 0,11	0	

Tableau 23 : Matrices TMOS/APTES 3% – séchage sous flux d'argon sec à TA et 40°C.

Matrice	Température	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTÉS 3% n°2	TA	10	75	1,00 ± 0,01	5,44 ± 0,07	690 ± 70	0,64 ± 0,06	4,1	
APTÉS 3% n°4	40°C	7	10	0,91 ± 0,07	5,92 ± 0,14	930 ± 80	0,99 ± 0,09	0	

Tableau 24 : Matrices TMOS/APTES 20% – séchage sous flux d'argon sec à TA et 40°C.

Matrice	Température	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTÉS 20% n°2	TA	7	45	1,25 ± 0,02	8,03 ± 0,06	170 ± 40	0,21 ± 0,05	0	
APTÉS 20% n°4	40°C	7	12	1,05 ± 0,03	5,93 ± 0,24	570 ± 90	0,67 ± 0,10	0	

Sous un flux d'argon sec, les durées de séchage des matrices varient entre 6 et 10 jours. L'augmentation de la température à 40°C n'affecte que très peu la durée de séchage.

Le taux de validité de la synthèse sol-gel a été défini comme le rapport entre le nombre de monolithes obtenus à la fin du séchage (sans défaut ni fissure) sur le nombre de monolithes initialement préparés. Dans les travaux de la littérature et ceux effectués précédemment au laboratoire, ce facteur n'est jamais reporté. Pourtant, il permet de mettre en évidence le rendement de la synthèse sol-gel et d'étudier notamment son évolution en fonction des conditions de séchage des matrices. Synthétiser des matrices sous flux d'argon sec à température ambiante permet une évaporation plus lente des solvants, contrairement à un séchage à 40°C, et ainsi d'obtenir des taux de validité plus élevés (100% pour les matrices TMOS n°3, 93% pour les matrices APTÉS 1% n°2, etc.).

Quand la température augmente, les solvants (eau et MeOH) s'évaporent plus rapidement et peuvent aussi entraîner les précurseurs silylés qui n'ont pas encore condensé. Le réseau poreux sera dans ce cas moins dense avec une proportion de mésopores plus élevée dans les matrices. Une conséquence est l'augmentation du volume poreux des matrices. Il en résulte donc une diminution du pourcentage de micropores quand nous passons d'un séchage à température ambiante à un séchage à 40°C. Ce phénomène est plus important pour les matrices hybrides incorporant l'APTES pour lesquelles les tailles de pores sont grandes dues aux conditions basiques de synthèse. Nous observons ainsi un léger décalage de la distribution de tailles de pores vers les tailles plus élevées lorsque la température de séchage augmente de l'ambiante à 40°C.

Comme mentionné précédemment, les monolithes sont caractérisés par une hauteur, une largeur et une épaisseur. Lors du processus de séchage, le gel se rétrécit sur toutes les dimensions. Le facteur de rétrécissement du monolithe correspondant au rapport entre le volume du sol initialement coulé dans la cuve et le volume final du gel une fois séché (**Figure 42**). Son évolution en fonction de la température est moins nette et semble dépendre de la nature des matrices. Lorsque le réseau est dense grâce à une évaporation lente des solvants, le facteur de rétrécissement est élevé. C'est le cas des matrices TMOS qui sont les plus microporeuses. À l'inverse, ce facteur est le plus faible pour les matrices les plus mésoporeuses.

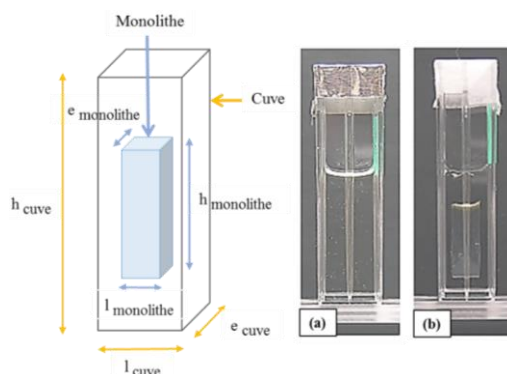


Figure 42 : Rétrécissement du monolithe lors du séchage avec (a) le sol une fois coulé dans le moule sous membrane en aluminium ($t = 0$) et (b) le gel sous membrane poreuse ($t = 18$ jours).

A.4.4.ii) Sous flux d'argon humide

Les **Tableau 25**, **Tableau 26**, **Tableau 27**, **Tableau 28**, **Tableau 29** et **Tableau 30** présentent respectivement les caractéristiques des matrices TMOS, TMOS/MeTMOS, TMOS/PhTMOS, TMOS/APTES 1%, TMOS/APTES 3% et TMOS/APTES 20% lors d'un séchage sous flux d'argon humide, à température ambiante et à 40°C.

Tableau 25 : Matrices TMOS - séchage sous flux d'argon humide à TA et à 40°C.

Matrice	Température	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
TMOS n°1	TA	15	100	1,62 ± 0,01	7,68 ± 0,10	900 ± 40	0,33 ± 0,02	83,6	
TMOS n°2		15	77	1,61 ± 0,02	7,82 ± 0,18	840 ± 70	0,47 ± 0,04	63,0	
TMOS n°4	40°C	14	16	1,50 ± 0,09	8,90 ± 0,34	860 ± 90	0,61 ± 0,06	37,1	

Tableau 26 : Matrices TMOS/MeTMOS – séchage sous flux d'argon humide à TA et à 40°C.

Matrice	Température	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
MeTMOS n°1	TA	34	80	1,63 ± 0,02	8,66 ± 0,24	740 ± 60	0,33 ± 0,03	72,1	
MeTMOS n°3	40°C	12	55	1,35 ± 0,02	8,47 ± 0,15	840 ± 100	0,62 ± 0,07	36,1	

Tableau 27 : Matrices TMOS/PhTMOS – séchage sous flux d'argon humide à TA et à 40°C.

Matrice	Température	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
PhTMOS n°1	TA	13	50	1,56 ± 0,12	8,98 ± 0,73	780 ± 70	0,38 ± 0,04	60,9	
PhTMOS n°2		23	90	1,52 ± 0,02	8,09 ± 0,89	790 ± 60	0,38 ± 0,03	65,0	
PhTMOS n°3	40°C	13	7	1,33 ± 0,03	7,68 ± 0,17	680 ± 50	0,70 ± 0,05	0	

Tableau 28 : Matrices TMOS/APTES 1% – séchage sous flux d'argon humide à TA et à 40°C.

Matrice	Température	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTES 1% n°1	TA	35	86	0,92 ± 0,02	7,53 ± 0,18	480 ± 50	0,71 ± 0,07	0	
APTES 1% n°3	40°C	13	7	1,04 ± 0,03	6,75 ± 0,19	660 ± 80	0,88 ± 0,10	0	

Tableau 29 : Matrices TMOS/APTES 3% – séchage sous flux d'argon humide à TA et à 40°C.

Matrice	Température	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT} eq (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTÉS 3% n°1	TA	21	38	1,03 ± 0,01	6,35 ± 0,15	460 ± 50	0,60 ± 0,06	0	
APTÉS 3% n°3	40°C	10	55	1,30 ± 0,16	7,87 ± 0,55	570 ± 50	0,88 ± 0,08	0	

Tableau 30 : Matrices TMOS/APTES 20% – séchage sous flux d'argon humide à TA et à 40°C.

Matrice	Température	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT} eq (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTÉS 20% n°1	TA	34	63	0,97 ± 0,02	6,74 ± 0,20	300 ± 40	0,53 ± 0,07	0	
APTÉS 20% n°3	40°C	9	12	1,30 ± 0,12	7,07 ± 0,66	350 ± 50	0,48 ± 0,07	0	

La température influe fortement sur la durée totale du séchage et permet d'obtenir des matrices en un temps plus court. C'est notamment le cas observé pour des matrices TMOS/MeTMOS et celles à base de TMOS/APTES. La température accélère la durée de séchage mais peut en contrepartie fragiliser les matériaux lors du séchage d'où des taux de validité majoritairement plus élevés à température ambiante qu'à 40°C.

Le séchage sous flux d'argon humide réduit de façon substantielle l'évaporation des solvants au cours de la condensation. Une conséquence très nettement observée pour les matrices de TMOS et hybrides avec TMOS/MeTMOS et TMOS/PhTMOS est l'augmentation de la masse volumique, du pourcentage de micropores et du facteur de rétrécissement qui sont intimement liés pour les raisons que nous avons précédemment évoquées. Sous conditions humides de séchage, l'effet d'une augmentation de la température induit un effet moindre sur l'évaporation des solvants. Nous retrouvons toutefois les mêmes tendances observées que pour un séchage sous flux d'argon sec à savoir une diminution du pourcentage de micropores, de la masse volumique et du facteur de rétrécissement. Pour ces matrices, nous observons donc à haute température un déplacement de la distribution de tailles de pores vers les tailles de pores plus grandes.

Le comportement est différent pour des matrices hybrides à base d'APTÉS. Bien que les durées de séchage soient plus rapides à 40°C qu'à l'ambiante pour toutes les matrices, nous observons, pour toutes les matrices, une augmentation de la masse volumique à 40°C par rapport à celle obtenue à température ambiante ainsi qu'une augmentation du facteur de rétrécissement notable pour les matrices APTÉS 3% et APTÉS 20%. Pour les matrices

APTES 20%, la distribution de tailles de pores évolue vers de plus petits mésopores en adéquation avec l'augmentation de la masse volumique. En revanche, le cas inverse est observé pour les matrices APTES 3%. Ce résultat assez surprenant est difficilement explicable dans le contexte d'une comparaison entre deux températures différentes de séchage. Nous discuterons ce point dans la section suivante dans le contexte d'une comparaison entre un séchage sous flux d'argon sec et humide pour une même température.

A.4.5. Influence de l'humidité

Dans cette section, nous avons étudié l'influence de l'humidité lors d'un séchage à température ambiante (TA) et à 40°C. De même que pour l'étude ci-dessus, nous présenterons les comparaisons des caractéristiques des matrices, séchées soit sous flux d'argon sec soit sous flux d'argon humide et pour chaque formulation sol-gel testée. Les caractéristiques étudiées sont celles présentées précédemment. Les comparaisons sont toujours établies sur des synthèses avec des cuves et des moules multipuits.

A.4.5.i) Séchage à température ambiante

Les *Tableau 31*, *Tableau 32*, *Tableau 33*, *Tableau 34*, *Tableau 35* et *Tableau 36* présentent respectivement les caractéristiques des matrices TMOS, TMOS/MeTMOS, TMOS/PhTMOS, TMOS/APTES 1%, TMOS/APTES 3% et TMOS/APTES 20% lors d'un séchage à température ambiante, sous un flux d'argon humide et sec.

Tableau 31 : Matrices TMOS – séchage à température ambiante sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
TMOS n°1	Humide	15	100	1,62 ± 0,01	7,68 ± 0,10	900 ± 40	0,33 ± 0,02	83,6	
TMOS n°2		15	77	1,61 ± 0,02	7,82 ± 0,18	840 ± 70	0,47 ± 0,04	63,0	
TMOS n°3	Sec	8	100	1,84 ± 0,20	6,92 ± 0,51	890 ± 100	0,53 ± 0,06	58,5	

Tableau 32 : Matrices TMOS/MeTMOS – séchage à température ambiante sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
MeTMOS n°1	Humide	34	80	1,63 ± 0,02	8,66 ± 0,24	740 ± 60	0,33 ± 0,03	72,1	
MeTMOS n°2		Sec	8	85	1,41 ± 0,02	6,93 ± 0,11	770 ± 90	0,56 ± 0,07	

Tableau 33 : Matrices TMOS/PhTMOS – séchage à température ambiante sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
PhTMOS n°1	Humide	13	50	1,56 ± 0,12	8,98 ± 0,73	780 ± 70	0,38 ± 0,04	60,9	
PhTMOS n°2		23	90	1,52 ± 0,02	8,09 ± 0,89	790 ± 60	0,38 ± 0,03	65,0	

Tableau 34 : Matrices TMOS/APTES 1% – séchage à température ambiante sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTES 1% n°1	Humide	35	86	0,92 ± 0,02	7,53 ± 0,18	480 ± 50	0,71 ± 0,07	0	
APTES 1% n°2	Sec	7	93	1,13 ± 0,02	6,17 ± 0,13	660 ± 70	0,54 ± 0,06	23,1	

Tableau 35 : Matrices TMOS/APTES 3% – séchage à température ambiante sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTES 3% n°1	Humide	21	38	1,03 ± 0,01	6,35 ± 0,15	460 ± 50	0,60 ± 0,06	0	
APTES 3% n°2	Sec	16	75	1,00 ± 0,01	5,44 ± 0,07	690 ± 70	0,64 ± 0,06	4,1	

Tableau 36 : Matrices TMOS/APTES 20% – séchage à température ambiante sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTES 20% n°1	Humide	34	63	0,97 ± 0,02	6,74 ± 0,20	300 ± 40	0,53 ± 0,07	0	
APTES 20% n°2	Sec	7	45	1,25 ± 0,02	8,03 ± 0,06	170 ± 40	0,21 ± 0,05	0	

À température ambiante, l'apport d'humidité joue un rôle important dans la formation du réseau de silice. L'évaporation des solvants étant fortement ralentie, nous évitons l'entraînement et la perte des précurseurs silylés, notamment des $\text{Si}(\text{OH})_4$. De ce fait, la condensation est plus efficace et nous observons la formation de réseau mixte micro et mésoporeux avec une forte contribution de micropores. Cet effet est notable pour les matrices TMOS et les matrices hybrides TMOS/MeTMOS.

Les effets de l'humidité diffèrent pour les matrices hybrides contenant de l'APTES. En effet, dans ce cas, nous observons l'effet inverse c'est-à-dire un déplacement de la distribution de tailles des mésopores vers des tailles encore plus grandes de mésopores. Toutefois, ce résultat inversé par rapport aux autres matrices pourrait être expliqué. La présence d'APTES contribue à rendre le pH intrapore basique. De ce fait, les silanols encore « libres » sont déprotonés et interagissent avec les chaînes aminées protonées de l'APTES aux dépens de la formation de liaisons siloxanes. Après synérèse, la concentration d'APTES dans le monolithe final est très élevée : de $0,15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pour 1% d'APTES, elle augmente jusqu'à $0,45$ à $3,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ respectivement pour 3 et 20% d'APTES. Une conséquence que nous avons déjà évoquée est la formation d'un réseau moins dense et donc une augmentation des mésopores et de la distribution de tailles de pores. Nous remarquons en effet un déplacement plus grand de la distribution de tailles des mésopores vers des grandes tailles lorsque le pourcentage d'APTES augmente.

A.4.5.ii) Séchage à 40°C

Les *Tableau 37*, *Tableau 38*, *Tableau 39*, *Tableau 40*, *Tableau 41* et *Tableau 42* présentent respectivement les caractéristiques des matrices TMOS, TMOS/MeTMOS, TMOS/PhTMOS, TMOS/APTES 1%, TMOS/APTES 3% et TMOS/APTES 20% lors d'un séchage à 40°C, sous flux d'argon humide et sec.

Tableau 37 : Matrices TMOS – séchage à 40°C sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Facteur de rétrécissement	$S_{\text{DFT eq}}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{pore} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	% micropores	Distributions de tailles de pores
TMOS n°4	Humide	14	16	$1,50 \pm 0,09$	$8,90 \pm 0,34$	860 ± 90	$0,61 \pm 0,06$	37,1	
TMOS n°5	Sec	7	67	$1,34 \pm 0,04$	$7,47 \pm 0,14$	890 ± 90	$0,68 \pm 0,07$	40,6	

Tableau 38 : Matrices TMOS/MeTMOS – séchage à 40°C sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
MeTMOS n°3	Humide	12	55	1,35 ± 0,02	8,47 ± 0,15	840 ± 100	0,62 ± 0,07	36,1	
MeTMOS n°4	Sec	6	52	1,14 ± 0,02	7,00 ± 0,14	860 ± 100	0,76 ± 0,07	17,0	

Tableau 39 : Matrices TMOS/PhTMOS – séchage à 40°C sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
PhTMOS n°3	Humide	13	7	1,33 ± 0,03	7,68 ± 0,17	680 ± 50	0,70 ± 0,05	0	
PhTMOS n°4	Sec	6	19	1,29 ± 0,03	9,62 ± 0,21	640 ± 50	0,54 ± 0,04	26,9	

Tableau 40 : Matrices TMOS/APTES 1% – séchage à 40°C sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTES 1% n°3	Humide	13	7	1,04 ± 0,03	6,75 ± 0,19	660 ± 80	0,88 ± 0,10	0	
APTES 1% n°4	Sec	6	30	1,01 ± 0,04	6,31 ± 0,23	860 ± 100	0,97 ± 0,11	0	

Tableau 41 : Matrices TMOS/APTES 3% – séchage à 40°C sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTES 3% n°3	Humide	10	55	1,30 ± 0,16	7,87 ± 0,55	570 ± 50	0,88 ± 0,08	0	
APTES 3% n°4	Sec	7	10	0,91 ± 0,07	5,92 ± 0,14	930 ± 80	0,99 ± 0,09	0	

Tableau 42 : Matrices TMOS/APTES 20% – séchage à 40°C sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de séchage (jours)	Taux de validité (%)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	S _{DFT éq} (m ² .g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTÉS 20% n°3	Humide	9	12	1,30 ± 0,12	7,07 ± 0,66	350 ± 50	0,48 ± 0,07	0	
APTÉS 20% n°4	Sec	7	12	1,05 ± 0,03	5,93 ± 0,24	570 ± 90	0,67 ± 0,10	0	

Lors d'un séchage sous flux d'argon sec, l'évaporation des solvants est plus rapide à 40°C ce qui permet d'obtenir des durées de séchage plus courtes, de l'ordre d'une semaine. Comme à température ambiante, à 40°C, l'apport d'humidité contribue à l'obtention d'un réseau plus dense pour les matrices TMOS et TMOS/MeTMOS. En revanche, cet effet est moindre du fait de l'évaporation plus rapide des solvants à 40°C. Les effets obtenus pour les matrices hybrides TMOS/APTES sont aussi similaires à ceux obtenus à température ambiante avec un effet moindre observable dans les déplacements plus faibles des distributions des mésopores vers des mésopores de plus grande taille. Pour les matrices les plus hydrophobes TMOS/PhTMOS, un effet important est observé qui est la forte diminution de la microporosité au profit de la mésoporosité. Cet effet est dû à l'évaporation encore plus rapide des solvants de la matrice hydrophobe.

A.4.6. Effet de la conservation des matrices

Une fois les monolithes secs et caractérisés, ils sont conservés dans des sachets en aluminium individuels fermés hermétiquement pour éviter que les matrices poreuses n'adsorbent des espèces présentes dans l'air du laboratoire. Les sachets sont ensuite conservés à température ambiante. Nous avons étudié l'effet potentiel de la conservation des matrices sur des durées plus ou moins longues, de l'ordre de quelques semaines à plusieurs mois. L'effet potentiel du stockage de matrices poreuses vierges n'a jamais été étudié dans les travaux précédents au laboratoire ni dans la littérature. Généralement, les auteurs donnent des caractéristiques de porosité uniques une fois les matrices séchées. Dans les tableaux présentés dans cette section, nous donnons les caractéristiques de porosité des matrices lors de la première mesure BET puis lors d'une seconde mesure après conservation de la matrice dans les sachets.

A.4.6.i) Matrices séchées à température ambiante

Les *Tableau 43*, *Tableau 44*, *Tableau 45* et *Tableau 46* présentent respectivement l'influence de la conservation des matrices TMOS, TMOS/MeTMOS, TMOS/APTES 1% et TMOS/APTES 20% lors d'un séchage à température ambiante, sous un flux d'argon humide et sec.

Tableau 43 : Matrices TMOS – séchage à température ambiante sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de conservation	$S_{DFT\ eq}$ ($m^2.g^{-1}$)	V_{pore} ($cm^3.g^{-1}$)	% micropores	Distributions de tailles de pores
TMOS n°2	Humide	20 jours	840 ± 70	$0,47 \pm 0,04$	63,0	
		11 mois	690 ± 80	$0,47 \pm 0,03$	52,7	
TMOS n°3	Sec	3 mois	890 ± 100	$0,53 \pm 0,06$	58,5	
		11 mois	730 ± 90	$0,47 \pm 0,04$	56,2	

Tableau 44 : Matrices TMOS/MeTMOS – séchage à température ambiante sous flux d'argon humide.

Matrice	Flux d'argon	Durée de conservation	$S_{DFT\ eq}$ ($m^2.g^{-1}$)	V_{pore} ($cm^3.g^{-1}$)	% micropores	Distributions de tailles de pores
MeTMOS n°1	Humide	3 mois	740 ± 60	$0,33 \pm 0,03$	72,1	
		22 mois	780 ± 70	$0,63 \pm 0,04$	33,7	

Tableau 45 : Matrices TMOS/APTES 1% – séchage à température ambiante sous flux d'argon sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de conservation	$S_{DFT\ eq}$ ($m^2.g^{-1}$)	V_{pore} ($cm^3.g^{-1}$)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTES 1% n°2	Sec	2 mois	660 ± 70	$0,54 \pm 0,06$	23,1	
		3 mois	340 ± 40	$0,47 \pm 0,05$	0	

Tableau 46 : Matrices TMOS/APTES 20% – séchage à température ambiante sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de conservation	$S_{DFT\text{ éq}}$ ($m^2.g^{-1}$)	V_{pore} ($cm^3.g^{-1}$)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTES 20% n°1	Humide	3 mois	300 ± 40	$0,53 \pm 0,07$	0	
		24 mois	280 ± 40	$0,55 \pm 0,07$	0	
APTES 20% n°2	Sec	24 jours	170 ± 40	$0,21 \pm 0,05$	0	
		15 mois	100 ± 30	$0,16 \pm 0,04$	0	

Les secondes mesures de porosité à plusieurs mois d'intervalle indiquent que lorsque les matrices sont séchées à température ambiante puis conservées sur des durées plus ou moins longues, les distributions de tailles de pores peuvent varier. Elles semblent toutes décalées vers les mésopores. Comme indiqué précédemment, dans le protocole de séchage, ce dernier est arrêté lorsque l'indicateur d'humidité dans l'enceinte de séchage indique 5% d'humidité relative (HR). Pour cette humidité, les quantités d'eau résiduelle dans les diverses matrices ne sont certainement pas les mêmes, selon l'hydrophilie ou l'hydrophobie de la matrice. Cette quantité d'eau n'a pas été quantifiée. Elle semble contribuer à l'évolution du réseau poreux. Avant de commenter plus en avant ces résultats, nous montrons ceux obtenus lorsque les matrices ont été séchées à 40°C et ont été conservées pendant plusieurs mois.

A.4.6.i) Matrices séchées à 40°C

Les *Tableau 47*, *Tableau 48*, *Tableau 49*, *Tableau 50*, *Tableau 51* et *Tableau 52* présentent respectivement l'influence de la conservation des matrices TMOS, TMOS/MeTMOS, TMOS/PhTMOS, TMOS/APTES 1%, TMOS/APTES 3% et TMOS/APTES 20% lors d'un séchage à 40°C, sous un flux d'argon humide et sec.

Tableau 47 : Matrices TMOS – séchage à 40°C sous flux d'argon sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de conservation	$S_{DFT\ eq}$ ($m^2.g^{-1}$)	V_{pore} ($cm^3.g^{-1}$)	% micropores	Distributions de tailles de pores
TMOS n°5	Sec	1 mois	890 ± 90	$0,68 \pm 0,07$	40,6	
		13 mois	770 ± 60	$0,63 \pm 0,05$	44,3	

Tableau 48 : Matrices TMOS/MeTMOS – séchage à 40°C sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de conservation	$S_{DFT\ eq}$ ($m^2.g^{-1}$)	V_{pore} ($cm^3.g^{-1}$)	% micropores	Distributions de tailles de pores
MeTMOS n°3	Humide	20 jours	840 ± 100	$0,62 \pm 0,07$	36,1	
		11 mois	630 ± 80	$0,32 \pm 0,04$	59,5	
MeTMOS n°4	Sec	19 jours	860 ± 100	$0,76 \pm 0,07$	17,0	
		9 mois	700 ± 80	$0,38 \pm 0,05$	54,7	

Tableau 49 : Matrices TMOS/PhTMOS – séchage à 40°C sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de conservation	$S_{DFT\text{ éq}}$ ($m^2.g^{-1}$)	V_{pore} ($cm^3.g^{-1}$)	% micropores	Distributions de tailles de pores
PhTMOS n°3	Humide	1 mois	680 ± 50	$0,70 \pm 0,05$	0	
		13 mois	690 ± 40	$0,71 \pm 0,00$	0	
PhTMOS n°4	Sec	1 mois	640 ± 50	$0,54 \pm 0,04$	26,9	
		13 mois	610 ± 70	$0,50 \pm 0,05$	31,5	

Tableau 50 : Matrices TMOS/APTES 1% – séchage à 40°C sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de conservation	$S_{DFT\text{ éq}}$ ($m^2.g^{-1}$)	V_{pore} ($cm^3.g^{-1}$)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTES 1% n°3	Humide	1 mois	660 ± 80	$0,88 \pm 0,10$	0	
		10 mois	400 ± 50	$0,57 \pm 0,06$	0	
APTES 1% n°4	Sec	1 mois	860 ± 100	$0,97 \pm 0,11$	0	
		10 mois	450 ± 60	$0,57 \pm 0,07$	0	

Tableau 51 : Matrices TMOS/APTES 3% – séchage à 40°C sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de conservation	$S_{DFT\ eq}$ (m ² .g ⁻¹)	V_{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTES 3% n°3	Humide	1 mois	570 ± 50	0,88 ± 0,08	0	
		8 mois	330 ± 30	0,58 ± 0,06	0	
APTES 3% n°4	Sec	20 jours	930 ± 80	0,99 ± 0,09	0	
		8 mois	500 ± 30	0,51 ± 0,03	0	

Tableau 52 : Matrices TMOS/APTES 20% – séchage à 40°C sous flux d'argon humide et sec.

Matrice	Flux d'argon	Durée de conservation	$S_{DFT\ eq}$ (m ² .g ⁻¹)	V_{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
APTES 20% n°3	Humide	1 mois	350 ± 50	0,48 ± 0,07	0	
		7 mois	220 ± 30	0,30 ± 0,05	0	
APTES 20% n°4	Sec	1 mois	570 ± 90	0,67 ± 0,10	0	
		7 mois	220 ± 30	0,27 ± 0,03	0	

Pour les matrices à base de TMOS/PhTMOS, il n'y a aucun effet de la conservation des matrices sur les caractéristiques de porosité. En raison du caractère très hydrophobe de ces matrices comparées aux autres, les distributions de tailles de pores n'évoluent quasiment pas, qu'il s'agisse d'un séchage sous flux d'argon humide ou sec.

Il est à remarquer que pour les matrices TMOS/APTES, quelle que soit la proportion d'APTES, l'évolution de la distribution des tailles de pores est la même pour une durée entre

7 et 10 mois. Nous obtenons une distribution de mésopores entre ~ 40 et ~ 70 Å avec un pic autour de 50 Å.

Les résultats obtenus pour les autres matrices telles que les matrices TMOS et TMOS/MeTMOS sont difficilement interprétables. En effet, à température ambiante, nous observons une augmentation de la mésoporosité pour de longues durées de conservation alors qu'à 40°C, l'effet inverse est observé avec une densification du réseau et un déplacement des distributions de tailles de pores vers les micropores. Pour chacune de ces matrices, une seule 2^{de} mesure a été réalisée. Pour pouvoir interpréter plus finement les résultats, il sera nécessaire de réaliser plusieurs mesures de porosité sur un même batch d'échantillons. Ce travail est en cours avec les matrices restantes.

A.4.7. Effet du dopage sur les caractéristiques de porosité

Afin de s'affranchir de l'eau résiduelle dans une matrice, l'idée est de la doper avec un composé hydrophobe. Nous avons étudié l'effet potentiel du dopage par pression de vapeur saturante en toluène sur les distributions de tailles de pores d'une matrice TMOS/PhTMOS contenant 65,0% de micropores (synthèse PhTMOS n°2). Le principe de ce dopage est détaillé dans la partie B. Le **Tableau 53** renseigne sur les caractéristiques de trois matrices TMOS/PhTMOS. La première matrice est celle présentée précédemment avec des mesures de porosité établies après un mois de conservation. Les deux suivantes concernent l'étude de l'éventuelle influence du dopage au toluène sur les distributions de tailles de pores. Les matrices ont été tout d'abord conservées un mois en sachets puis dopées séparément 6 et 12 jours sous pression de vapeur saturante en toluène. Une fois le dopage effectué, elles ont de nouveau été conservées pendant une durée de 19 mois.

Tableau 53 : Matrices TMOS/PhTMOS n°2.


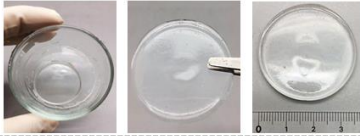
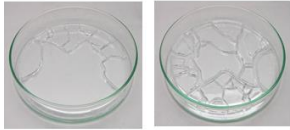
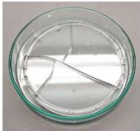

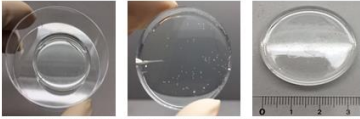

Matrice	Flux d'argon	Conditions de conservation	$S_{DFT\ eq}$ (m ² .g ⁻¹)	V_{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	% micropores	Distributions de tailles de pores
PhTMOS n°2	Humide	1 mois	790 ± 60	0,38 ± 0,03	65,0	
		1 ^{ère} conservation : 1 mois Dopage 6 jours au toluène 2 ^{de} conservation : 19 mois	695 ± 30	0,32 ± 0,01	68,9	
		1 ^{ère} conservation : 1 mois Dopage 12 jours au toluène 2 ^{de} conservation : 19 mois	790 ± 40	0,36 ± 0,02	70,7	

Le dopage par pression de vapeur saturante en toluène (6 ou 12 jours) ne semble pas modifier les distributions de tailles de pores. Les surfaces spécifiques ainsi que les volumes poreux sont relativement proches. Il en va de même pour le pourcentage de micropores au sein du réseau. Cette étude est à vérifier avec d'autres matrices polaires car comme nous l'avons vu précédemment, les matrices à base de TMOS/PhTMOS sont les matrices les plus hydrophobes et donc celles qui vont être le moins impactées par la présence d'eau résiduelle.

A.4.8. Obtention de disques monolithiques

Le **Tableau 54** présente les caractéristiques des disques monolithiques TMOS/APTES 3% obtenus pour chaque type de moule. Pour les disques de petites dimensions, il a été possible de mesurer les diamètres et hauteurs et d'en déterminer la masse volumique des matériaux ainsi que les facteurs de rétrécissement. Les disques de grandes dimensions présentant des fissures importantes, nous avons uniquement pu donner une estimation des dimensions.

Tableau 54 : Caractéristiques des disques monolithiques. Les écarts relatifs sur les dimensions et pesées ont été déterminés en faisant trois mesures ; MA = membrane en aluminium, MP = membrane poreuse ; NR = non renseigné).

Moule utilisé	Séchage	Diamètre (cm)	Épaisseur (cm)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Facteur de rétrécissement	Aspect du disque
Boîte de Pétri en verre	Sous MA-51 jours Sous MP-49 jours Durée : 100 jours	2,33 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,96 ± 0,02	3,68 ± 0,08	
	Sous MA 3 trous à t=30 jours Durée : 100 jours	3,51 ± 0,01	0,35 ± 0,01	1,24 ± 0,04	4,40 ± 0,14	
	1) Sous MA 3 trous à t=5 jours Durée : 22 jours			NR		
	2) Sous MA Durée : 20 jours			NR		
Moule en Téflon	Sous MA-51 jours Sous MP-49 jours Durée : 100 jours	1,87 ± 0,02	0,48 ± 0,01	1,23 ± 0,05	3,79 ± 0,15	
Moule en polyéthylène (PE)	Sous couvercle Durée : 100 jours	3,29 ± 0,02	0,51 ± 0,02	1,05 ± 0,04	3,50 ± 0,14	
	Sous MA 3 trous à t=30 jours Durée : 100 jours	3,33 ± 0,01	0,47 ± 0,01	1,17 ± 0,03	3,70 ± 0,12	

L'aspect global des disques obtenus montre qu'il est possible d'obtenir des matériaux sous cette forme mais pour des petites dimensions comme dans la littérature (**Radin et al., 2001**). Les moules en Téflon et PE, pourtant choisis pour leur inertie chimique, ont conduit à des disques fissurés.

En laissant la membrane en aluminium 51 jours puis la membrane poreuse 49 jours, le disque séché dans le moule en verre s'est moins rétracté que celui séché dans le moule en Téflon d'où une masse volumique plus faible. Si la membrane en aluminium est laissée tout le long du séchage en y perçant trois trous fins à l'aide d'une seringue au bout de 30 jours, le disque séché dans un moule en verre se rétracte davantage que celui séché dans le moule en PE d'où une masse volumique cette fois-ci plus importante. Ce mode de séchage avec le moule en verre nous a permis d'obtenir un facteur de rétrécissement du disque le plus élevé.

Pour l'obtention de disques de plus grandes dimensions, deux modes de séchage ont été testés. Lors du premier séchage, le moule en verre a été recouvert d'une membrane en aluminium dès que le sol a été coulé. Cette membrane a été laissée 5 jours pour permettre une bonne maturation du sol. Trois trous fins ont ensuite été percés à l'aide d'une seringue. Au bout de 17 jours de séchage, nous avons pu observer l'apparition de fissures sur la surface du disque. Nous avons ensuite laissé le disque sous la sorbonne à l'air libre pendant 3 jours. En optimisant les conditions de séchage lors du second essai, la membrane en aluminium est laissée intacte tout le long du séchage. Au bout de 20 jours, une première fissure est observable sur la surface du disque. Lorsque nous retirons la membrane, cette fissure se propage conduisant à la fissuration du disque dans son intégralité. Le fait de laisser la membrane en aluminium intacte a permis au gel de se rétracter plus lentement (3 jours de plus). De plus, le gel « baigne » dans les solvants plus longtemps ce qui peut empêcher un séchage trop rapide et ainsi éviter l'apparition de fissures. La surface de contact est peut-être aussi trop grande ce qui augmente le risque de fissures.

Pour le dopage et le relargage du toluène et du naphthalène, les travaux qui suivent s'orientent vers l'utilisation de monolithes parallélépipédiques. Les matrices utilisées proviennent à la fois de synthèses faites dans des cuves individuelles et dans les moules multipuits. Le dopage et relargage seront effectués une fois le séchage terminé. En étant capable de moduler les tailles de pores des matrices synthétisées, il est alors envisageable d'utiliser ces matrices pour un dopage et un relargage de polluants cibles qui se différencient notamment par la taille.

B. Méthodes de dopage des matrices

Les matériaux choisis pour les études de dopage/relargage diffèrent par leur distribution de tailles de pores. Ce choix nous permettra d'étudier l'effet des paramètres de porosité (surface spécifique d'adsorption, volume poreux, distribution de tailles de pores) sur l'efficacité du dopage et la vitesse de relargage d'adsorbats de tailles différentes. Deux méthodes de dopage par voie gazeuse ont été testées. La première, en mode statique, utilise la vapeur saturante de l'adsorbat. La seconde méthode est dynamique et implique l'utilisation d'un flux mélange gazeux contenant un gaz inerte (N_2) et l'adsorbat en faible concentration pour un dopage lent au cours du temps. Cette seconde méthode n'a été appliquée que dans le cas du toluène avec un mélange gazeux calibré de N_2 contenant 30 ppm de toluène.

B.1. Principe du dopage statique par pression de vapeur saturante

Le dopage des matériaux sol-gel a été réalisé par voie gazeuse avec la vapeur saturante du polluant au-dessus du liquide pur (cas du toluène) ou du solide (cas du naphthalène) et à température ambiante. Le principe est décrit sur la **Figure 43**.

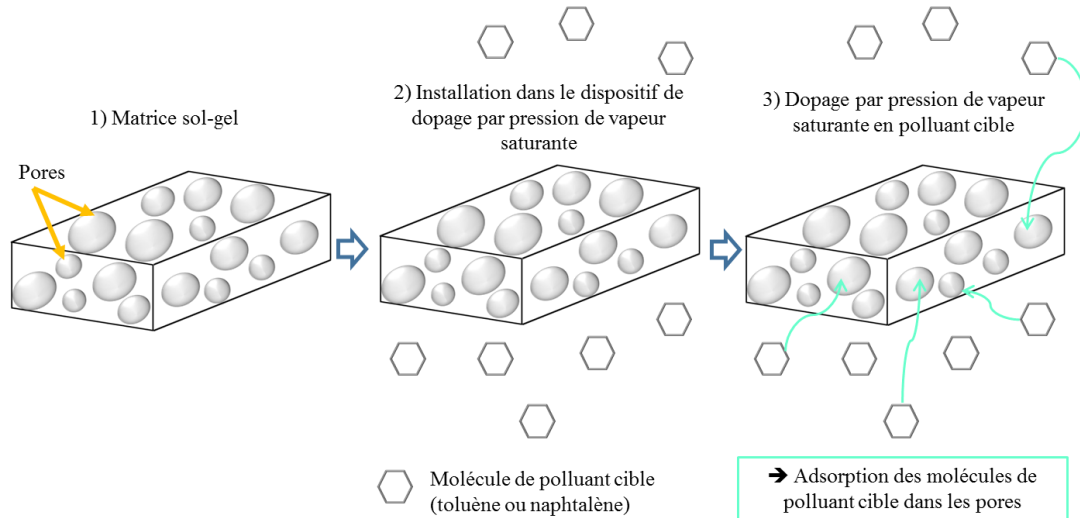


Figure 43 : Principe du dopage par pression de vapeur saturante.

Le dispositif en verre utilisé à cet effet est présenté sur la **Figure 44**. Il s'agit d'une petite boîte de Pétri de dimensions 30 mm de hauteur et 80 mm de diamètre munie d'un couvercle ($V = 150,7$ mL). Le volume est de 80 mL. À 293 °K, la pression de vapeur saturante de toluène est de 5000 Pa. Nous trouvons donc dans l'enceinte une teneur en toluène de 40260 ppm. Pour le naphthalène, dont la pression de vapeur saturante est de 6,5 Pa à 293 °K, la teneur dans l'enceinte est dans ce cas d'environ 67 ppm soit 600 fois plus faible que celle du toluène. Une grille en inox est placée au-dessus du polluant cible et permet d'y positionner les différentes matrices à doper.

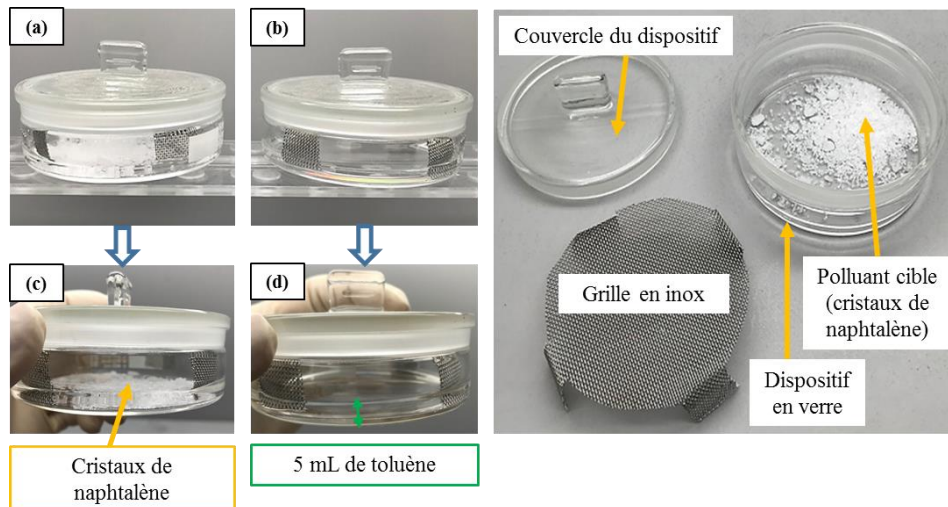


Figure 44 : Dispositifs de dopage statique par pression de vapeur saturante contenant du naphthalène solide ((a) et (c)) et du toluène liquide ((b) et (d)).

B.2. Principe du dopage dynamique sous un flux de mélange gazeux

Un dispositif spécifique a été mis en place pour le dopage simultané de quatre matériaux monolithiques sous flux gazeux et à température ambiante. Le flux de mélange gazeux est obtenu à partir d'une bouteille de mélange gazeux calibré d'Air Liquide contenant 30 ppm de toluène dans N₂. La concentration de toluène peut être variée par dilution du mélange gazeux avec le gaz porteur à l'aide de deux régulateurs de débit massique (RDM). Le flux de sortie est réparti équitablement dans quatre cellules d'exposition dans chacune desquelles est placé un matériau à doper. La cellule d'exposition est conçue de sorte que le flux gazeux passe à la fois au-dessus et en-dessous du matériau sur toute sa longueur. Une des quatre cellules comporte une voie optique perpendiculaire à celle du flux gazeux permettant de mesurer l'absorbance sur un parcours optique de 2 mm du matériau en fonction de la durée du dopage. La voie optique d'entrée est reliée par une fibre optique à une source de lumière UV-visible (DH-2000-BAL, Ocean Optics), celle de sortie est reliée par une fibre optique à un spectrophotomètre miniature Ocean Optics (QE 65000, $\lambda = 200-450$ nm). L'ensemble du dispositif est montré sur la **Figure 45**.

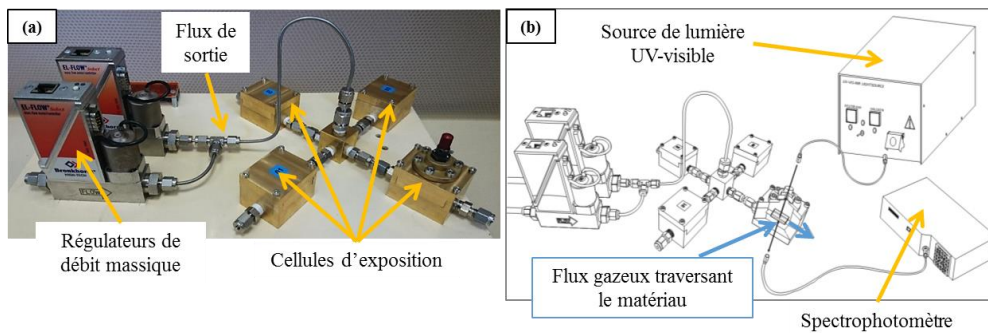


Figure 45 : Dispositif de dopage dynamique sous flux de mélange gazeux avec (a) une photographie de l'ensemble du montage et (b) le schéma du dispositif.

Un premier dopage a été réalisé pendant 127h (environ 5 jours) sur une matrice TMOS/APTES 3% n^o2. Pendant toute la durée de dopage, le spectre d'absorption du toluène a été collecté. L'évolution de l'absorbance du toluène gazeux piégé dans la matrice sol-gel est montrée sur la **Figure 46**.

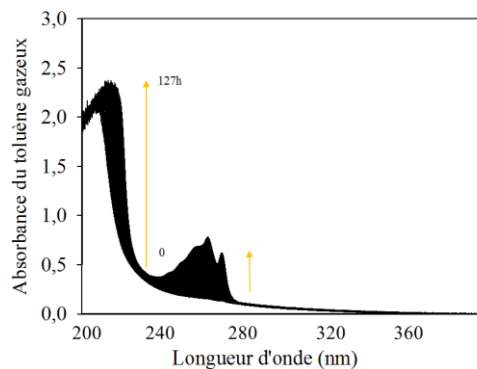


Figure 46 : Évolution de l'absorbance du toluène gazeux piégé dans une matrice APTES 3% n^o2. Dopage dynamique de 127h sous toluène. La saturation optique du spectromètre est observée à partir d'une absorbance égale à 2.

L'absorbance correspondant à la transition S₀-S₂ du toluène est très élevée et le spectrophotomètre est rapidement saturé entre 200 et 230 nm. En se plaçant au pic d'absorption à 263,0 nm de la transition S₀-S₁, nous pouvons ainsi déterminer la concentration de toluène dans la matrice APTES 3% n°2. Elle est égale à 2,4.10⁻² mol.dm⁻³ en ayant pris l'absorbance à 263,0 nm (0,6796), l'épaisseur du monolithe APTES 3% n°2 (0,22 cm) et le coefficient d'extinction molaire du toluène gazeux 129,0 mol⁻¹.L.cm⁻¹ à 263,0 nm. Une fois le dopage terminé, la matrice est retirée de la cellule d'exposition. Lors de l'ouverture de la cellule, la matrice sol-gel se fissure au contact de l'air humide. Ce phénomène avait déjà été observé dans le passé lorsque les matrices sol-gel étaient séchées pendant de longues périodes jusqu'à élimination complète de l'eau résiduelle dans les pores et avaient été exposées à de l'air ambiant humide. Les matrices sol-gel poreuses et hydrophiles étant de vraies éponges, une adsorption brusque et rapide de vapeur d'eau semble avoir pour effet d'augmenter la pression intrapore qui fragilise le réseau poreux. Le même phénomène est ici observé : l'exposition des matériaux à un mélange gazeux « sec » a eu pour conséquence le dessèchement total du matériau qui devient alors fragile et se casse.

Cette technique de dopage par voie dynamique est envisageable et permet de suivre en direct le taux de dopage. En revanche, n'ayant pas pu obtenir de matériaux dopés suffisamment résistants, cette méthode a été abandonnée notamment en raison du caractère très énergivore et long en termes de durée de dopage.

B.3. Dopage des matrices sol-gel pour l'étude du relargage des polluants cibles

Deux durées de dopage ont été testées pour le relargage contrôlé du toluène et du naphthalène : une première durée courte de 2h et une durée plus longue de 25h. De même, deux modes de relargage, détaillés ci-dessous, ont été étudiés : un premier relargage en mode statique et un second en mode dynamique. Le **Tableau 55** regroupe l'ensemble des matrices dopées et étudiées pour un relargage « direct » en mode statique et dynamique, c'est-à-dire un relargage immédiat après dopage. Nous verrons par la suite les études de relargage « en différé » avec des matériaux dopés et conservés sous sachets pendant des périodes variables.

Tableau 55 : Monolithes utilisés pour les dopages au toluène et au naphthalène et pour une utilisation en relargage direct en mode statique et dynamique. Les synthèses et les pourcentages de microporosité des monolithes sont indiqués.

Polluant cible	Mode statique		Mode dynamique
	Dopage 2h	Dopage 25h	Dopage 2h
Toluène		<ul style="list-style-type: none"> ▪ 0% APTES 1% n°1 ▪ 0% APTES 3% n°1 ▪ 4,1% APTES 3% n°2 ▪ 23,1% APTES 1% n°2 ▪ 36,1% MeTMOS n°3 ▪ 63,0% TMOS n°2 ▪ 65,0% PhTMOS n°2 ▪ 72,1% MeTMOS n°1 ▪ 83,6% TMOS n°1 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 37,1% TMOS n°4 ▪ 40,6% TMOS n°5
Naphtalène	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 23,1% APTES 1% n°2 ▪ 40,6% TMOS n°5 ▪ 63,0% TMOS n°2 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 23,1% APTES 1% n°2 	

C. Relargage des matériaux sol-gel dopés en polluants cibles

Les matériaux émissifs que nous cherchons à synthétiser pour servir de standards de référence sont à utiliser dans des conditions normées pour la détermination des taux d'émission. Ces expériences sont longues et il a été nécessaire de réaliser un criblage plus rapide des matériaux d'intérêt en utilisant une autre voie d'étude de relargage. Deux modes de relargage ont donc été testés : un mode de relargage statique avec la mise en place d'un dispositif optique (CEA-Saclay) et un mode de relargage dynamique avec la détermination des taux d'émission avec la cellule FLEC (IMT Lille Douai).

Les tests en mode statique ont pour but d'obtenir un ordre de grandeur des vitesses de relargage en toluène et en naphthalène pour une première comparaison rapide des matériaux. En particulier, nous nous sommes intéressés à l'effet de la distribution de tailles de pores des matériaux sur la vitesse de relargage du toluène et naphthalène. Les tests en mode dynamique nous permettent également d'obtenir des vitesses de relargage mais surtout de déterminer les différentes classes d'émission obtenues. Dans cette section, nous présentons tout d'abord les deux dispositifs étudiés pour les deux modes de relargage.

C.1. Dispositif optique pour un suivi de l'absorption du polluant relargué

Le premier dispositif présenté en *Figure 47* a été utilisé pour les essais de relargage en mode statique. Le monolithe dopé est placé dans une enceinte fermée en verre d'un volume de 170 mL comportant une cuve spectrophotométrique en quartz (longueur de la cuve 1 cm). Une fois le matériau installé sur sa longueur et bien à plat, le système est fermé. Le bouchon en verre est très légèrement graissé au niveau du rodage pour assurer l'étanchéité du système.

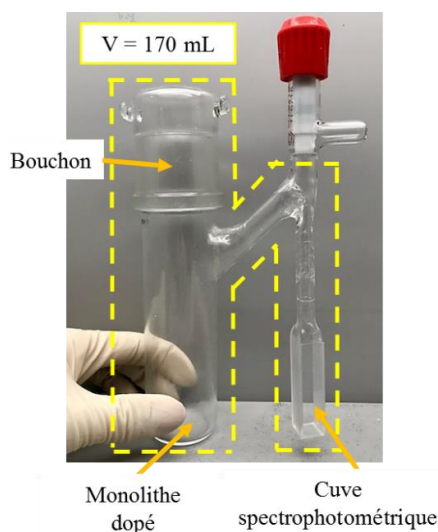


Figure 47 : Dispositif optique pour le relargage en mode statique.

Le dispositif est immédiatement placé dans le spectrophotomètre installé dans une pièce climatisée à 20°C. Un spectre optique est collecté toutes les 15 min pendant 2h puis toutes les heures pendant la suite du relargage. L'expérience est stoppée lorsque l'absorbance

du toluène atteint un plateau : l'équilibre entre les concentrations du polluant en phase gaz et dans le matériau est alors atteint. Selon les matériaux, les durées de relargage varient entre 1 et 4 jours.

Les mesures de variation d'absorbance du polluant gazeux relargué en fonction du temps ont été faites sur la gamme de longueur d'onde entre 200 nm et 350 nm correspondant à celle des spectres optiques du toluène et du naphthalène. Les cinétiques de relargage ont été obtenues en suivant la variation d'absorbance du toluène à 203,8 nm et du naphthalène à 210,0 nm en fonction du temps. Les vitesses sont exprimées soit en unité absorbance par heure (u.a.h⁻¹) soit en ppm.h⁻¹ en tenant compte des coefficients d'extinction molaire respectivement à 203,8 et 210 nm pour le toluène (4890 mol⁻¹.L.cm⁻¹) et le naphthalène (135800 mol⁻¹.L.cm⁻¹).

C.2. Cellule FLEC pour une mesure de la concentration en polluant

Les essais de relargage en mode dynamique sont effectués dans la cellule d'essai FLEC (Field Laboratory Emission Cell). Le dispositif général est décrit sur la *Figure 48* avec les principaux composants.

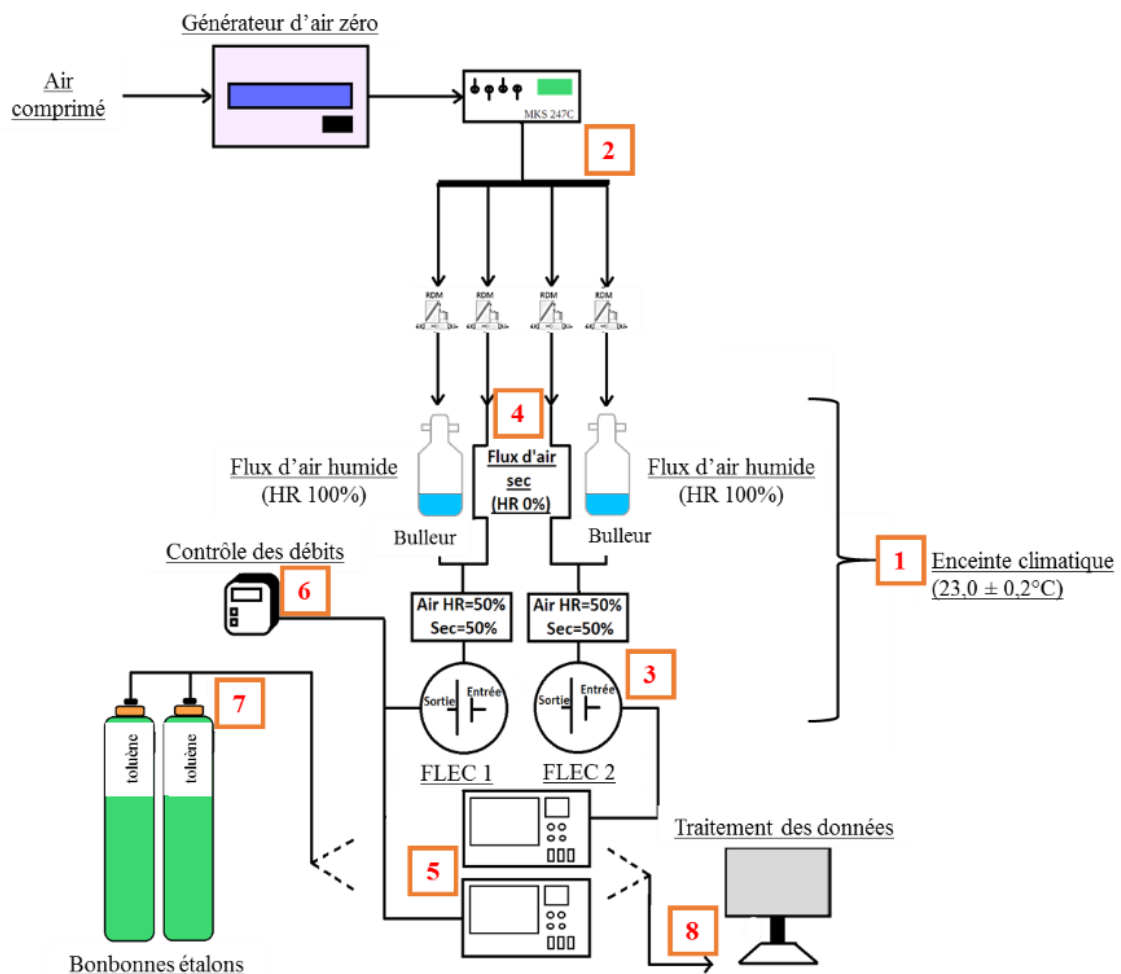


Figure 48 : Schéma général du montage pour le relargage dynamique.

Ce montage permet l'emploi simultané de deux cellules FLEC. Les relargages effectués dans la cellule FLEC ne concernent que le toluène, le naphthalène étant difficilement mesurable en CPG avec une colonne apolaire de 30 mètres (faible volatilité, haute température d'ébullition).

La méthode de mesure repose sur un balayage dynamique de la surface du matériau dopé avec un flux d'air humide ($HR\ 50 \pm 3\%$) et une vitesse de balayage de l'air à la surface du matériau ($0,003$ à $0,3\ m.s^{-1}$). Pour avoir une température de $23^{\circ}C (\pm 2)$, l'ensemble est installé dans une enceinte climatique (1) comme le montre la *Figure 49*.

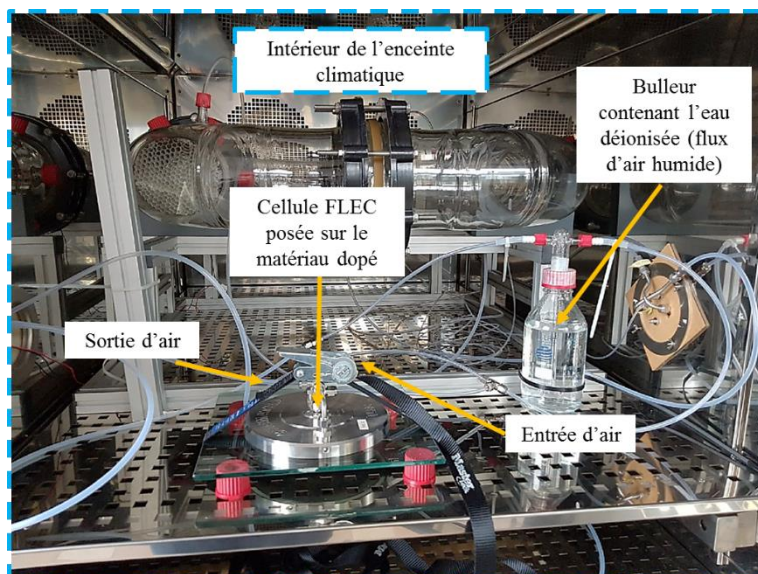


Figure 49 : Dispositif pour le relargage en mode dynamique effectué à l'IMT Lille Douai. La cellule FLEC se trouve à l'intérieur d'une enceinte climatique (encadrée en pointillés bleus).

L'enceinte climatique contient un bulleur (4) permettant de produire le flux d'air humide et est relié à la sortie des deux RDM en entrée puis la sortie vers l'entrée de la cellule FLEC. Quatre RDMs (2) permettent de mesurer et de réguler les débits de gaz et de liquide. En sortie des deux cellules FLEC sont couplés deux chromatographes en phase gazeuse airmoVOC C_6-C_{12} du groupe Chromatotec (5). Pour le traitement de données de chromatographie (8), les analyseurs sont équipés d'un PC intégré comprenant le programme Vistachrom. Le débitmètre Definer 220 Bios (6) fournit une indication immédiate du débit de gaz réel mesuré et de manière précise et indépendante du type de gaz. Nous utilisons ce débitmètre pour le contrôle qualité des débits d'air (total, humide et sec) traversant les cellules FLEC. Enfin, une bonbonne étalon en BTX (7) a été utilisée pour mettre au point deux méthodes d'étalonnage. La première méthode consiste en un étalonnage « en un point ». La bonbonne étalon, dont la concentration en toluène est de 15 ppb de toluène ($\pm 10\%$) est connectée à l'analyseur pour obtenir un coefficient d'étalonnage. Deux méthodes de mesures ont été étudiées. Une gamme d'étalonnage a été mise en place en diluant une bonbonne en BTX de 30 ppm en différentes concentrations détaillées ci-dessous.

Plusieurs contrôles qualité ont été effectués avant d'étudier le relargage des matériaux dopés telles les gammes d'étalonnage et des cartes de contrôle détaillées ci-dessous. Une gamme d'étalonnage a été effectuée sur les deux FLEC (n°1 et n°2) reliée chacune à un analyseur avec les concentrations allant de 15 à 0,3 ppm. Les gammes sont présentées sur la **Figure 50**.

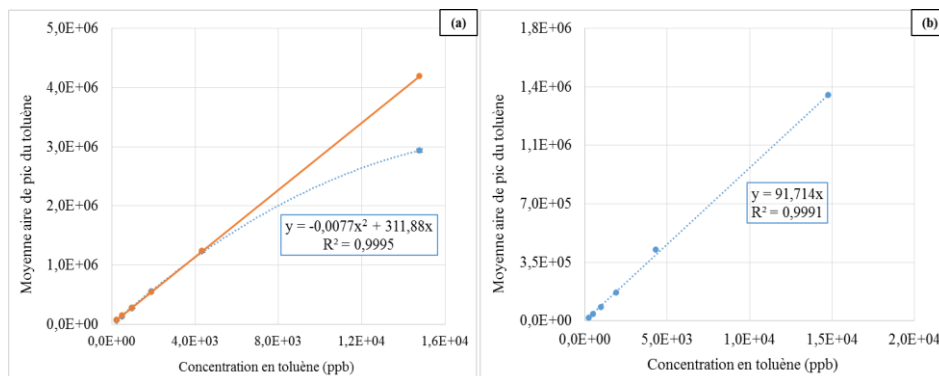


Figure 50 : Gammes d'étalonnage réalisées sur les deux cellules FLEC, chacune d'elle étant reliée à un analyseur ; (a) gamme d'étalonnage sur la FLEC n°1 (a) et sur la FLEC n°2 (b).

Les deux analyseurs présentent des courbes d'étalonnage avec des allures différentes. Dans un cas, la réponse est linéaire (FLEC n°2 ; **Figure 50** (b)) alors que dans l'autre elle est polynomiale d'ordre 2. En effet, pour la FLEC n°1 (**Figure 50** (a)), il est possible d'observer qu'à de hautes concentrations en toluène ($4,0 \cdot 10^3$ ppb), l'aire mesurée n'est plus proportionnelle à la concentration de toluène et sa variation suit davantage une loi polynomiale d'ordre 2. Cette différence de comportement peut provenir du fait que les débits d'échantillonnage des deux analyseurs sont différents, variant de 320 à 380 mL.min⁻¹ ou de la sensibilité différente des détecteurs FID. Nous nous sommes également assurés de la bonne fonctionnalité des systèmes de mesure en effectuant plusieurs cartes de contrôle. Elles concernent les temps de rétention journaliers du toluène ainsi que les coefficients d'étalonnage. Globalement, la totalité des points (représentant une moyenne sur une journée) se trouve dans les limites fixées à $\pm 5\%$. Ensuite, concernant l'efficacité des méthodes d'étalonnage, une carte de contrôle des coefficients mesurés a été effectuée avant chaque relargage. De même que les temps de rétention journaliers, les mesures se situent également dans les limites fixées également à $\pm 5\%$. Tous ces tests ont été effectués pour ainsi s'assurer du contrôle de la qualité des mesures.

Dans la section suivante, nous présentons les résultats obtenus pour un relargage direct du toluène et du naphtalène, tout d'abord en mode statique et ensuite en mode dynamique pour le relargage du toluène uniquement.

D. Étude du relargage direct

Les vitesses de relargage direct obtenues en mode statique seront comparées à celles obtenues en mode dynamique. Des modèles seront proposés pour interpréter les différents résultats.

D.1. Vitesses de relargage en mode statique

D.1.1. Cas du toluène

Chaque matrice sol-gel présentée dans le **Tableau 55** a été dopée pendant 25h sous pression de vapeur saturante en toluène. Une fois la matrice dopée, elle est installée dans le dispositif optique vu en **Figure 47**. La **Figure 51** montre l'évolution de l'absorbance du toluène gazeux relargué en fonction du temps pour les matrices TMOS n°2 et APTES 3% n°1. Dans les deux cas, l'absorbance atteint une valeur plateau lorsque l'équilibre entre concentration du toluène gazeux libre et piégé dans la matrice sol-gel est atteint.

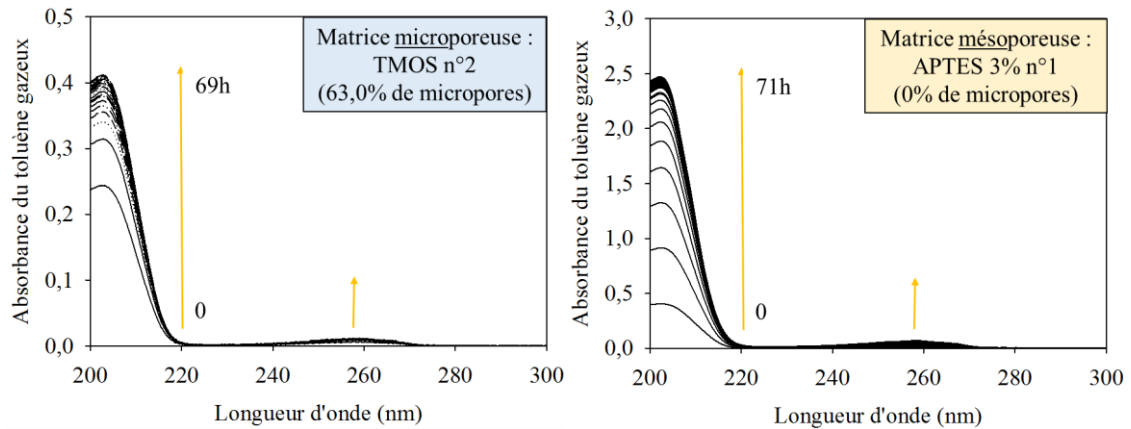


Figure 51 : Évolution de l'absorbance du toluène gazeux piégé dans une matrice TMOS n°2 (à gauche) et APTES 3% n°1 (à droite). Dopage 25h sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage direct en mode statique.

La **Figure 52** montre les variations de l'absorbance du toluène gazeux à 203,8 nm en fonction de la durée de relargage.

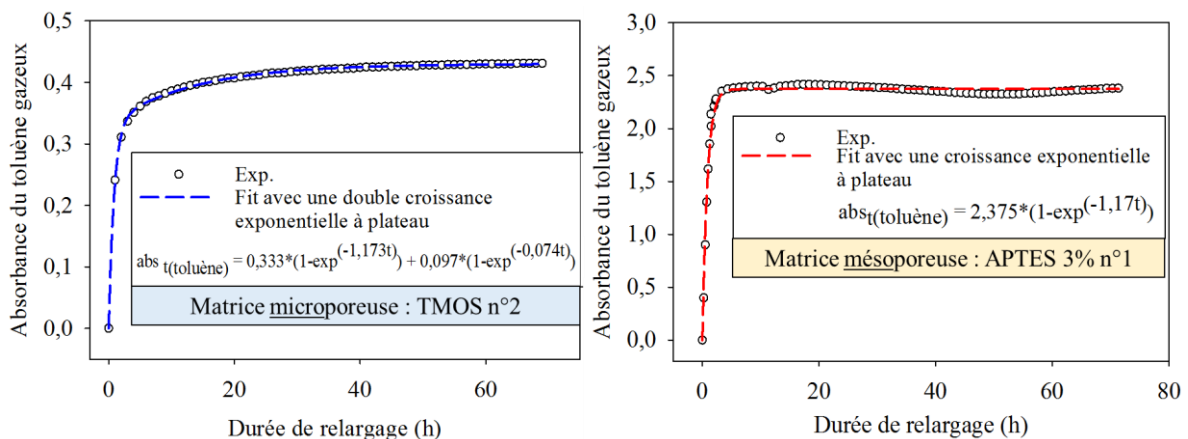


Figure 52 : Évolution de l'absorbance du toluène gazeux à 203,8 nm en fonction de la durée de relargage pour une matrice TMOS n°2 et une matrice APTES 3% n°1. Dopage 25h sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage direct en mode statique.

Nous observons une première différence importante qui correspond à la quantité de toluène relargué par les deux matrices lorsque l'équilibre est atteint (valeur au plateau). Celle-

ci est à minima ~ 5 fois plus importante pour la matrice APTES 3% n°1 que pour celle à base de TMOS ce qui signifie un dopage plus important pour une même durée de dopage de 25h. Les deux matériaux diffèrent par leurs propriétés de porosité et en particulier par leur distribution de tailles de pores : la matrice TMOS n°2 présente des micropores (diamètre < 20 Å) et des mésopores de diamètre compris entre 20 et 45 Å avec un pourcentage élevé de micropores (63%). Quant à la matrice APTES 3% n°1, elle est essentiellement mésoporeuse avec des diamètres de pores variant entre 40 et 70 Å. Cette différence de porosité permet de justifier la différence d'efficacité de dopage avec une diffusion plus rapide du toluène gazeux dans le réseau mésoporeux que dans un réseau microporeux. Le plateau de concentration est atteint en moins de 10h pour la matrice APTES 3% n°1 comparativement à 40h pour la matrice TMOS n°2.

La cinétique de relargage du toluène piégé dans la matrice APTES 3% n°1 peut être modélisée avec une courbe de croissance exponentielle à plateau du type (*Équation n°12*) :

$$abs_{t(\text{toluène})} = a \times (1 - \exp(-bt)) \quad \text{Équation n°12}$$

Avec : a la valeur d'absorbance du toluène gazeux au plateau (u.a)
b la constante de vitesse de relargage du toluène (h⁻¹)

L'ajustement de la courbe expérimentale avec l'*Équation n°12* donne les valeurs suivantes pour a et b :

- a = 2,375 ± 0,006 u.a ;
- b = 1,17 ± 0,03 h⁻¹.

La vitesse de relargage du toluène peut être obtenue à partir de la pente de la courbe à t = 0, soit V_{toluène} = a*b = 2,78 ± 0,08 h⁻¹.

La cinétique de relargage du toluène piégé dans la matrice TMOS n°2 est très différente de celle observée pour la matrice APTES 3% n°1. Elle ne peut être modélisée qu'avec une courbe de double croissance exponentielle à plateau (*Équation n°13*) :

$$abs_{t(\text{toluène})} = a \times (1 - \exp(-bt)) + c \times (1 - \exp(-dt)) \quad \text{Équation n°13}$$

Les paramètres a, b, c et d sont les mêmes définis précédemment et respectivement pour la 1^{ère} et la 2^{ème} croissance exponentielle à plateau. Deux vitesses de relargage sont ainsi obtenues :

- V_{1 toluène} = a*b = (0,333 ± 0,002)*(1,173 ± 0,019) = 0,391 ± 0,009 h⁻¹ ;
- V_{2 toluène} = c*d = (0,097 ± 0,002)*(0,074 ± 0,002) = 0,0072 ± 0,0005 h⁻¹.

Ainsi, dans le matériau TMOS n°2, la cinétique de relargage du toluène est gouvernée par l'étape la plus longue avec la vitesse de relargage V₂.

Nous avons voulu estimer le coefficient de diffusion du toluène dans les matrices APTES 3% n°1 et TMOS n°2 en utilisant l'équation de diffusion appelée aussi 2^{ème} loi de

Fick. Celle-ci permet de relier la vitesse de variation de la concentration en un point à la variation de la concentration dans l'espace en ce point. Lorsque le matériau monolithique est posé à plat dans le dispositif optique en verre sur la surface plane la plus grande, nous pouvons considérer que la diffusion du toluène au travers d'une épaisseur de 2 mm est monodimensionnelle. L'équation de Fick est alors réduite à (*Équation n°14*) :

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Équation n°14}$$

En supposant que le coefficient de diffusion du toluène, D, est constant sur toute la longueur du matériau entre les deux surfaces planes, la solution de l'*Équation n°14*, obtenue par la méthode de séparation des variables, peut alors être exprimée sous la forme suivante (**Crank, 1975**) (*Équation n°15*) :

$$abs_{t(\text{toluène})} = abs_{\infty(\text{toluène})} \left[1 - \left(\frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{(2n+1)^2} \right) \exp \left[\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \right] \quad \text{Équation n°15}$$

Avec : $abs_{t(\text{toluène})}$ l'absorbance du toluène relargué à l'instant t (u.a)
 $abs_{\infty(\text{toluène})}$ l'absorbance du toluène au plateau lorsque l'équilibre de concentration entre toluène libre et toluène piégé dans la matrice est atteinte dans la cellule (u.a)
 l l'épaisseur du monolithe au travers de laquelle diffuse le toluène (m)
 n avec n prenant des valeurs entières : 0,1,2, ...

L'absorbance du toluène $abs_{t(\text{toluène})}$ à une longueur d'onde donnée est reliée à $C_{t(\text{toluène})}$ par le coefficient d'extinction molaire du toluène à cette longueur d'onde et le parcours optique de la cellule spectrophotométrique (1 cm). En comparant les paramètres des *Équations n°12 et n°15*, nous pouvons en déduire :

$$b = \frac{D_{(\text{toluène})} \pi^2}{4l^2} \text{ d'où } D_{(\text{toluène})} = \frac{b4l^2}{\pi^2} = 5,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ dans la matrice APTES 3\% n°1 avec } b = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ et } l = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m.}$$

Le même raisonnement est appliqué à la matrice TMOS n°2 ce qui nous permet de déterminer les coefficients de diffusion correspondant aux deux vitesses V_1 et V_2 :

- $D_1 = 5,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;
- $D_2 = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Nous trouvons ainsi deux régimes de diffusion du toluène dans la matrice TMOS n°2. Le régime rapide associé au coefficient de diffusion D_1 est le même que celui observé dans la matrice APTES 3% n°1 et correspondrait à la diffusion du toluène dans des pores de tailles suffisamment larges soit dans le réseau de mésopores que les deux matrices sol-gel possèdent. Le régime lent associé au coefficient de diffusion D_2 correspondrait quant à lui à une diffusion

du toluène dans un réseau de micropores ou de mésopores entourés de micropores.

Les valeurs de $D_{\text{toluène}}$ sont à comparer à celles mesurées par **Krause et al. (1996)** pour la diffusion du benzène dans une matrice silicatée. La matrice inorganique obtenue par voie sol-gel à partir du précurseur silylé TEOS (tétraéthoxysilane) en milieu acide est essentiellement microporeuse ($6 < \text{diamètre des pores} < 16 \text{ \AA}$). Ces auteurs ont étudié la diffusion de petites molécules, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, dans des matrices de TEOS en utilisant la résonance magnétique nucléaire (RMN) avec un champ à gradient pulsé et ont obtenu pour le benzène : $D_{\text{benzène}} = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nos résultats semblent donc compatibles avec les données de **Krause et al.** en tenant compte des diamètres cinétiques du benzène et du toluène qui sont très proches, respectivement de 6 et 7 Å.

Les tailles des pores et leurs distributions jouent donc un rôle très important pour un relargage contrôlé de COV. La présence de fonctions méthyle ou phényle peu polaires et encombrantes pourrait également influencer sur la diffusion du toluène. Les coefficients de diffusion du toluène ont été également déterminés pour ces matrices hybrides. Le **Tableau 56** regroupe les données obtenues avec l'étude du relargage du toluène dans des matrices présentant des pourcentages différents de micro et mésoporosité.

Tableau 56 : Bilan des vitesses de relargage V_1 et V_2 obtenues pour un dopage 25h sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage direct en mode statique.

Matrice	% de micropores	Durée de relargage (h)	Paramètre a	V_1 (u.a.h ⁻¹)	D_1 (m ² .s ⁻¹)	Paramètre c	V_2 (u.a.h ⁻¹)	D_2 (m ² .s ⁻¹)
APTES 1% n°1	0	74	2,7	2,45 ± 0,07	(4,0 ± 0,1).10 ⁻¹⁰			
APTES 3% n°1	0	71	2,4	2,78 ± 0,07	(5,3 ± 0,1).10 ⁻¹⁰			
APTES 3% n°2	4,1	93	2,5	2,97 ± 0,11	(5,4 ± 0,6).10 ⁻¹⁰			
APTES 1% n°2	23,1	74	2,1	1,74 ± 0,03	(3,7 ± 0,1).10 ⁻¹⁰			
MeTMOS n°3	36,1	43	0,75	0,89 ± 0,04	(5,3 ± 0,2).10 ⁻¹⁰			
TMOS n°2	63,0	69	0,33	0,39 ± 0,01	(5,3 ± 0,4).10 ⁻¹⁰	0,097	(71 ± 3).10 ⁻⁴	(3,3 ± 0,1).10 ⁻¹¹
PhTMOS n°2	65,0	48	0,65	0,40 ± 0,04	(2,8 ± 0,1).10 ⁻¹⁰	0,36	(46 ± 5).10 ⁻⁴	(5,6 ± 4,4).10 ⁻¹¹
MeTMOS n°1	72,1	101	0,66	0,37 ± 0,01	(2,5 ± 0,05).10 ⁻¹⁰	0,35	(28 ± 1).10 ⁻³	(3,6 ± 1,3).10 ⁻¹¹
TMOS n°1	83,6	60	0,45	0,24 ± 0,004	(2,3 ± 0,02).10 ⁻¹⁰	0,25	(19 ± 1).10 ⁻³	(3,4 ± 0,1).10 ⁻¹¹

Les données montrent que, pour les matrices qui présentent un faible pourcentage de microporosité (< 36,1%) par rapport au pourcentage de mésoporosité, la cinétique de relargage est gouvernée par une diffusion « rapide » du toluène au travers du réseau mésoporeux. Ainsi, pour ces matrices, nous obtenons un coefficient moyen de diffusion du toluène de $(4,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Au-delà de 60% de microporosité, nous observons deux régimes de diffusion dont le plus lent gouverne le relargage du toluène. Les coefficients moyens de diffusion obtenus sont de $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et de $(4,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La présence des groupements méthyle et phényle encombrants ne semblent pas affecter la diffusion du toluène. En revanche, le taux de dopage, permettant de remplir plus ou

moins efficacement les pores des matériaux, devrait affecter la diffusion du toluène, notamment lorsque les tailles de pores sont petites.

Les résultats obtenus avec un dopage plus long de la matrice la plus microporeuse (TMOS) viennent appuyer cette hypothèse. Dans le **Tableau 57**, en plus des valeurs de V_1 , V_2 , D_1 et D_2 sont également reportées celles de a et c correspondant aux valeurs d'absorbance du toluène au plateau pour chaque régime de diffusion.

Tableau 57 : Vitesses de relargage et coefficients de diffusion des matrices PhTMOS n°2 et TMOS n°1. Dopage sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage direct en mode statique.

Matrice	% de micropores	Durée de dopage	Paramètre a	V_1 (u.a.h ⁻¹)	D_1 (m ² .s ⁻¹)	Paramètre c	V_2 (u.a.h ⁻¹)	D_2 (m ² .s ⁻¹)
PhTMOS n°2	65,0	25h	0,65	0,40 ± 0,04	(2,8 ± 0,1).10 ⁻¹⁰	0,37	0,0046 ± 0,0005	(5,6 ± 4,4).10 ⁻¹¹
		2 semaines	0,20	0,31 ± 0,09	(1,8 ± 0,2).10 ⁻¹⁰	0,37	0,0037 ± 0,0027	(5,3 ± 1,5).10 ⁻¹¹
TMOS n°1	83,6	25h	0,45	0,236 ± 0,004	(2,3 ± 0,02).10 ⁻¹⁰	0,25	0,019 ± 0,001	(3,4 ± 0,1).10 ⁻¹¹
		1 semaine	0,20	0,125 ± 0,06	(2,9 ± 0,1).10 ⁻¹⁰	0,37	0,0019 ± 0,0005	(2,3 ± 0,5).10 ⁻¹¹

Il est important de noter que l'absorbance totale du toluène au plateau est respectivement de 0,7 et 0,57 pour des durées de dopage de 25h et 1 semaine ce qui signifie que la quantité de toluène piégée dans la matrice est plus faible pour un dopage plus long. Ce résultat, à première vue surprenant, pourrait être expliqué en termes de congestion du réseau poreux. Ainsi, lorsque les premières couches du réseau poreux sont saturées de molécules de toluène, la diffusion vers les pores suivants est plus lente car elle implique l'extraction une par une des molécules d'un pore saturé vers un autre pore moins encombré.

Lors du relargage direct après dopage, nous observons ce même phénomène : le relargage est gouverné par la diffusion lente avec une valeur d'absorbance c au plateau plus grande que a et une valeur D_2 faible et dans le cas d'une durée longue de dopage. Avec la matrice PhTMOS n°2, pour laquelle les tailles de pores sont plus grandes que celles de la matrice TMOS n°1, nous observons également une contribution plus grande du régime de diffusion lente lorsque la durée du dopage augmente.

Pour les matrices mésoporeuses TMOS/APTES, un dopage important aurait sans doute induit le même effet mais il n'a pas été possible de le vérifier avec des mesures de relargage car la concentration de toluène relargué est trop importante pour la plage d'absorbance mesurable limitée à 4. Ces résultats montrent l'importance de définir un protocole de dopage adapté aux propriétés de porosité des matériaux pour l'obtention d'un dopage reproductible.

Après relargage, il n'a pas été possible de mesurer l'absorbance du toluène encore présent dans la matrice car les absorbances sont trop élevées. Nous avons voulu estimer la concentration de toluène piégé dans la matrice en faisant l'hypothèse qu'à l'équilibre le nombre de molécules relarguées est égal au nombre de molécules piégées. Avec cette

hypothèse, nous pouvons, à partir de la valeur d'absorbance au plateau, déduire la concentration et le nombre de moles de toluène dans l'enceinte et la concentration de toluène dans le monolithe. Les valeurs de concentration obtenues entre 0,15 et 0,85 mol.dm⁻³ (**Tableau 58**) sont cohérentes avec les concentrations habituellement trouvées pour les xérogels dopés de molécules-sonde.

Tableau 58 : Estimation de la concentration de toluène piégé dans les matrices. Dopage 25h sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage direct en mode statique.

Matrice	% de micropores	Volume monolithe (cm ³)	Absorbance au plateau	[toluène] _{libre}	[toluène] _{piégée}
				(mol.dm ⁻³)	(mol.dm ⁻³)
APTES 1% n°1	0	0,11	2,7	5,5.10 ⁻⁴	0,85
APTES 3% n°1	0	0,25	2,4	4,9.10 ⁻⁴	0,33
APTES 3% n°2	4,1	0,29	2,5	5,1.10 ⁻⁴	0,30
APTES 1% n°2	23,1	0,13	2,1	4,3.10 ⁻⁴	0,56
MeTMOS n°3	36,1	0,08	0,75	1,5.10 ⁻⁴	0,33
TMOS n°2	63,0	0,10	0,43	8,7.10 ⁻⁵	0,15
			1,01	2,1.10 ⁻⁴	0,18
PhTMOS n°2	65,0	0,19	0,68	1,4.10 ⁻⁴	0,24
			0,72	1,5.10 ⁻⁴	0,14
MeTMOS n°1	72,1	0,18	0,70	1,4.10 ⁻⁴	0,24
			0,57	1,2.10 ⁻⁴	0,19
TMOS n°1	83,6	0,10			

Les différentes vitesses obtenues exprimées en unité absorbance par heure ont été converties par la suite en µg.min⁻¹ et ppm.h⁻¹ à l'aide du coefficient d'extinction molaire du toluène à 203,8 nm (4890 mol⁻¹.L.cm⁻¹) (**Tableau 59**) et seront comparées à celles obtenues en mode dynamique.

Tableau 59 : Vitesses de relargage V₁ et V₂ données en µg.min⁻¹ puis et ppm.h⁻¹. Dopage 25h sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage direct en mode statique.

Matrice	% de micropores	V ₁			V ₂		
		u.a.h ⁻¹	µg.min ⁻¹	ppm.h ⁻¹	u.a.h ⁻¹	µg.min ⁻¹	ppm.h ⁻¹
APTES 1% n°1	0	2,45 ± 0,07	769,9	1,2.10 ⁴			
APTES 3% n°1	0	2,78 ± 0,07	873,6	1,4.10 ⁴			
APTES 3% n°2	4,1	2,97 ± 0,11	933,3	1,5.10 ⁴			
APTES 1% n°2	23,1	1,74 ± 0,03	546,8	8,6.10 ³			
MeTMOS n°3	36,1	0,89 ± 0,04	279,7	4,4.10 ³			
TMOS n°2	63,0	0,39 ± 0,02	122,6	1,9.10 ³	(71 ± 3).10 ⁻⁴	2,2	35,1
					(46 ± 5).10 ⁻⁴	1,4	22,6
PhTMOS n°2	65,0	0,40 ± 0,04	125,7	2,0.10 ³	(28 ± 1).10 ⁻³	8,8	137,5
TMOS n°1	83,6	0,24 ± 0,004	75,4	1,2.10 ³	(19 ± 1).10 ⁻³	6,0	93,3

L'évolution de la vitesse V_1 en fonction du pourcentage de micropores dans la matrice est présentée sur la **Figure 53**. Pour une même durée de dopage (25h), il est intéressant de suivre l'évolution des vitesses V_1 et V_2 en fonction de la porosité des matrices. Nous observons une décroissance exponentielle de la vitesse V_1 de relargage du toluène lorsque le pourcentage de microporosité de la matrice augmente. Il est à noter que la valeur de cette vitesse est également liée au taux de dopage de la matrice.

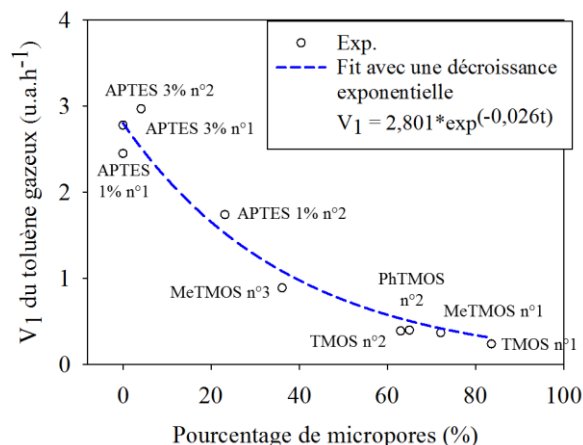


Figure 53 : Évolution de la vitesse de relargage V_1 du toluène gazeux en fonction du pourcentage de micropores dans la matrice sol-gel. Dopage 25h sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage direct en mode statique.

L'évolution de la vitesse V_2 du toluène gazeux en fonction du pourcentage de micropores des matrices est montrée dans la figure suivante (**Figure 54**). Comme V_1 , V_2 diminue progressivement plus la matrice est microporeuse.

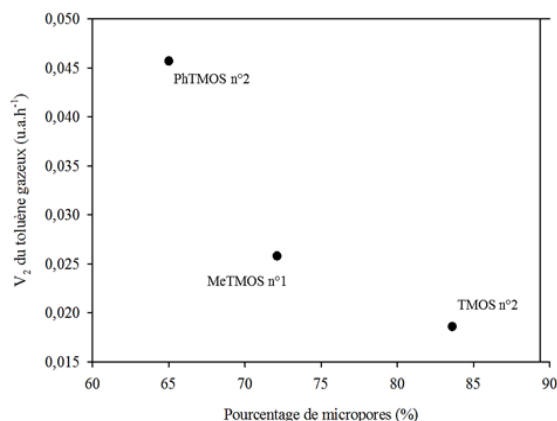


Figure 54 : Évolution de la vitesse de relargage V_2 du toluène gazeux en fonction du pourcentage de micropores dans la matrice sol-gel. Dopage 25h sous pression de vapeur saturante en toluène.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus dans la littérature en particulier avec les travaux de **Radin et al. (2001)** qui ont porté sur des matrices de xérogels similaires sous forme de disque de 1 cm de diamètre et d'épaisseur de 3 à 1 cm. La taille moyenne des pores a été estimée égale à 1 nm par ces auteurs. Ils ont dopé les matrices in-situ avec la vancomycine, une molécule de taille importante (**Figure 55**) avec différentes quantités (2 et 10 mg).

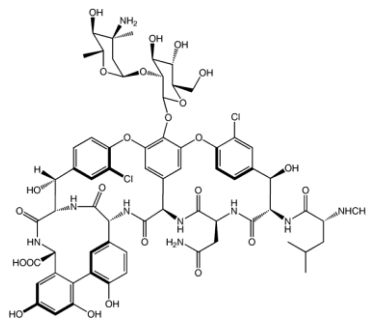


Figure 55 : Molécule de vancomycine utilisée par Radin et al.

Les auteurs trouvent, pour chaque teneur en vancomycine, deux vitesses de relargage, V_1 et V_2 :

- pour 2 mg de vancomycine : $V_1 = 7,0 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ et $V_2 = 0,64 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$;
- pour 10 mg de vancomycine : $V_1 = 26,5 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ et $V_2 = 3,2 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$.

Les rapports de vitesse entre V_1 et V_2 , de ~ 8 à 10 , sont proches de nos résultats. En revanche, leurs valeurs des vitesses sont beaucoup plus faibles de $3,6\cdot 10^{-3}$ fois pour V_1 et de $2,4\cdot 10^{-2}$ pour V_2 , pour le dopage le plus élevé en vancomycine. À partir des valeurs des vitesses de relargage de la vancomycine déterminées par ces auteurs, nous avons calculé les coefficients de diffusion :

- $D_{1(\text{vancomycine})} = 3,0\cdot 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$;
- $D_{2(\text{vancomycine})} = 3,6\cdot 10^{-13} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Ces coefficients de diffusion sont $6\cdot 10^{-3}$ à $7\cdot 10^{-3}$ fois plus faibles que ceux que nous avons déterminés pour la matrice TMOS n°2 ayant des pores de taille similaire. Cette comparaison nous fait penser que la taille moyenne des pores donnée par les auteurs n'est pas compatible avec la taille de la molécule et que les matrices doivent posséder des mésopores dans lesquels la vancomycine peut migrer à faible vitesse.

En revanche, **Park et al., (2012)**, qui ont utilisé des silices mésoporeuses avec des pores de très grande taille, trouvent des coefficients très faibles de $4,4\cdot 10^{-16}$ et $3,0\cdot 10^{-16} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, respectivement pour les matrices de type SBA-15a (diamètre = $72,8 \pm 5 \text{ \AA}$) et SBA-15b ($100,7 \pm 8,5 \text{ \AA}$) dopées d'allyle isothiocyanate (AITC), molécule de petite taille. Ces valeurs nous paraissent surprenantes et incompatibles avec les tailles des pores des silices mésoporeuses comparées à celle de l'adsorbat.

D.1.2. Cas du naphthalène

Pour le relargage du naphthalène en mode statique, nous avons testé deux durées de dopage. Dans un premier temps, nous avons dopé une seconde matrice APTES 1% n°2 pendant 25h pour comparer les vitesses de relargage obtenues avec un dopage 25h sous toluène. Dans un second temps, le naphthalène étant plus gros que le toluène, nous avons opté pour l'étude du relargage de trois matrices avec des pourcentages de micropores différents. Ces matrices ont été dopées seulement pendant 2h sous pression de vapeur saturante en naphthalène. Pour un dopage de 25h, le relargage en mode statique du naphthalène, dont la taille

est à peu près deux fois plus grande que celle du toluène, est montré à la **Figure 56** avec l'évolution de l'absorbance du naphthalène gazeux en fonction du temps. Il est ensuite possible de déterminer, en se plaçant au pic d'absorption à 210 nm, les vitesses de relargage du naphthalène gazeux.

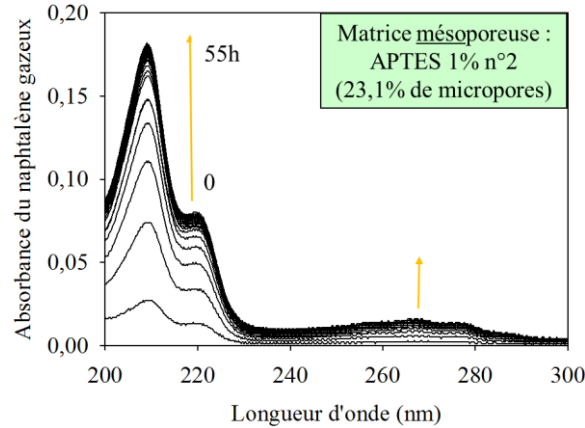


Figure 56 : Évolution de l'absorbance du naphthalène gazeux piégé dans une matrice APTES 1% n². Dopage 25h sous pression de vapeur saturante en naphthalène – relargage direct en mode statique.

La **Figure 57** présente l'évolution de l'absorbance à 210 nm du polluant gazeux en fonction de la durée de relargage. Pour le relargage statique du naphthalène, le plateau est atteint avec une absorbance d'environ 0,16 au bout de 15h de relargage alors que pour le relargage du toluène, l'absorbance au plateau est de 2,0. Cette première différence est attribuée à la différence de tension de vapeur saturante du toluène liquide et du naphthalène solide. Ce point sera discuté plus en détail plus tard. Tout comme pour le toluène, la matrice APTES 1% n² relargue le naphthalène avec une seule vitesse V_1 de $(5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ u.a.h⁻¹. Cette vitesse est nettement plus faible que pour un relargage du toluène ($V_1 = 1,74 \pm 0,03$ u.a.h⁻¹).

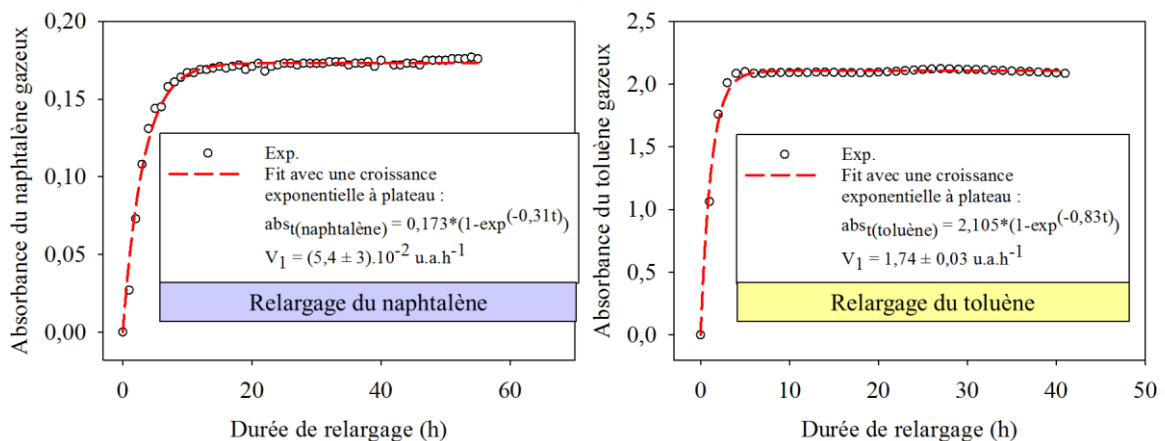


Figure 57 : Évolutions de l'absorbance du polluant gazeux (à 210 nm pour le naphthalène à gauche et 203,8 nm pour le toluène à droite) en fonction de la durée de relargage pour une matrice APTES 1% n². Dopage 25h sous pression de vapeur saturante – relargage direct en mode statique.

Les essais suivants concernent le relargage des matrices APTES 1% n°2 (23,1%), TMOS n°5 (40,6%) et TMOS n°2 (63,0%) dopées pendant une durée plus courte de 2h sous pression de vapeur saturante en naphthalène. La **Figure 58** montre l'évolution de l'absorbance du naphthalène gazeux relargué par la matrice APTES 1% n°2 au cours du temps.

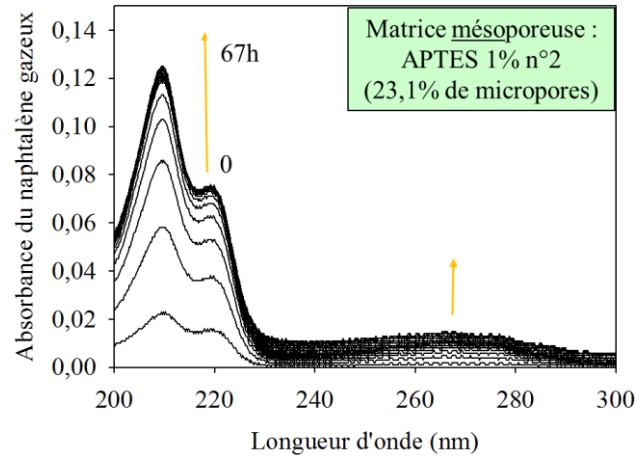


Figure 58 : Évolution de l'absorbance du naphthalène gazeux piégé dans une matrice APTES 1% n°2. Dopage 2h sous pression de vapeur saturante en naphthalène – relargage direct en mode statique.

Les cinétiques de relargage sont obtenues en se plaçant au maximum d'absorption à 210 nm. L'évolution de l'absorbance du naphthalène gazeux pour des matrices contenant 23,1% (APTES 1% n°2) et 63,0% (TMOS n°2) de micropores est présentée sur la figure ci-dessous (**Figure 59**). Le plateau est quasiment atteint au bout de 10h de relargage avec des valeurs d'absorbance au plateau plus faibles (0,0012) pour des matrices avec un pourcentage de micropores plus élevé (TMOS n°2). Une seule vitesse de relargage V_1 du naphthalène suit une croissance exponentielle à plateau avec $abs_t(\text{naphthalène}) = a \times (1 - \exp(-bt))$ et avec $V_1 = a*b$.

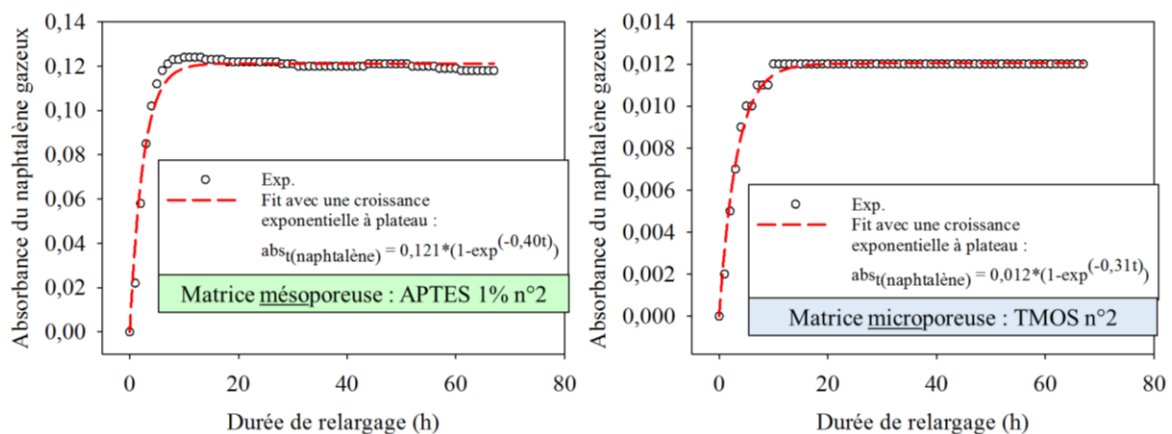


Figure 59 : Évolution de l'absorbance du toluène gazeux à 210 nm en fonction de la durée de relargage pour une matrice APTES 1% n°2 (à gauche) et une matrice TMOS n°2 (à droite). Dopage 2h sous pression de vapeur saturante en naphthalène – relargage direct en mode statique.

Les vitesses V_1 de relargage pour un dopage sous pression de vapeur saturante en naphthalène sont reportées dans le **Tableau 60**. Comme observé dans le cas du toluène, dans le cas d'une durée de dopage de 2h, la vitesse de relargage semble diminuer lorsque le pourcentage de micropores dans la matrice augmente. Afin de mieux comprendre les différences observées pour le toluène et le naphthalène, nous avons déterminé le coefficient de diffusion du naphthalène dans les diverses matrices se différenciant par leur porosité. Ces données sont également regroupées dans le **Tableau 60**.

Tableau 60 : Bilan des vitesses de relargage V_1 obtenues pour un dopage de différentes durées sous pression de vapeur saturante en naphthalène – relargage direct en mode statique.

Matrice	% de micropores	Durée de dopage (h)	Durée de relargage (h)	Paramètre a	V_1 (u.a.h ⁻¹)	D_1 (m ² .s ⁻¹)
APTES 1% n°2	23,1	2	67	0,127	$(45,8 \pm 7,3).10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,1).10^{-10}$
		25	55	0,173	$(54,0 \pm 1,6).10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,1).10^{-10}$
TMOS n°5	40,6	2	20	0,062	$(19,0 \pm 1,6).10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,1).10^{-10}$
TMOS n°2	63,0		24	0,012	$(3,7 \pm 0,8).10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,1).10^{-10}$

Nous pouvons constater que le coefficient de diffusion du naphthalène dans les matrices est à peu près la même quelle que soit leur porosité, tout du moins pour une durée de dopage de 2h. En effet, le dopage du naphthalène est réalisé à partir de la tension de vapeur saturante du naphthalène solide à température ambiante. Cette dernière est très faible comparée à celle du toluène liquide. À 20 et 25°C, la pression de vapeur saturante du toluène est respectivement de 5000 et 6400 Pa (**Krase et al., 1930**) alors que celle du naphthalène n'est que de 6,5 et 10,6 Pa à ces mêmes températures (**Macknick et al., 1979**). Dans le cas du naphthalène, le nombre de molécules arrivant à la surface du matériau est donc 600 à 770 fois plus faible que pour le toluène. En absence de congestion du réseau poreux, les molécules de naphthalène qui arrivent à entrer dans le réseau poreux peuvent diffuser librement dans un réseau non congestionné.

Outre l'effet de la faible tension de vapeur du naphthalène, l'évolution du paramètre a, correspondant à la valeur de l'absorbance du naphthalène au plateau, en fonction de la microporosité des matrices, est importante à noter. Son importante diminution quand nous passons de la matrice APTES 1% n°2 (a = 0,127) à la matrice TMOS n°2 (a = 0,012) indique que la pénétration des molécules de naphthalène dans le réseau poreux devient plus difficile lorsque le pourcentage de micropores augmente.

La valeur du coefficient de diffusion du naphthalène est ~ 3 fois plus faible que celle du toluène du fait de sa taille ~ 2 fois plus grande que celle du toluène. Ces résultats montrent une fois de plus l'importance d'avoir un protocole bien défini de dopage (pression de vapeur contrôlée, température et durée de dopage) pour un dopage reproductible des matériaux.

Comme pour le toluène, les différentes vitesses obtenues exprimées en unité absorbance par heure ont été converties par la suite en $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ et $\text{ppm}\cdot\text{h}^{-1}$ à l'aide du coefficient d'extinction molaire du naphthalène à 210 nm ($135800 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$; **George et al., 1968**) et sont présentées dans le **Tableau 61**.

Tableau 61 : Vitesses des vitesses de relargage V_1 données en $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ puis et $\text{ppm}\cdot\text{h}^{-1}$. Dopage 2h sous pression de vapeur saturante en naphthalène – relargage direct en mode statique.

Matrice	% de micropores	V_1		
		u.a.h ⁻¹	$\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$	ppm.h ⁻¹
APTES 1% n°2	23,1	$(45,8 \pm 7,3)\cdot 10^{-3}$	0,72	8,1
TMOS n°5	40,6	$(19,0 \pm 1,6)\cdot 10^{-3}$	0,30	3,4
TMOS n°2	63,0	$(3,7 \pm 0,8)\cdot 10^{-3}$	0,06	0,7

L'évolution de la vitesse V_1 en fonction du pourcentage de micropores dans la matrice est présentée sur la **Figure 60**. Nous observons une décroissance exponentielle de la vitesse V_1 de relargage du naphthalène lorsque le pourcentage de microporosité de la matrice augmente. Cette diminution est beaucoup plus grande pour le naphthalène que pour le toluène du fait de leur différence de taille.

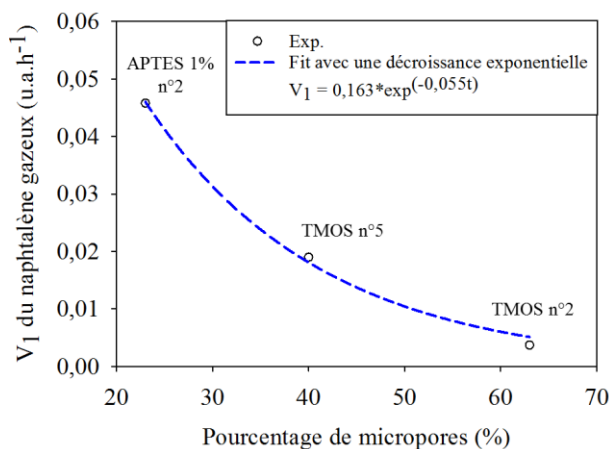


Figure 60 : Évolution de la vitesse de relargage V_1 du naphthalène gazeux en fonction du pourcentage de micropores présent dans la matrice sol-gel. Dopage 2h sous pression de vapeur saturante en naphthalène – relargage direct en mode statique.

D.2. Vitesses de relargage en mode dynamique

Nous présentons dans cette section les résultats obtenus pour le relargage en mode dynamique des matrices dopées pendant 2h sous pression de vapeur saturante en toluène. Les matrices TMOS n°4 et n°5 ont été dopées à température ambiante sous sorbonne et une fois le dopage terminé, elles sont placées sous cellule FLEC pour la mesure de la concentration en toluène.

La **Figure 61** présente les cinétiques de relargage direct en mode dynamique des matrices TMOS n°4 et n°5, avec pour chaque matrice deux mesures de répétabilité. Les relargages sont effectués sur une même durée.

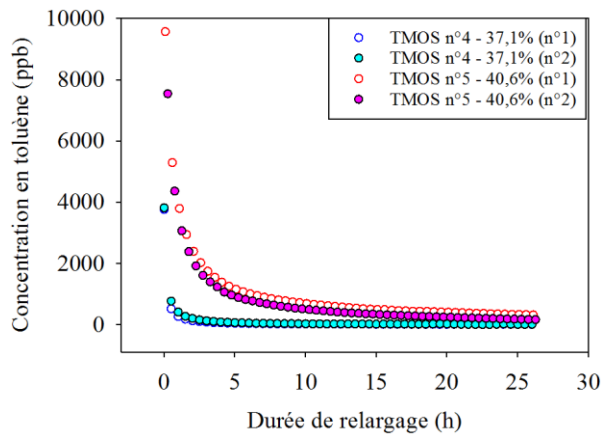


Figure 61 : Cinétiques de relargage du toluène relargué par différentes matrices TMOS n°4 et n°5. Dopage 2h sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage direct en mode dynamique.

Si nous comparons les couples de matrices entre elles, nous pouvons constater que les deux matrices TMOS n°4 ont des profils de relargage similaires avec une concentration initiale proche de 4000 ppb. De même, les deux matrices TMOS n°5 ont également des profils de relargage semblables avec en revanche des concentrations de départ ~ 3 fois plus élevées.

Les vitesses de relargage du toluène en mode dynamique, relargué par les matrices TMOS n°4 et n°5 sont sur la **Figure 62**. Les vitesses ont deux composantes comme ce qui a été observé dans le cas d'un relargage en mode statique : une première vitesse V_1' très rapide puis une seconde vitesse V_2' plus lente. Les vitesses peuvent être modélisées avec une courbe de double exponentielle décroissante du type : $C_t(\text{toluène}) = a \times \exp(-bt) + c \times \exp(-dt)$ avec $V_1' = a*b$ et $V_2' = c*d$. Les paramètres a et c sont les poids correspondant à chaque exponentielle et b et d sont les constantes de vitesses de décroissance de la concentration en toluène.

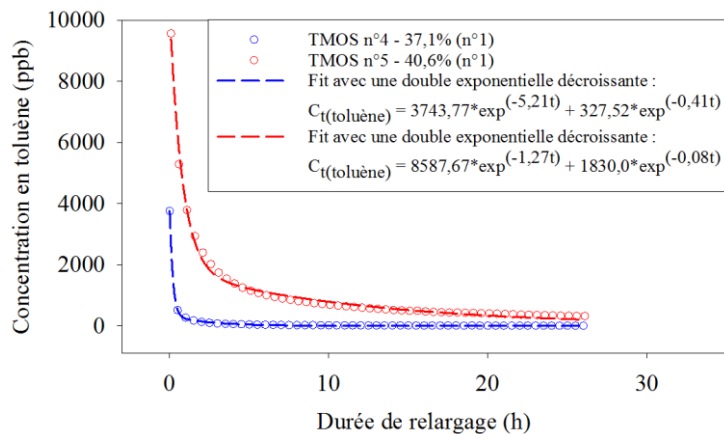


Figure 62 : Cinétiques de relargage du toluène relargué pour les matrices TMOS n°4 et n°5. Dopage 2h sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage direct en mode dynamique.

Le **Tableau 62** regroupe les vitesses de relargage direct et les coefficients de diffusion du toluène en mode dynamique pour un dopage 2h sous pression de vapeur saturante en toluène.

Tableau 62 : Bilan des vitesses de relargage des matrices TMOS n°4 et n°5. Dopage 2h sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage direct en mode dynamique.

Matrice	% de micropores	Paramètre a	V_1' (ppb.h ⁻¹)	D_1' (m ² .s ⁻¹)	Paramètre c	V_2' (ppb.h ⁻¹)	D_2' (m ² .s ⁻¹)
TMOS n°4	37,1	3743,77	$(1,95 \pm 0,05).10^4$	$(2,3 \pm 0,1).10^{-9}$	327,52	135 ± 16	$(1,9 \pm 0,1).10^{-10}$
		3585,63	$(1,55 \pm 0,06).10^4$	$(1,9 \pm 0,1).10^{-9}$	476,77	188 ± 24	$(1,8 \pm 0,1).10^{-10}$
TMOS n°5	40,6	8587,67	$(1,09 \pm 0,06).10^4$	$(5,7 \pm 0,2).10^{-10}$	1830,0	155 ± 17	$(3,8 \pm 0,2).10^{-11}$
		8169,58	$(1,02 \pm 0,05).10^4$	$(5,6 \pm 0,2).10^{-10}$	1610,21	170 ± 20	$(5,3 \pm 1,5).10^{-11}$

Les matrices TMOS n°4 et n°5 diffèrent par leur mode de séchage à 40°C respectivement sous atmosphère humide et sèche. Leurs propriétés de porosité sont très proches comme nous l'avons vu dans la section A.4.5.ii (**Tableau 37**) avec cependant une augmentation du volume poreux d'environ 12% lorsque nous passons du séchage sous flux humide au séchage sous flux d'air sec. Par ailleurs, la distribution des mésopores des matrices TMOS n°5 indique que le réseau mésoporeux est composé de mésopores dont les tailles sont légèrement plus grandes que pour les matrices TMOS n°4. Ces différences justifient le piégeage d'une plus grande quantité de toluène pour les matrices TMOS n°5.

Les études de relargage en mode statique ont été réalisées avec des matrices TMOS ne présentant pas les mêmes propriétés de porosité que les matrices de TMOS n°4 et n°5. Pour tenter d'établir une comparaison, nous avons choisi de les comparer aux matrices MeTMOS n°3 ayant les propriétés de porosité les plus proches de ces dernières. Pour ces matrices, un seul régime de diffusion ($D = 5,3.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) avait été déterminé pour des molécules de toluène. La comparaison des matrices MeTMOS n°3 avec les matrices TMOS n°4 et n°5 fait apparaître un autre mode de diffusion des molécules de toluène qui semble plus rapide sous un flux gazeux. Cette différence est imputable aux deux modes de relargage très différents. Nous pouvons schématiser les deux processus d'émission de la façon suivante (**Figure 63**).

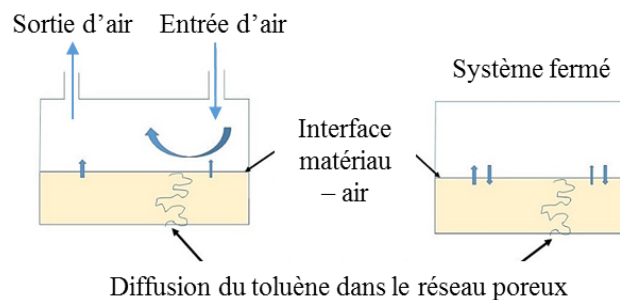


Figure 63 : Représentation schématique des modes de diffusion du toluène dans une enceinte fermée (à droite) et dans une enceinte balayée par un flux gazeux (à gauche).

Dans le cas de l'enceinte fermée, les molécules de toluène, situées dans les premières couches poreuses à l'interface matériau émissif-air, diffusent rapidement vers l'espace vide avec un coefficient de diffusion D_1 . Les couches vidées sont de nouveau remplies avec de nouvelles molécules de toluène situées plus en profondeur qui diffusent dans les pores avec un coefficient de diffusion D_2 plus faible que D_1 et qui rend compte de la tortuosité du réseau poreux. D_1 et D_2 sont dépendants l'un de l'autre et sont affectés par le taux de dopage de la matrice et le volume libre de l'enceinte. La diffusion du toluène vers le volume libre de l'enceinte fermé s'arrête lorsqu'un équilibre s'établit entre la concentration du toluène dans le matériau et celle dans le volume libre.

Dans le cas du relargage dans une enceinte balayée par un flux d'air, les molécules de toluène dans les premières couches poreuses à l'interface matériau émissif-air diffusent vers l'espace vide avec un coefficient de diffusion D_1' différent de D_1 . D_1' est plus grand que D_1 car les molécules d'air du flux porteur sont de petite taille et peuvent rentrer facilement dans les pores des matrices microporeuses et mésoporeuses. Ce flux rentrant fait ressortir les molécules de toluène adsorbées en surface ou piégées dans le volume poreux. Ce phénomène devrait être favorisé lorsque le flux gazeux est humide, les molécules d'eau venant interagir préférentiellement avec les surfaces hydrophiles des pores pour déloger les molécules de toluène hydrophobes. Ainsi, les molécules de toluène présentes dans les pores des premières couches du réseau poreux sont les premières à être entraînées par le flux gazeux vers la sortie. Une partie des molécules d'air et d'eau du flux gazeux continuent de migrer plus en profondeur dans le réseau poreux et contribuent à faire remonter les molécules de toluène piégées en profondeur vers la surface avec un coefficient de diffusion D_2' . Leur diffusion dans le réseau poreux peut être rapide ou ralentie selon le taux de pénétration de l'air humide dans le réseau poreux et le taux de dopage en toluène.

Ainsi, la diffusion des molécules de toluène sous un flux gazeux dans les matrices TMOS n°4 et n°5 devrait suivre deux régimes : un premier rapide correspondant à l'entraînement des molécules de toluène en surface par les molécules d'air et un plus lent correspondant à l'entraînement des molécules de toluène en profondeur par les molécules d'air. L'existence des deux vitesses de diffusion D_1 et D_2 avec une valeur de $D_1 \sim 10$ fois plus élevée que celle de D_2 semble confirmer cette première hypothèse. Selon nos considérations, un dopage important aurait pour effet de ralentir la diffusion des molécules d'air dans le réseau poreux et induire un ralentissement de l'entraînement des molécules de toluène vers la surface. Cette hypothèse est confortée par les valeurs obtenues pour D_1 et D_2 dans le cas des matrices TMOS n°5 plus fortement dopées que les matrices TMOS n°4. Celles-ci sont ~ 4 fois plus faibles que pour les matrices TMOS n°4.

Le tableau suivant (**Tableau 63**) donne les vitesses de relargage V_1 et V_2 converties en $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ afin de déterminer les classes d'émission relatives à l'étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement (**Tableau 6**) à l'aide du facteur de conversion du toluène ($1 \text{ ppb} = 3,83 \mu\text{g.m}^{-3}$) (**INRS, 2010**).

Tableau 63 : Vitesses des vitesses de relargage V_1' et V_2' données en ppb.h^{-1} puis en $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$. Dopage 2h sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage direct en mode dynamique.

Matrice	% de micropores	V_1'		Classe d'émission	V_2'		Classe d'émission
		ppb.h^{-1}	$\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$		ppb.h^{-1}	$\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	
TMOS n°4	37,1	$(1,95 \pm 0,05).10^4$	$7,47.10^4$	C	135 ± 16	517,05	B
		$(1,55 \pm 0,06).10^4$	$5,94.10^4$		188 ± 24	720,04	C
TMOS n°5	40,6	$(1,09 \pm 0,06).10^4$	$4,17.10^4$		155 ± 17	593,65	B
		$(1,02 \pm 0,05).10^4$	$3,91.10^4$		170 ± 20	651,10	C

Les résultats obtenus montrent clairement les difficultés pour l'obtention de concentration émise de façon reproductible par les matériaux émissifs. Les conditions normées pour les expériences sous cellule FLEC devraient contribuer dans une grande part avec le choix d'un flux gazeux fixe, des conditions de température et d'humidité bien contrôlées. Quant au matériau émissif, un travail important reste à faire pour contrôler le dopage en fonction des paramètres de porosité des matrices et en fonction des propriétés de l'adsorbat. Un autre point important pour une industrialisation potentielle que nous allons maintenant considérer est la conservation des matrices dopées en fonction de la durée de stockage.

La section suivante présente les résultats obtenus pour un relargage différé du toluène gazeux uniquement, toujours en mode statique et en mode dynamique. Pour ces essais, diverses matrices ont été dopées et stockées pendant plusieurs semaines à plusieurs mois à température ambiante ou à basse température.

E. Étude du relargage différé

E.1. Conservation des matériaux émissifs

La conservation des matrices dopées en toluène consiste à stocker les matrices dans des petits sachets en aluminium fermés hermétiquement à l'aide d'une pince chauffante une fois le dopage terminé. Les sachets en aluminium sont découpés à partir d'un grand sachet pourvu d'une seule ouverture et dimensionnés pour enfermer une matrice poreuse dopée dans un petit volume. Nous pouvons alors distinguer deux types de sachets : le type n°1 qui nécessitera deux fermetures manuelles hermétiques et le type n°2 qui n'en nécessitera qu'une seule (**Figure 64**).

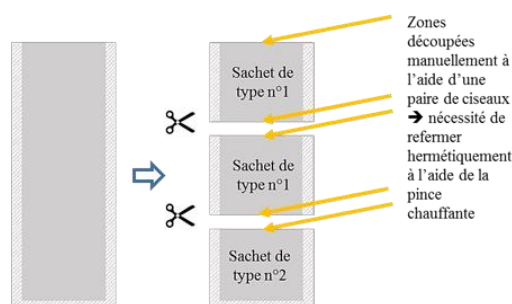


Figure 64 : Schéma explicatif de la préparation des sachets en aluminium pour la conservation des matériaux dopés.

Ces précisions sont données car le scellement par chauffage à haute température, comme nous allons le voir, ne permet pas l'obtention d'une parfaite étanchéité et a occasionné des fuites de toluène au cours du stockage.

Pour le relargage différé en mode statique, nous avons étudié des matrices TMOS n°5 (40,6% de micropores). Le dopage par pression de vapeur saturante a été effectué avec du toluène et pendant une durée de 2h. De plus, l'influence de deux paramètres, à savoir la durée de conservation et la température à laquelle les matrices ont été conservées, ont été étudiées.

Pour le relargage différé en mode dynamique, nous avons également étudié plusieurs matrices TMOS : les synthèses TMOS n°1 (83,6 % de micropores), TMOS n°4 (37,1% de micropores) et enfin TMOS n°5 (40,6% de micropores). Les durées de dopage en toluène sont variables allant de 2h à plusieurs semaines.

E.2. Vitesses de relargage en mode statique

Pour étudier l'influence de la durée de conservation des matrices dopées à température ambiante sur la vitesse de relargage, nous avons dopé trois matrices TMOS n°5 pendant 2h sous pression de vapeur saturante en toluène et les avons ensuite placées dans des sachets scellés individuels. Le relargage en mode statique du toluène a été suivi par spectrophotométrie après 29, 103 et 154 jours de stockage. L'évolution de l'absorbance du toluène gazeux relargué est montrée sur la *Figure 65*.

Une première observation est l'irrégularité de la valeur d'absorbance au plateau en fonction de la durée de stockage à température ambiante (*Figure 65* (a), (b) et (c)). La valeur de l'absorbance est très faible pour la matrice conservée à 103 jours alors qu'elle est approximativement la même à 29 et 154 jours. Ces résultats montrent que l'étanchéité des sachets est très variable. Cette diminution a été attribuée à une fuite lente du toluène due à une étanchéité imparfaite du scellement thermique des sachets en aluminium.

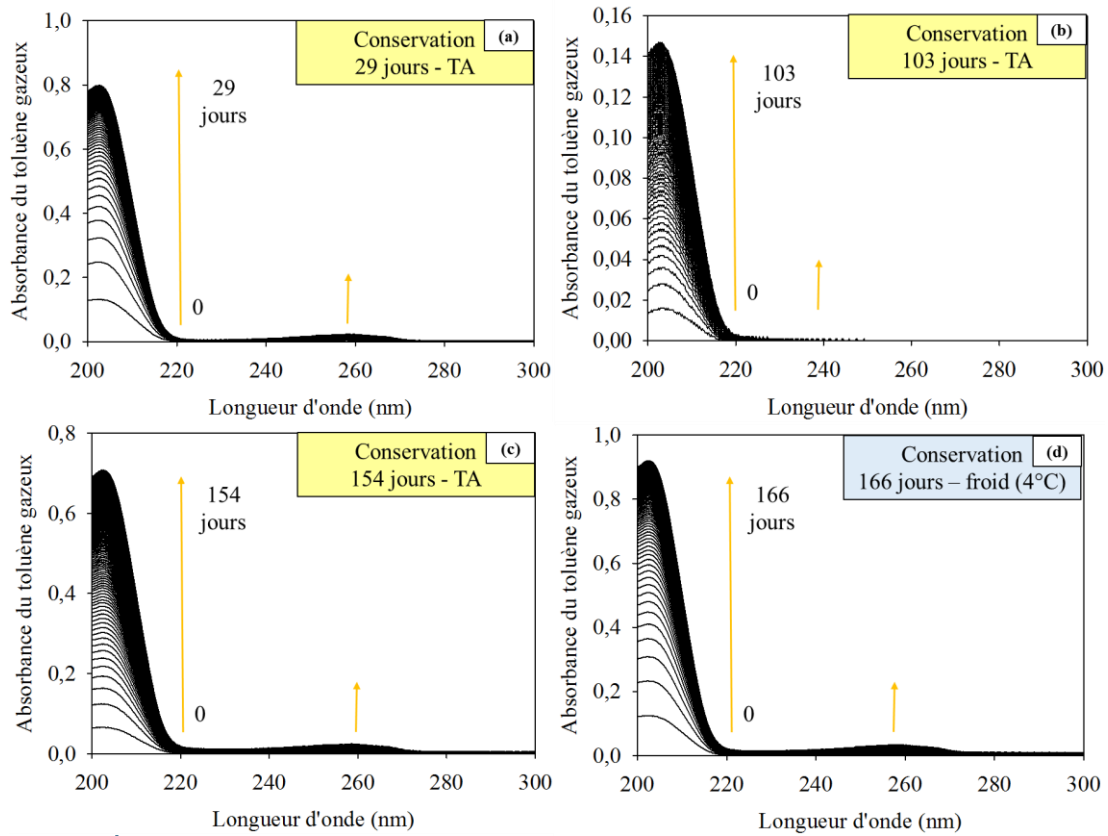


Figure 65 : Évolution de l’absorbance du toluène gazeux piégé dans une matrice TMOS n°5. Dopage 2h sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage différé en mode statique. Conservation 29 (a), 103 (b) et 154 jours (c) à température ambiante (TA) et 166 jours au froid à 4°C (d).

Un test a également été réalisé avec la conservation d’une matrice dopée dans un sachet placé dans le réfrigérateur à 4°C (**Figure 65** (d)). L’absorbance au plateau du toluène lors du relargage est du même ordre de grandeur que pour les sachets conservés pendant 29 et 104 jours à température ambiante. Cependant, ne disposant pas de donnée concernant un dopage à 2h avec un relargage direct pour le toluène, il ne nous a pas été possible de conclure s’il y avait une fuite pour les sachets conservés pendant 29, 154 et 166 jours, ni de l’importance de celle-ci. Les quantités de toluène présent dans les matrices étant faibles comparativement à un dopage de 25h, il était intéressant de déterminer les vitesses de relargage ainsi que les constantes de diffusion du toluène dans un réseau poreux peu encombré. En effet, pour les mesures de relargage direct juste après dopage, la répartition du toluène dans le réseau poreux pourrait être inhomogène avec une densité plus grande de molécules dans les couches externes du fait de la diffusion lente des molécules dans le réseau poreux.

En revanche, pendant une durée longue de stockage pendant laquelle les molécules de toluène ont pu diffuser en profondeur, une meilleure homogénéité de la répartition des molécules est attendue. Les cinétiques de relargage sont obtenues en se plaçant au maximum d’absorption à 203,8 nm. L’évolution de l’absorbance du toluène gazeux pour les différentes durées de conservation est présentée sur la **Figure 66**. L’équilibre entre la concentration du toluène dans la cellule et celle dans la matrice est atteint au bout d’environ 40 à 170h de

relargage selon les matrices.

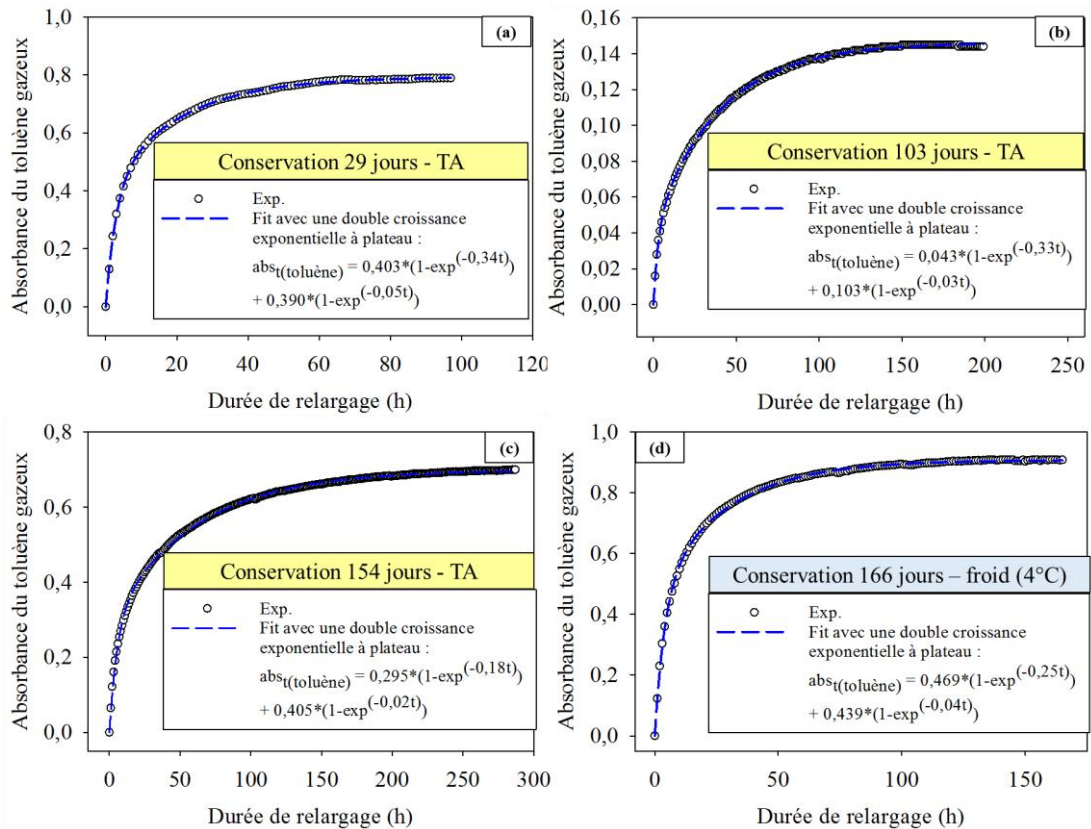


Figure 66 : Évolution de l'absorbance du toluène gazeux à 203,8 nm en fonction de la durée de relargage pour des matrices TMOS n°5. Dopage 2h sous pression de vapeur saturante en toluène. Conservation 29 (a), 103 (b) et 154 (c) jours à température ambiante et 166 jours à froid à 4°C (d).

Comme vu précédemment pour des matrices micro et mésoporeuses, la cinétique est modélisée avec une courbe à double croissance exponentielle à plateau. Les paramètres a et c , les vitesses de relargage V_1 et V_2 ainsi que les coefficients D_1 et D_2 ont été déterminés et sont regroupés dans le **Tableau 64**.

Tableau 64 : Bilan des vitesses de relargage V_1 et V_2 et coefficients de diffusion pour des matrices TMOS n°5. Étude de l'influence de la durée et de la température de conservation sur le relargage. Dopage 2h sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage différé en mode statique.

Température de stockage (°C)	Durée de conservation (jours)	Paramètre a	V_1 (ppb.h ⁻¹)	D_1 (m ² .s ⁻¹)	Paramètre c	V_2 (ppb.h ⁻¹)	D_2 (m ² .s ⁻¹)
TA	29	0,403	$(14,0 \pm 0,3).10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,02).10^{-10}$	0,390	$(1,92 \pm 0,04).10^{-2}$	$(2,2 \pm 0,1).10^{-11}$
	103	0,043	$(1,42 \pm 0,17).10^{-2}$	$(1,5 \pm 0,02).10^{-10}$	0,103	$(2,6 \pm 0,2).10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,1).10^{-11}$
	154	0,295	$(5,26 \pm 0,1).10^{-2}$	$(8,0 \pm 0,1).10^{-11}$	0,405	$(6,7 \pm 0,1).10^{-3}$	$(7,4 \pm 0,1).10^{-12}$
À froid (4°C)	166	0,469	$(11,6 \pm 0,3).10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,2).10^{-10}$	0,439	$(1,5 \pm 0,3).10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,2).10^{-11}$

Ces données montrent que, malgré un dopage plus faible de 2h sous pression saturante de toluène, nous observons toujours les deux régimes de diffusion avec des valeurs moyennes de D_1 et D_2 respectivement égales à $(1,3 \pm 0,5).10^{-10}$ et $(1,4 \pm 0,7).10^{-11}$ m².s⁻¹. Ces valeurs

sont ~ 2 à 3 fois plus faibles que celles déterminées pour un relargage direct après un dopage de 25h : $D_1 = (2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ et $D_2 = (4,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (**Tableau 56**).

Pour les matrices peu dopées, il est à noter que les contributions des régimes de diffusion rapide (D_1) et lente (D_2) sont approximativement de même poids avec des rapports de $\frac{a}{c}$ variant entre 0,73 et 1,07. Comparativement à ces valeurs de $\frac{a}{c}$, celles trouvées pour les dopages à 25h varient entre 3,4 et 1,8. Cette différence serait en faveur de l'hypothèse de l'existence d'une homogénéisation de la concentration de l'adsorbat dans la matrice lors d'un stockage de longue durée. Les valeurs plus faibles de vitesses de relargage peuvent également être expliquées en termes de vitesse d'atteinte d'un équilibre entre la concentration de toluène dans la matrice et dans la cellule, celle-ci étant plus faible lorsque la concentration du toluène dans la matrice est faible.

E.3. Vitesses de relargage en mode dynamique

Différents relargages différés en mode dynamique ont été réalisés dans cette section et sont reportés dans le **Tableau 65**. Les matrices TMOS n°4 et n°5 ont été dopées pendant 2h puis mises sous sachets. Quant aux matrices TMOS n°1, fortement microporeuses, nous avons choisi de les doper durant une à trois semaines.

Tableau 65 : Bilan des relargages différés en mode dynamique. Les matrices testées sont les TMOS n°1, n°4 et n°5.

Relargage différé – mode dynamique	
Dopage 2h	Dopage 1, 2 et 3 semaines
<ul style="list-style-type: none"> ▪ 37,1 % TMOS n°4 ▪ 40,6 % TMOS n°5 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 83,6 % TMOS n°1

La **Figure 67** présente les cinétiques de relargage des matrices TMOS dopées. Le dopage a été effectué au CEA-Saclay et les matrices dopées ont ensuite été envoyées, sous sachets scellés, à l'IMT Lille Douai.

Les relargages ont été effectués au bout de différentes durées de conservation dans les sachets en aluminium à température ambiante. Similairement aux résultats de relargage des matrices dopées pendant 25h, la variation de concentration du toluène sous flux gazeux suit une courbe de double exponentielle décroissante. Nous remarquons que la concentration du toluène à $t = 0$ varie énormément selon les matrices : d'intensité à peu près égale pour des conservations de 60 et 108 jours, elle chute brutalement au bout de 168 jours pour les matrices TMOS n°4. Par ailleurs, pour les mesures de relargage sous flux gazeux, nous disposons de résultats de relargage des matrices dopées pendant 2h et ayant subi un relargage direct sous flux gazeux. Cette connaissance nous permet de confirmer le manque d'étanchéité des sachets en aluminium, la concentration de toluène à $t = 0$ étant égale à ~ 10000 et ~ 4000 ppb pour les

matrices TMOS n°4 et n°5. Celle-ci varie entre 100 et 20 ppb pour les matrices TMOS n°4 pour une conservation de 60 à 168 jours.

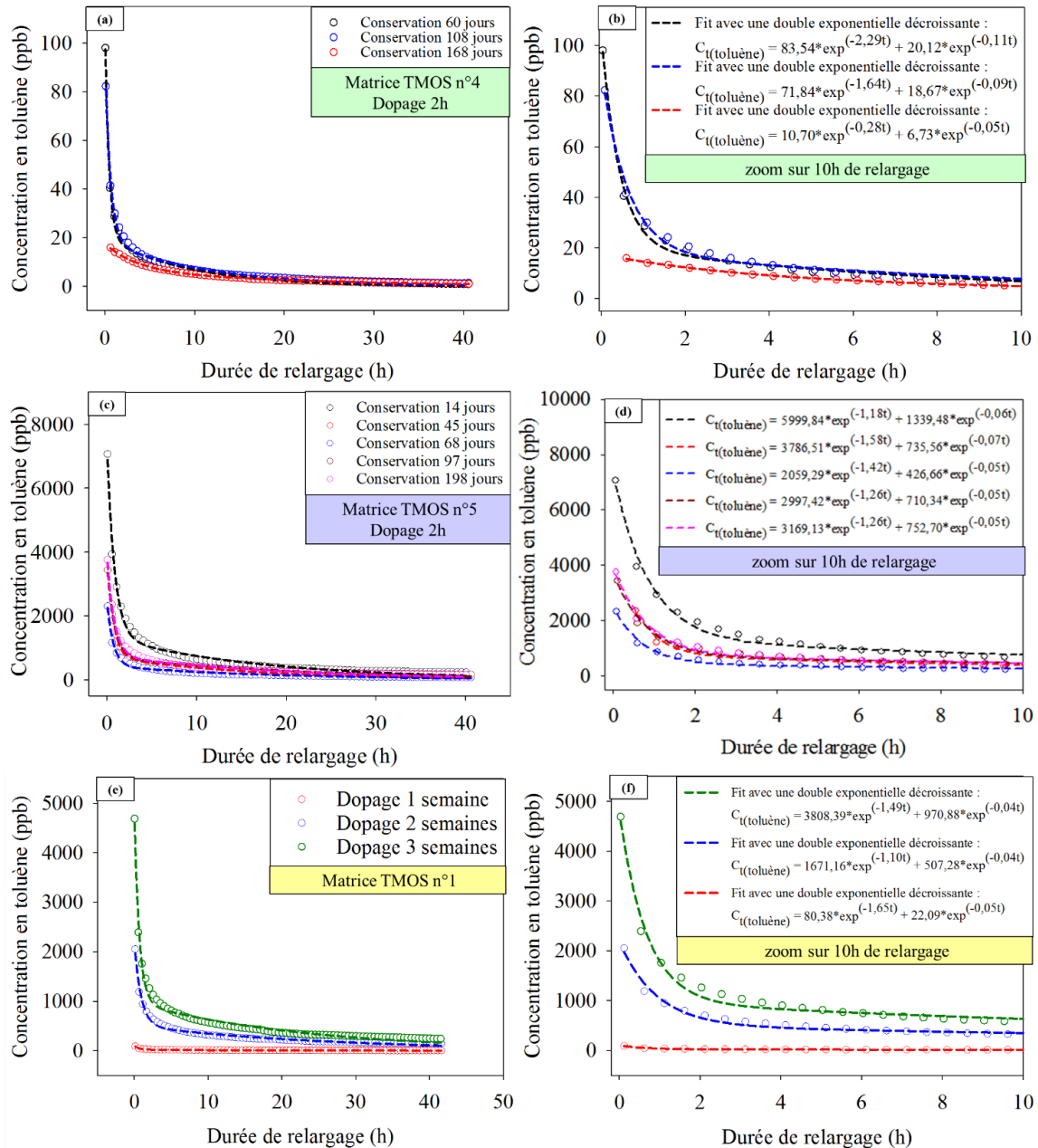


Figure 67 : Cinétiques de relargage du toluène relargué par les matrices TMOS n°4 ((a) et (b)) et TMOS n°5 ((c) et (d)) dopées pendant 2h et TMOS n°1 dopées pendant 1 à 3 semaines ((e) et (f)). Dopage sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage différé en mode dynamique.

Ce phénomène a été observé pour toutes les matrices étudiées : TMOS n°4 et TMOS n°5 dopées pendant 2h et TMOS n°1 avec un dopage pendant 1 à 3 semaines. Les résultats sont regroupés dans la **Figure 67** et le **Tableau 66**.

Tableau 66 : Bilan des vitesses de relargage V_1' et V_2' et coefficients de diffusion pour les matrices TMOS n°1. Dopage pendant différentes durées sous pression de vapeur saturante en toluène – relargage différé en mode dynamique.

Durée de dopage (semaines)	Durée de conservation (jours)	Paramètre a	V_1' (ppb.h ⁻¹)	D_1' (m ² .s ⁻¹)	Paramètre c	V_2' (ppb.h ⁻¹)	D_2' (m ² .s ⁻¹)
1	329	80,38	133 ± 8	(7,5 ± 0,2).10 ⁻¹⁰	970,88	1,2 ± 0,1	(2,4 ± 0,1).10 ⁻¹¹
2	300	1671,16	1832 ± 136	(4,9 ± 0,2).10 ⁻¹⁰	507,28	19,2 ± 1,4	(1,7 ± 0,1).10 ⁻¹¹
3	288	3808,39	5670 ± 360	(6,7 ± 0,4).10 ⁻¹⁰	22,09	41,7 ± 3,1	(1,9 ± 0,1).10 ⁻¹¹

Pour ces matrices « peu dopées » du fait des fuites, il était intéressant de comparer les coefficients de diffusion avec ceux obtenus pour les matrices dopées pendant 2h pour lesquelles un relargage direct avait été effectué sous FLEC. Pour des durées de dopage entre 1 à 2 semaines suivies d'un stockage de longue durée de 288 à 329 jours, nous trouvons pour les coefficients de diffusion les valeurs suivantes :

- $D_1 = (6,4 \pm 1,5).10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$;
- $D_2 = (2,0 \pm 0,4).10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Ces valeurs sont à comparer avec :

- $D_1 = (2,1 \pm 0,2).10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_2 = (1,9 \pm 0,1).10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour des matrices TMOS n°4 (37,6% de micropores) ;
- $D_1 = (5,7 \pm 0,1).10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_2 = (4,6 \pm 0,8).10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour des matrices TMOS n°5 (40% de micropores).

Même si les matériaux n'ont pas la même microporosité, nous constatons que lors d'un relargage direct après dopage de 2h, les rapports $\frac{D_1}{D_2}$ sont du même ordre de grandeur et égal à ~ 11 alors que ce facteur est de ~ 32 lorsque les matrices ont des dopages « plus faibles » dus aux fuites. Cette différence peut aussi être expliquée en termes d'homogénéisation de la concentration de toluène dans la matrice lors d'une longue durée de conservation, en comparaison avec des couches remplies de façon inhomogène après 2h de dopage. Dans ce dernier cas, les couches de surface sont beaucoup plus remplies que les couches en profondeur dans la matrice. Cette hypothèse est de nouveau confortée avec les valeurs du rapport $\frac{a}{c}$. Celles-ci varient entre 5 et 11 pour les matrices TMOS n°4 et TMOS n°5 fortement dopées comparativement à $3,3 \pm 0,3$ pour les matrices « peu dopées » à savoir les matrices TMOS n°1.

E.4. Influence du débit d'air humide et du pourcentage d'humidité sur le relargage

Nous avons dans un premier temps étudié l'influence éventuelle des débits d'air de balayage sous la FLEC ainsi que le ratio $\frac{\text{air humide}}{\text{air sec}}$. Une carte de contrôle des valeurs du débit d'air humide, d'air sec et du débit total envoyé sous la FLEC a été réalisée (**Figure 68**).

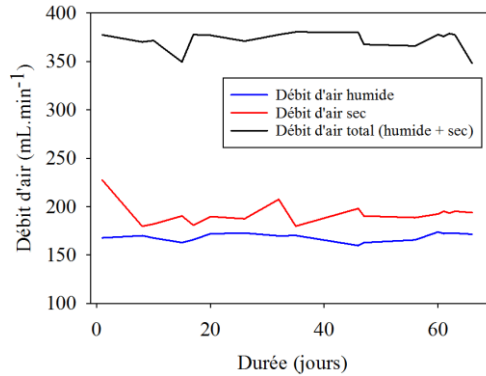


Figure 68 : Carte de contrôle des débits d'air de balayage sous la FLEC. Sont représentés le débit d'air humide (en bleu), le débit d'air sec (en rouge) et le débit d'air total (humide + sec, en noir). Le débit d'air est en mL.min⁻¹.

Les variations très légères des débits nous confortent dans la fiabilité des mesures effectuées avec les débits moyennés suivants : débit d'air humide = $168,9 \pm 3,5$ mL.min⁻¹ ; débit d'air sec = $192,5 \pm 7,5$ mL.min⁻¹ et débit d'air total = $372,1 \pm 7,1$ mL.min⁻¹.

La **Figure 69** présente l'influence du changement d'humidité sur le relargage différé en mode dynamique.

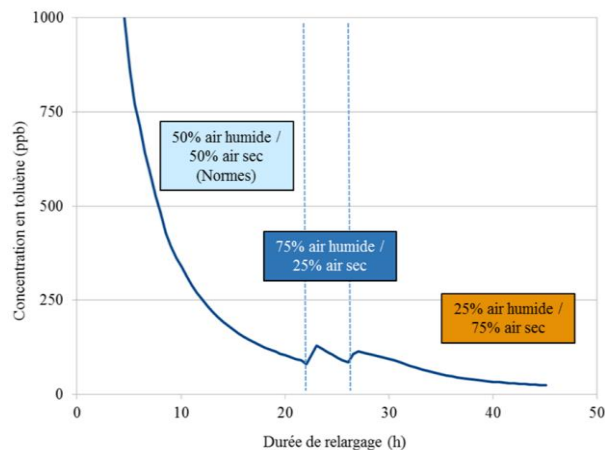


Figure 69 : Influence du pourcentage d'air humide sur le relargage du toluène en mode dynamique.

Jusqu'à 20h de relargage, nous avons une humidité proche de $50 \pm 5\%$ comme exigé dans la norme. Nous avons modifié les pourcentages en envoyant un débit d'air humide à 75% HR pendant quelques heures. Nous pouvons alors constater une légère augmentation de la concentration en toluène passant de 90,0 à 120,0 ppb. Vers 27h de relargage, un nouveau

changement est testé : cette fois-ci, le débit d'air humide est fortement abaissé à 25% et le débit d'air sec est mis à 75%. De nouveau, une légère augmentation de la concentration en toluène est observable passant de 85,5 à 113,5 ppb. L'humidité n'a qu'une légère influence sur le relargage du toluène gazeux en mode dynamique.

E.5. Tests d'étanchéité

Après avoir constaté les fuites de toluène lors des stockages de longues durées des matrices dopées, nous avons voulu quantifier l'amplitude des fuites. Plusieurs tests d'étanchéité des sachets ont été réalisés au CEA-Saclay en utilisant le dispositif optique.

Dans un premier temps, nous avons testé l'étanchéité d'un sachet contenant quelques μL de toluène liquide. Le sachet a été scellé hermétiquement avec la pince chauffante sur un côté (sachet de type n°2, *Figure 64*) puis installé dans le dispositif optique. Un second test a été effectué dans les mêmes conditions mais en remplaçant le toluène directement par un monolithe TMOS n°5 qui a été dopé 2h sous pression de vapeur saturante en toluène puis aussitôt mis en sachet. La *Figure 70* présente l'exemple des spectres d'absorption du toluène piégé dans un sachet scellé. Nous pouvons ainsi remarquer que les sachets ne sont pas suffisamment étanches et qu'il existe ainsi une micro-fuite responsable de perte de toluène.

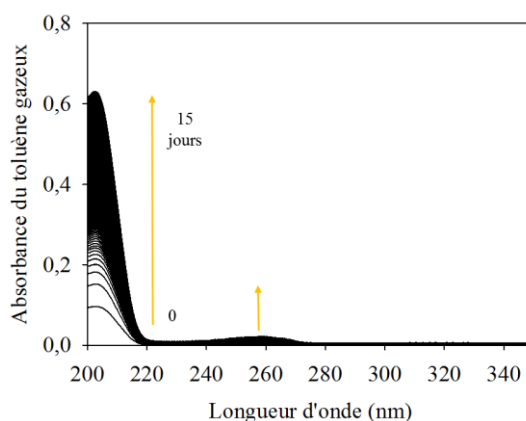


Figure 70 : Évolution de l'absorbance du toluène gazeux piégé dans un sachet scellé – Relargage différé en mode statique.

La *Figure 71* décrit les différentes cinétiques de relargage des sachets scellés contenant toluène liquide et une matrice dopée en toluène pendant 2h sous pression de vapeur saturante. Lorsqu'il s'agit de toluène pur, le sachet semble relarguer le toluène selon une courbe de double croissance exponentielle avec deux vitesses de relargage V_1 et V_2 tandis qu'il n'y a qu'une seule vitesse de relargage V_1 lorsque le sachet contient une matrice dopée. Comme observé sur les cinétiques de relargage, le sachet scellé contenant du toluène pur relargue plus vite le toluène que lorsqu'il s'agit d'une matrice TMOS n°5 dopée. Ces essais démontrent bien que les sachets en aluminium scellés présentent une ou des micro-fuites et sont responsables de cette diminution des concentrations en toluène.

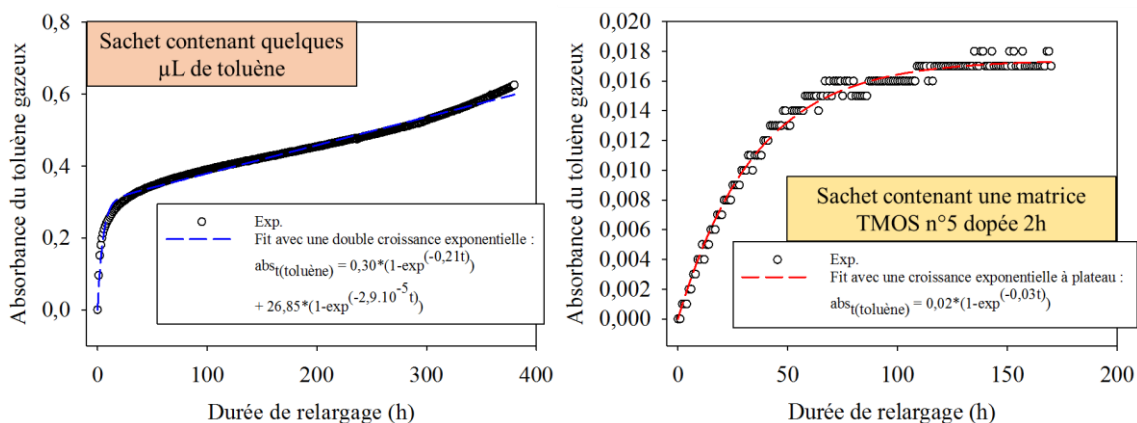


Figure 71 : Cinétiques de relargage du toluène relargué par un sachet scellé contenant du toluène (à gauche) et un sachet scellé contenant une matrice TMOS n°5 dopée 2h sous pression de vapeur saturante en toluène (à droite) – relargage direct en mode statique.

Nous avons testé un autre type de contenant pour la conservation des matrices dopées. Il s'agit d'une petite fiole en verre munie d'un bouchon en plastique et pourvu de joint étanche. Nous l'avons rempli avec 1 mL de toluène liquide pur et l'avons placé dans le dispositif optique. Le relargage a été étudié sur 23 jours pour s'assurer du caractère éventuellement étanche de la fiole. La **Figure 72** démontre le caractère non étanche de cette fiole puisque celle-ci émet, certes de manière très lente, du toluène gazeux. La cinétique de relargage semble obéir à une loi de croissance exponentielle à plateau avec une vitesse V_1 égale à $0,013 \text{ u.a.h}^{-1}$ soit $6,4 \text{ ppm.h}^{-1}$.

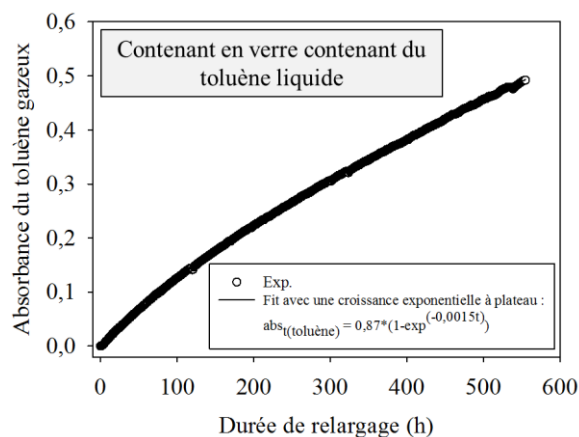


Figure 72 : Cinétique de relargage du toluène relargué par une fiole en verre contenant 1 mL de toluène liquide. La fiole est fermée par un bouchon – relargage direct en mode statique.

Bilan et conclusions

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus concernant la synthèse, la caractérisation, le dopage et l'étude du relargage en polluants d'intérêt des matériaux massifs monolithiques émissifs sol-gel.

Dans un premier temps, nous avons élaboré des matériaux monolithiques parallélépipédiques. Nous avons montré qu'en modifiant la nature du précurseur de silice, le

type de moule, la température de séchage ou encore les conditions de séchage (flux d'argon humide ou sec), il est possible d'obtenir des matériaux présentant des caractéristiques morphologiques (aspect, propriétés optiques) et de porosité (surfaces spécifiques, volume poreux, pourcentage de micropores, distributions de tailles de pores, etc.) très variables. Les synthèses réalisées avec le TMOS et les mélanges de précurseurs TMOS/MeTMOS et TMOS/PhTMOS conduisent à la formation de matrices micro-mésoporeuses avec une forte proportion de micropores. En revanche, dans le cas des synthèses en milieu basique, nous obtenons majoritairement des matrices mésoporeuses. Nous avons pu produire des matrices avec des gammes de distributions étroites de tailles de pores couvrant le domaine de tailles de 8 à 120 Å.

L'augmentation de la température de séchage conduit à des matrices davantage mésoporeuses avec des volumes poreux plus élevés. L'évaporation des solvants est également favorisée ce qui permet de réduire la durée de synthèse des monolithes à une à deux semaines. En revanche, lorsque la température augmente, les matrices sont plus fragilisées lors du séchage induisant des taux de validité plus faibles qu'à température ambiante. Nous avons par ailleurs démontré que l'eau joue un rôle essentiel durant le processus de séchage. L'apport d'humidité conduit à une évaporation des solvants ainsi qu'un vidage des pores plus lents d'où des durées totales de séchage plus longues. Un séchage sous flux d'argon humide conduit à un décalage des distributions de tailles de pores vers les mésopores et ce quelle que soit la température.

Les xérogels sous forme de disques que nous trouvons dans la littérature sont généralement de petite taille, de quelques cm de diamètre. Nous avons tenté de synthétiser des disques de grande taille et de faible épaisseur pour l'obtention d'une grande surface émissive. Les disques dont l'aspect est le plus satisfaisant (aucune fissure) sont obtenus pour un séchage de près de 3 mois dans un moule en verre avec un facteur de rétrécissement relativement faible. D'un point de vue industriel, cette durée de séchage est trop longue. Les résultats démontrent également des difficultés d'obtention de disques de grande taille.

Pour les études de dopage-relargage, nous avons donc utilisé les matériaux monolithiques parallélépipédiques dont les tailles de pores peuvent être modulées. Les tests de dopage et de relargage ont été réalisés avec deux composés, le toluène et le naphthalène se différenciant par leur taille. Différentes méthodes de dopage par voie gazeuse ont été étudiées. Le dopage dynamique sous un flux de mélange gazeux de toluène et N₂ permet un dopage des matrices sol-gel avec un suivi de la concentration piégée mais les durées de dopage sont relativement longues. En raison du caractère très énergivore de cette méthode, nous avons choisi de privilégier un dopage statique par pression de vapeur saturante. Cette technique de dopage présente l'intérêt d'être facile d'utilisation, rapide et permet un dopage de plusieurs matrices sol-gel à la fois. Un autre intérêt majeur réside dans l'obtention de matrices qui ne se fragilisent pas lors du dopage comme cela a pu être observé dans le cas d'un dopage dynamique.

Plusieurs méthodes de relargage des polluants cibles ont été étudiées pour déterminer les vitesses de relargage ainsi que les taux d'émission. Le relargage en mode statique a été étudié au CEA-Saclay et nous a permis de suivre l'absorbance du polluant gazeux relargué par la matrice sol-gel au cours du temps. À l'IMT Lille Douai, le relargage est effectué de manière dynamique avec l'utilisation de méthodes de mesure normées telle la cellule FLEC. Pour chaque mode de relargage, nous avons étudié l'influence d'une conservation des matrices dopées au cours du temps. Ainsi, la détermination des cinétiques de relargage immédiatement après dopage concerne un mode de relargage direct tandis que celle suivie d'une conservation des matrices constitue un relargage différé.

Quel que soit le mode de relargage, direct ou différé, statique ou dynamique, nous avons montré l'existence de différents régimes de diffusion et avons déterminé les coefficients de diffusion en appliquant la 2^{ème} loi de Fick. Lorsqu'il s'agit de matrices mésoporeuses, un seul régime de diffusion est observé avec des coefficients de diffusion élevés. Dans le cas de matrices avec des tailles de pores plus petites, deux régimes de diffusion sont observés : un premier rapide attribué à la diffusion des molécules de polluant dans les couches les plus externes du réseau poreux et un plus lent correspondant à la diffusion des molécules de polluant dans les couches en profondeur du réseau poreux.

En relargage direct, en mode statique, les tests de dopage 25h et 2h sous pression de vapeur saturante respectivement en toluène et en naphthalène ont permis de démontrer une décroissance exponentielle des cinétiques de relargage en fonction du pourcentage de micropores des matrices sol-gel. Nous avons également montré que la taille des molécules de polluants influence les cinétiques de relargage. Pour le naphthalène, ~ 2 fois plus grand que le toluène, la valeur du coefficient de diffusion du naphthalène est ~ 3 fois plus faible que celle du toluène pour une même matrice.

En relargage direct, en mode dynamique, les tests de dopage 2h sous pression de vapeur saturante en toluène pour des matrices majoritairement microporeuses conduisent à des vitesses de relargage plus élevées qu'en mode statique. Les coefficients de diffusion déterminés selon les matrices sont plus élevés en mode dynamique qu'en mode statique. Dans le cas du mode dynamique, la diffusion va dépendre du taux de pénétration du flux d'air humide dans le réseau poreux. Nous avons montré que cet apport d'air humide accélère à la fois le relargage des molécules présentes dans les pores de surface mais aussi celles situées dans les couches poreuses plus profondes.

Plusieurs études ont concerné la conservation des matrices sol-gel, qu'elles soient vierges ou dopées. La présence d'eau résiduelle en fin de séchage est responsable de l'évolution des distributions de tailles de pores lorsque les matrices vierges sont conservées en sachets scellés pendant de longues durées. Pour les matériaux dopés, ces fuites induisent une baisse de la concentration de toluène piégé dans les matrices et par conséquent affecte les vitesses de relargage.

Les coefficients de diffusion, déterminés à partir des vitesses de relargage pour un dopage de 2h sous pression de vapeur saturante en toluène avec une conservation allant de 29 à 154 jours, ont donné des valeurs 2 à 3 fois plus faibles que celles déterminées pour un dopage de 2h en relargage direct. Pour des dopages « plus faibles » dus aux fuites, les rapports $\frac{D_1}{D_2}$ ainsi que les rapports $\frac{a}{c}$ sont plus élevés que pour des relargages directs après un dopage de 2h. Ces écarts témoignent d'une éventuelle homogénéisation de la concentration en toluène dans le réseau poreux lorsque la durée de conservation est longue.

Chapitre III. Élaboration des matériaux textiles avec dépôt sol-gel

Ce troisième chapitre décrit la seconde forme de matériaux émissifs synthétisés via le procédé sol-gel. Il s'agit de matériaux hybrides souples obtenus en déposant une ou plusieurs couches de sol-gel sur des supports textiles de nature diverse. Pour chaque textile étudié, deux techniques d'imprégnation du sol-gel ont été testées. Les textiles enduits ont ensuite été caractérisés et ont fait l'objet d'essais de dopage et de relargage avec le toluène.

A. Choix et présentation des supports textiles utilisés

Le choix des textiles repose sur des études antérieures réalisées au laboratoire en collaboration avec la société Europrotect (Projet HyPoTex, DGA-Rapid 2015-2018). La composition d'une étoffe désigne la (ou les) matière(s) utilisée(s) pour la fabrication de celle-ci. Les différentes matières étudiées sont le polyamide, la viscose, le verre, le coton, le carbone, le polyester et des mélanges d'aramide (polyamide-imide) et de viscose avec différentes proportions des deux constituants.

Les résultats de ces études avaient permis de conclure que les matières cellulosiques (viscose, coton) présentent une meilleure accroche du sol-gel par rapport aux autres matières. Par ailleurs, différents feutres de composition et d'épaisseur variables avaient montré des taux d'emport, à savoir un dépôt d'une masse surfacique importante de matériau sol-gel par rapport à celle de l'étoffe vierge, importants et supérieurs à celui du coton. Ces étoffes ont donc été choisies pour étudier l'effet du taux d'emport sur le dopage et le relargage de polluants organiques. Les textiles offrent également des surfaces planes facilement manipulables avec des matières diversifiables à l'infini (compositions mixtes, fonctionnalisation des fibres) qui pourraient permettre des interactions ciblées avec de nombreux polluants-cible.

A.1. Étoffe en coton

Le coton est principalement constitué de cellulose ($\pm 95\%$) à laquelle s'ajoutent des protéines, des cires, des sucres physiologiques et d'autres composants (**Gourlot, 2012**). La cellulose étant le principal constituant des fibres de coton, les propriétés chimiques du coton sont semblables à celles de la cellulose (**Dayan, 2015**). Outre son pouvoir isolant permettant de retenir l'air réchauffé au contact du corps et de tenir chaud, l'intérêt d'utiliser des fibres de coton réside dans son pouvoir absorbant. En effet, la fibre végétale de coton a la capacité de pouvoir absorber jusqu'à 8,5% de son poids en eau (**Michud, 2010**). De plus, le coton supporte bien la chaleur puisqu'il est peu sensible au feu (**Espaces Info Energie, 2011**). La multitude des liaisons hydrogènes au sein de la cellulose rend les fibres de coton très résistantes mécaniquement, non fusibles et très peu solubles (**Mazza, 2009**). Dans le présent travail, les étoffes proviennent de la société Europrotect et sont à base de 100% de coton.

A.2. Feutres

Les différents types de feutres utilisés pour synthétiser des textiles enduits avec du sol-gel sont des fibres synthétiques majoritairement constituées de polyamides spécifiques. Le premier feutre, appelé feutre (1) par la suite, est composé de fibres méta-aramides (le Nomex) de la société Duflot Industrie. Il s'agit de fibres thermostables dont la synthèse a été étudiée tout particulièrement pour résister au feu (**Duflot Industrie, 2001**). Elles sont obtenues par polycondensation d'une diamine (la métaphényldiamine) et d'un chlorure de diacide (chlorure de l'acide isophthalique) dans un solvant organique (**Weidmann, 2010 ; Pinzelli, 1995**). Le fait d'introduire des noyaux aromatiques dans la structure carbonée du polyamide confère à celui-ci une plus grande rigidité et une meilleure tenue à la chaleur. Sur la **Figure 73** est représentée la formule chimique du Nomex.

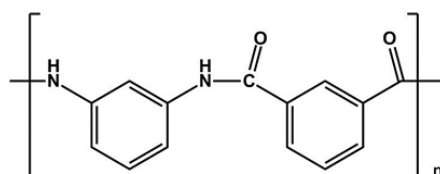


Figure 73 : Structure chimique du Nomex (feutre (1)).

Le feutre (2) est également un feutre à base de fibres aramides, composées à la fois de méta et de para-aramides. Les fibres à base de polyaramides tels les feutres (1) et (2) sont des matériaux légers conçus pour résister à la chaleur et présentant une bonne résistance aux solvants organiques et à l'abrasion (**Fibremax Ltd, 2002**). L'intérêt de leur utilisation réside notamment dans la résistance à la température (200°C à 300°C) ce qui est favorable pour un séchage rapide des fibres à haute température après dépôt sol-gel. Leur caractère hydrophobe avec la présence de cycles aromatiques pourrait en revanche défavoriser l'accrochage du sol-gel.

Le dernier type de feutre, le feutre (3), est un tissu synthétique polaire acrylique composé de modacrylique et de fibres de coton. Le modacrylique est obtenu en ajoutant du polychlorure de vinyle (PVC) à de l'acrylonitrile (**CTTN-IREN, 2014**). Les textiles à base de fibres acryliques sèchent vite ce qui peut favoriser les temps de séchage des textiles enduits mais peuvent en même temps présenter certains risques notamment lors de leur combustion : la combustion de matière acrylique libère du CO₂ et du HCN.

Le pouvoir absorbant de ces différents types de feutres est plus faible en comparaison du coton. Les fibres à base de polyamides ont un faible pouvoir absorbant et celui des fibres acryliques l'est encore plus (**Propriétés et utilisations des fibres naturelles, artificielles et synthétiques**). Le feutre (3) étant composé à la fois de modacrylique mais également de fibres de coton, nous pouvons espérer une meilleure imprégnation des formulations sol-gel liquides.

A.3. Fibres de verre

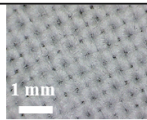

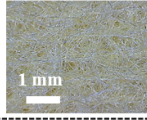
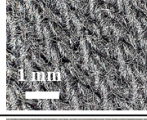
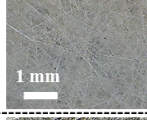
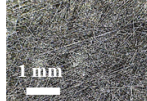
Fibres inorganiques d'origine minérale, les fibres de verre sont essentiellement composées de silice et d'alumine (Némoz, 2011). Constituées de filaments de verre, ces fibres sont souvent utilisées pour leurs qualités mécaniques et optiques. Elles sont résistantes aux chocs et inertes chimiquement. Le sol-gel étant également composé de silice, il serait possible de former des liaisons siloxanes avec les groupements silanols résiduels et d'obtenir un taux d'emport du sol-gel important avec les fibres de verre.

A.4. Mat de carbone

Le mat de carbone est constitué d'une multitude de fibres très fines à base d'atomes de carbone. Ces fibres sont relativement flexibles, ont une bonne tenue en température et sont inertes chimiquement (sauf à l'oxydation) (INRS, 2002). Leur principale utilisation réside dans le renfort de matériaux composites ce qui permet l'obtention de pièces plus légères avec de bonnes propriétés mécaniques. Leur très bonne tenue à hautes températures (2500°C) est un avantage pour le séchage des textiles enduits, même si les températures de séchage utilisées n'atteignent pas ces valeurs si élevées. Le dépôt sol-gel sur des nanotubes de carbone a déjà été étudié dans la littérature et semble indiquer que le mat de carbone pourrait être un bon candidat pour l'application recherchée (Gavalas *et al.*, 2001).

Le *Tableau 67* rassemble les caractéristiques des différents textiles utilisés comme support pour synthétiser des matériaux souples émissifs.

Tableau 67 : Quelques caractéristiques des fibres textiles choisies pour l'imprégnation de sol-gel.

Textile étudié	Type de fibre	Composition	Masse surfacique (g.m ⁻²)	Aspect de l'étoffe
Coton	Organique, naturelle, végétale	100% coton	180	
Feutre (1)	Organique, chimique, synthétique (méta-aramide)	93% Nomex, 5% Kevlar, 2% fibres antistatiques	150	
Feutre (2)		70% méta aramide, 30% para aramide	50	
Feutre (3)	Organique, chimique, synthétique (acrylique)	50% modacrylique, 32% coton, 16% polyester, 2% fibres antistatiques	200	
Fibres de verre	Inorganique	Majoritairement constituées de SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , CaO	100	
Mat de carbone		Fibres très fines (~ 5 à 10 µm de diamètre) composées d'atomes de carbone	30	

B. Synthèses et caractérisations des textiles enduits

Dans cette sous-partie, nous allons décrire le protocole de dépôt de matériaux sol-gel sur les textiles de nature diverse. La formulation sol-gel utilisée pour l'élaboration des textiles enduits est à base de TMOS et de PhTMOS. Ce choix repose sur les interactions π - π privilégiées entre groupements aromatiques présents dans les pores et le toluène. Les proportions molaires correspondent à celles utilisées précédemment dans le Chapitre II pour la synthèse des monolithes parallélépipédiques : TMOS/PhTMOS/MeOH/H₂O en proportions molaires 0,90/0,10/6/6. La formulation choisie permet également d'obtenir à la fois un réseau de micropores et de mésopores.

B.1. Préparation des textiles et du sol-gel

Plusieurs étapes sont nécessaires à la synthèse des matériaux textiles enduits de sol-gel : le prétraitement des étoffes, la préparation du sol-gel puis son dépôt et enfin le séchage des étoffes. Ces étapes, décrites sur la *Figure 74*, sont très importantes pour obtenir des fibres textiles bien recouvertes avec un dépôt homogène qui puissent être utilisées par la suite pour des tests de dopage et de relargage avec les polluants cibles.

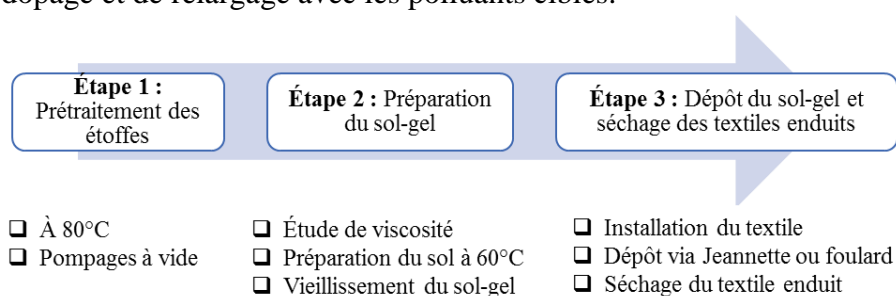


Figure 74 : Description des étapes de préparation pour la synthèse des textiles enduits.

B.1.1. Prétraitement des étoffes

Avant le dépôt d'une ou plusieurs couches de sol-gel sur une étoffe, il est important de s'assurer que les teneurs résiduelles en polluants chimiques tels que des solvants résiduels de la synthèse, des polluants organiques volatils adsorbés durant le stockage ou encore la poussière soient les plus faibles possibles.

Les matériaux textiles que nous avons utilisés se présentent sous la forme de grands formats conservés dans des sachets en matière plastique. Selon l'usage, ces étoffes sont ensuite découpées aux dimensions requises (format A4, carrés de 7*7 cm²).

Une étude préliminaire a concerné le dopage du feutre (1) par pression de vapeur saturante en toluène et pendant des durées différentes (3h, 4h et 15h). Il s'agissait de vérifier l'absorption du toluène par le feutre (1) seul et son potentiel relargage. L'échantillonnage a été réalisé en utilisant les cellules passives décrites dans le Chapitre I (*Figure 11*, PFS : Passive Flux Sampler) et avec une durée de prélèvement de 2h. Les masses adsorbées sur le tube pendant ces 2h ont ensuite été converties en taux d'émission en chambre à l'aide des

courbes d'étalonnage présentées également dans le chapitre I. Les cartouches sont analysées en TD-GC-FID au département SAGE (*Figure 75*).



Figure 75 : TD-GC-FID pour la quantification des COV et la détermination des taux d'émission (source IMT Lille Douai).

Les taux d'émission obtenus sont présentés dans le *Tableau 68*. Les écarts relatifs sur les taux d'émission mesurés proviennent de l'incertitude sur les coefficients d'étalonnage extraits des travaux de **Poulhet (2014)**. Ils sont de 34,8% pour le benzène, 14,2% pour le toluène, 24,7% pour le 1,3-diméthylbenzène.

Tableau 68 : Taux d'émission en différents COV émis par des feutres (1) dopés sous pression de vapeur saturante en toluène. Sur les chromatogrammes, l'axe des abscisses correspond au temps de rétention du polluant (min) et l'axe des ordonnées à l'intensité des pics chromatographique (détection FID) ; nd = non déterminé.

Durée de dopage (h)	Polluant mesuré	Temps de rétention (min)	Aire de pic (u.a)	Masse adsorbée sur le tube pendant la durée d'échantillonnage (2h) (ng)	Taux d'émission PFS ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Chromatogrammes
3h	Benzène	11,211	$7,41\cdot 10^7$	392,7	427	
	Toluène	15,480	$6,36\cdot 10^7$	389,0	721	
4h	Benzène	11,207	$8,11\cdot 10^7$	429,7	467	
	Toluène	15,477	$5,86\cdot 10^7$	359,0	665	
	1,3-Diméthylbenzène	19,705	$1,23\cdot 10^7$	104,6	77	
15h	Benzène	11,174	$9,73\cdot 10^6$	51,6	56	
	Toluène	15,447	$1,03\cdot 10^7$	63,0	117	
	Diéthyl phtalate	32,185	$1,33\cdot 10^8$	351,0	nd	

Les taux d'émission déterminés selon cette procédure apparaissent incohérents étant donné qu'ils ne semblent pas être corrélés avec la durée de dopage en toluène. De plus, nous notons la présence d'autres composés dans les émissions. Ainsi, quelle que soit la durée de dopage, le benzène est omniprésent dans les émissions des échantillons de feutres (1) dopés au toluène. Par ailleurs, nous remarquons la présence d'autres composés de façon aléatoire. C'est le cas par exemple du feutre (1) dopé 4h qui émet du 1,3-diméthylbenzène, du feutre (1) dopé 15h qui émet un phtalate et un composé non-identifié avec un temps de rétention chromatographique de 30,5 min. Ces premiers résultats démontrent l'existence d'émissions de co-polluants sans lien avec la phase de dopage au toluène mais probablement plutôt en lien

avec le vécu des supports textiles avant d'être dopés (conservation notamment).

Afin d'optimiser le dépôt de sol-gel et le gainage des fibres textiles et surtout pour s'affranchir des polluants et autres résidus potentiellement présents dans les textiles, une phase de prétraitement des étoffes a été développée. Des tests de prétraitement ont été effectués sur des feutres (1) provenant du même lot de tissu. Nous avons étudié l'influence de la durée de chauffage et du nombre de pompage sous vide sur les taux d'émission des polluants pouvant être émis par le feutre (1) dans trois cas différents. Les taux d'émission déterminés à l'aide du préleveur passif sont présentés dans le **Tableau 69**.

Tableau 69 : Étude de l'influence des conditions de prétraitement des feutres (1) vierges sur les taux d'émission en polluants ; *nd* = non déterminé. Les écarts relatifs sur les taux d'émission sont de 34,8% pour le benzène, 14,2% pour le toluène.

Conditions de prétraitement	Polluant mesuré	Temps de rétention (min)	Aire de pic (u.a)	Masse adsorbée sur le tube pendant la durée d'échantillonnage (1h) (ng)	Taux d'émission PFS ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
Feutre (1) vierge	Cyclopentane	8,052	$5,02\cdot 10^6$	<i>nd</i>	<i>nd</i>
	Benzène	11,230	$1,98\cdot 10^6$	10,0	23
	Toluène	15,492	$2,95\cdot 10^8$	1806,0	1612
Feutre (1) chauffé à 80°C et pompage à vide 24h	Toluène	15,477	$1,30\cdot 10^7$	79,4	294
	Éthylbenzène	19,447	$3,40\cdot 10^8$	2721,0	2077
	M-xylène et p-xylène	19,762	$1,91\cdot 10^8$	1625,2	1366
Feutre (1) chauffé à 80°C et pompage à vide 48h	Cyclopentane	8,060	$4,39\cdot 10^6$	<i>nd</i>	<i>nd</i>
	Toluène	15,447	$3,01\cdot 10^6$	18,5	68

Ces tests démontrent encore de la présence de nombreux co-polluants pouvant être émis par les feutres (1) tels du cyclopentane, du benzène, de l'éthylbenzène mais aussi des xylènes. Les taux d'émission obtenus, notamment dans le cas du toluène, montrent que le feutre vierge non traité émet une grande quantité de toluène et qu'un traitement thermique à 80°C et sous 48h de pompage sous vide (avec une remise de l'étuve en atmosphère propre après chaque pompage) conduit à une diminution des taux d'émission en toluène d'un facteur supérieur à 20 et à ce que les émissions des autres co-polluants soient non mesurables. Dans la suite des travaux, cette procédure de préparation des supports textiles vierges a été appliquée à l'ensemble des échantillons préparés.

B.1.2. Préparation du sol-gel

L'étape 2 consiste en la préparation du sol-gel pour imprégner les textiles. Une étude en amont de la variation de la viscosité en fonction du temps a été réalisée pour étudier le vieillissement ou maturation du sol. En effet, dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer la durée au bout de laquelle le sol se transforme en gel. Celle-ci doit être

suffisamment longue à la fois pour la maturation du sol mais aussi pour permettre l'imprégnation des étoffes. Pour la synthèse des matériaux textiles émissifs, nous avons utilisé les deux co-précurseurs organosilylés TMOS et PhTMOS. Pour l'étude préliminaire de la viscosité du sol, un volume de 5 mL de sol est préparé à température ambiante. La synthèse du sol correspond à celle décrite dans le Chapitre I (*Figure 37*). Elle a été réalisée à 60°C afin d'accélérer le vieillissement du sol et l'étape de maturation. Lors du séchage des textiles enduits, ces derniers sont mis à l'étuve chauffée à 120°C. Pour optimiser l'imprégnation du sol sur les étoffes et éviter son évaporation dans l'étuve, nous avons choisi d'attendre une heure avant l'enduction de l'étoffe. La quantité de sol à préparer est fonction de la taille des échantillons textiles à imprégner. Deux méthodes de dépôts ont été testées et sont détaillées ci-après.

B.1.3. Dépôt du sol-gel et séchage des textiles enduits

Deux méthodes d'enduction ont été utilisées pour déposer du matériau sol-gel sur des matières souples textiles : un premier dispositif de laboratoire avec dépôt manuel appelé la Jeannette et un second dispositif semi-industriel en utilisant un foulard de laboratoire. Les premiers dépôts sol-gel sur les fibres textiles ont été réalisés à la Jeannette. Le dispositif est présenté en *Figure 76* premièrement puis en *Figure 78*.

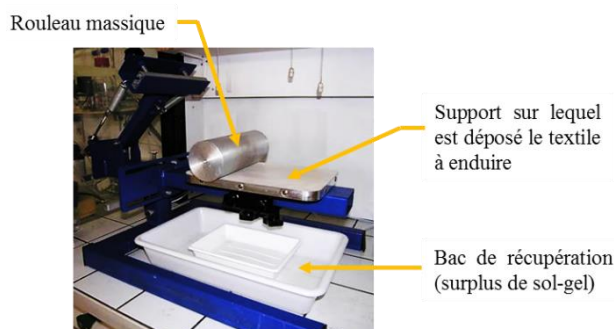


Figure 76 : La Jeannette, dispositif manuel de dépôt de sol-gel sur les textiles.

L'étoffe à traiter est tout d'abord pesée et le sera de nouveau après dépôt du sol et séchage pour la détermination de la masse surfacique déposée et du taux d'emport. Le textile est plongé dans un bac contenant le sol et est retourné plusieurs fois à l'aide d'une pince pour parfaire l'imprégnation. Il est ensuite sorti du bac d'imprégnation puis placé sur la tablette. À l'aide d'un rouleau massique, le surplus de sol est enlevé et récupéré dans un second bac prévu à cet effet.

La Jeannette est facile d'utilisation car cela ne nécessite pas d'installation importante. Cependant, elle présente un inconvénient majeur du fait que les dépôts manuels successifs sont difficilement reproductibles. En effet, la force appliquée sur le rouleau pour enlever le surplus de sol n'est pas toujours identique d'un dépôt à l'autre.

L'imprégnation de sol a été aussi réalisée avec la technique de foulardage. Le foulard de laboratoire est composé de deux rouleaux cylindriques « exprimeurs » qui tournent sous

l'action d'une pédale. À l'aide d'un système mécanique, les rouleaux sont pressés l'un contre l'autre formant un creux dans lequel le sol est versé. Le tissu est ensuite placé entre les deux rouleaux et le roulement de ces derniers entraîne le tissu qui est alors enduit et pressé : c'est l'exprimage. Cette étape dure quelques secondes. Le tissu enduit est récupéré sur le rouleau cylindrique (n°1). Le surplus de sol retombe dans le bac situé en dessous des rouleaux. La vitesse de roulement des rouleaux est fixée à $2 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ et la pression appliquée est de 5 bars. Le foulard de laboratoire est présenté sur la *Figure 77*.

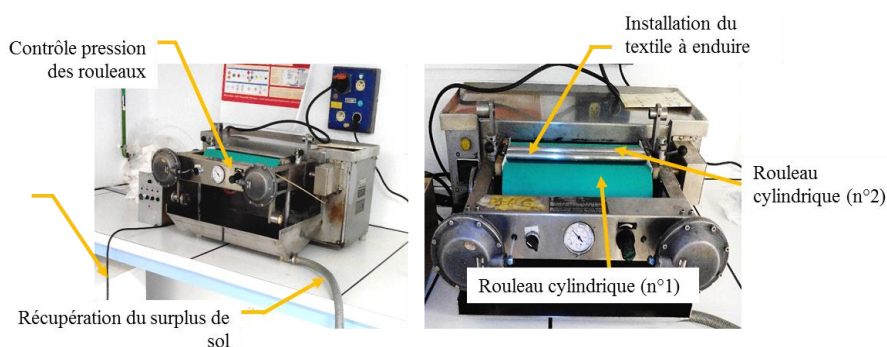


Figure 77 : Foulard de laboratoire pour le dépôt sol-gel sur les textiles.

Comparé à la Jeannette, cette technique de dépôt présente un avantage dans la mesure où en appliquant une même pression continue sur les deux rouleaux, le dépôt sol-gel devrait être plus homogène et plus reproductible. Ce même procédé est utilisé en industrie où quelques centaines de kms de tissu sont enduits en quelques heures à la vitesse de $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans ce cas, le tissu passe dans un bac d'imprégnation avant d'être exprimé au foulard (*Figure 78*). Après avoir déposé le sol sur le textile, ce dernier doit être séché. Quelle que soit la technique de dépôt employée, le textile enduit est placé sur une grille dans une étuve pendant 5 min à 120°C .

Le textile sec recouvert de matériau sol-gel est alors caractérisé (étude de la topographie des textiles enduits, détermination des masses surfaciques de sol-gel). Lorsque plusieurs dépôts sont réalisés successivement pour l'obtention d'une plus grande masse surfacique, l'étoffe est séchée entre deux étapes d'enduction, toujours durant 5 min à 120°C . La *Figure 78* permet de comparer les deux dispositifs utilisés et présente également le dispositif utilisé en industrie.

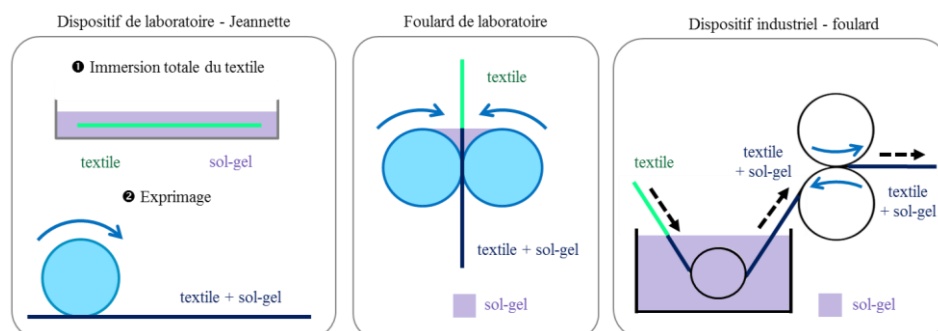


Figure 78 : Dispositifs d'imprégnation du sol-gel sur les textiles.

B.2. Dépôt d'une ou plusieurs couches de sol-gel

Les travaux ont porté sur l'étude de l'optimisation de l'imprégnation sol-gel sur les textiles. Ainsi, plusieurs manières de déposer le sol-gel ont été étudiées et nous avons également cherché à caractériser l'apport d'étapes successives de dépôt (une à trois couches de sol-gel). Les textiles testés sont le feutre (1), le feutre (2) et le coton. Les deux méthodes de dépôt ont également été comparées.

Pour l'utilisation des cellules d'échantillonnage par prélèvement passif (PFS), les dimensions choisies pour les textiles enduits sont $7*7 \text{ cm}^2$ ce qui permet à l'intégralité de la surface du tissu d'être placée sous la cellule PFS. Les essais de dépôt d'une ou plusieurs couches de sol-gel ont été réalisés à l'aide de la Jeannette. Concernant le foulard, les dimensions des textiles s'apparentent à un format A4. Un volume de 218 mL de sol est nécessaire pour une imprégnation par foulardage. Le **Tableau 70** donne la composition et les volumes de sol pour les deux enductions réalisées. Comme indiqué plus haut, la synthèse est réalisée dans un ballon chauffé au bain-marie à 60°C et maintenu sous agitation. Le dépôt du sol est effectué 1h après maturation du sol à 60°C .

Tableau 70 : Composition et volumes du sol pour les enductions à la Jeannette et au foulard.

	TMOS	PhTMOS	MeOH	H ₂ O
Rapports molaires	0,9	0,1	6	6
V = 17 mL de sol – carré de $7*7 \text{ cm}^2$	4,5	0,6	8,2	3,7
V = 218 mL de sol – format A4	57,9	8,1	105,1	46,8

B.2.1. Dépôt avec la Jeannette de couches successives de sol-gel sur les supports textiles

Dans le cas d'un dépôt successif de plusieurs couches sol-gel, l'étape de dépôt d'une couche unitaire est reproduite autant de fois que de couches désirées.

La caractérisation optique des supports textiles comportant une ou plusieurs couches de sol-gel est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Afin d'observer la topographie des étoffes, les échantillons sont soumis à une étape de métallisation consistant à les rendre conducteurs afin d'éviter l'accumulation des charges à la surface. Dans notre cas, il s'agit de déposer une fine couche d'or. L'étape de métallisation dure 45 secondes. Les résultats des topographies des surfaces textiles de feutres (1) vierges et imprégnées d'une ou de trois couches de matériau sol-gel sont présentés ci-dessous en **Figure 79**.

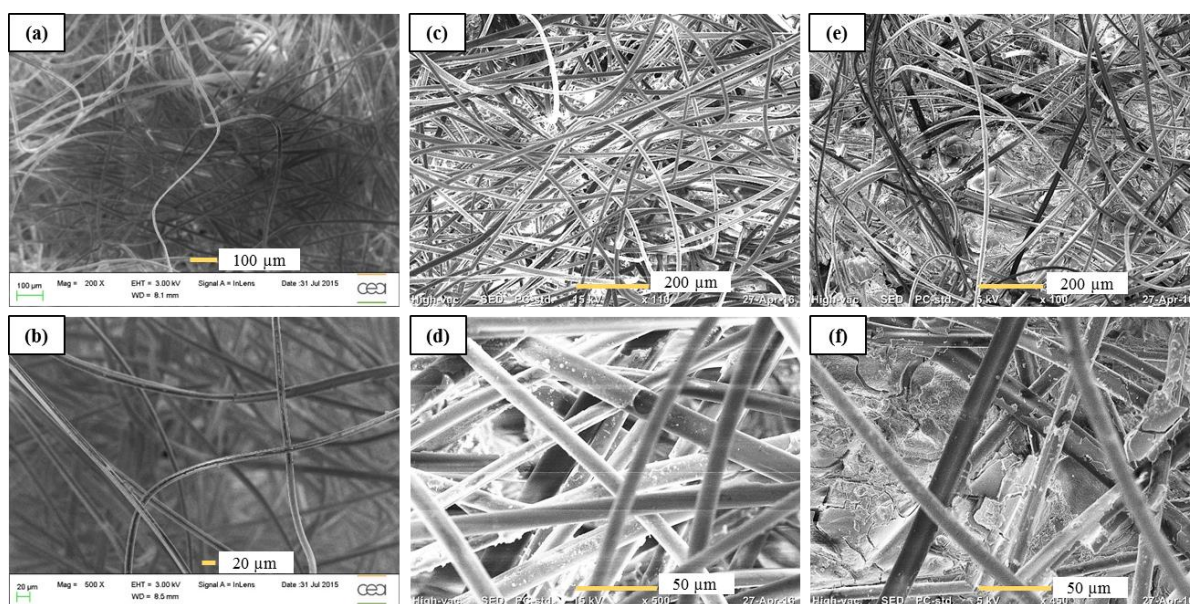


Figure 79 : Clichés MEB de la topographie des fibres de feutre (1) vierges ((a) et (b)) et imprégnées d'une couche ((c) et (d)) et de trois ((e) et (f)) couches de sol TMOS/PhTMOS à la Jeannette ; (a) à 3,0 kV grandissement $\times 200$, (b) à 3,0 kV grandissement $\times 500$, (c) à 15 kV grandissement $\times 110$, (d) à 15 kV grandissement $\times 500$, (e) à 5 kV grandissement $\times 100$ et (f) à 5 kV grandissement $\times 450$.

En comparant les **Figure 79** (a), (b), (c) et (d), les topographies montrent un bon gainage de l'étoffe enduite d'une seule couche de sol. Lorsque le feutre (1) est imprégné de trois couches de sol, nous observons un gainage filmogène des fibres avec des craquelures et la présence d'amas de matériau sol-gel insérés entre les fibres (**Figure 79** (e) et (f)). Les feutres (1) imprégnés de trois couches sont beaucoup plus « rigides » au toucher et moins flexibles que ceux imprégnés d'une seule couche avec un aspect visuel plus blanchâtre des fibres.

B.2.2. Dépôt avec le foulard d'une couche de sol-gel sur le feutre (2) et le coton

Nous avons ensuite collecté au MEB les clichés de fibres de feutre (2) et de coton enduits au foulard d'une seule couche de sol TMOS/PhTMOS. Les clichés des topographies des deux échantillons sont décrits ci-dessous. Pour les feutres (2), l'imprégnation avec une seule couche de sol-gel permet d'obtenir des fibres bien gainées (**Figure 80**).

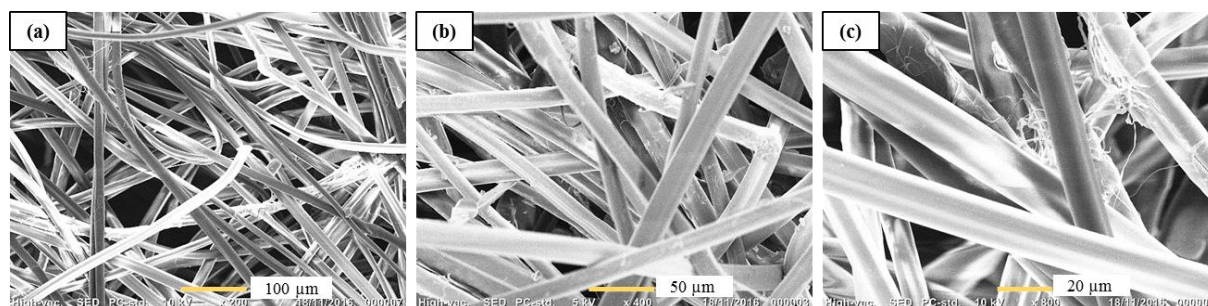


Figure 80 : Clichés MEB de la topographie des fibres de feutre (2) imprégnées d'une couche de sol TMOS/PhTMOS au foulard ; (a) à 10 kV grandissement $\times 200$, (b) à 5 kV grandissement $\times 400$ et (c) à 10 kV grandissement $\times 800$.

Il en est de même pour les fibres de coton : l'imprégnation d'une couche de sol-gel avec le foulard permet d'obtenir des fibres très bien gainées comme nous pouvons l'observer sur la **Figure 81** (b) et (c) en comparaison des fibres vierges (**Figure 81** (a)).

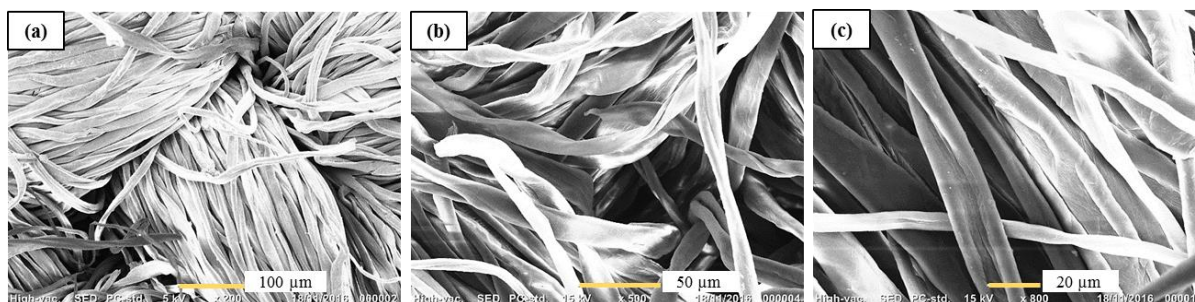


Figure 81 : Clichés MEB de la topographie des fibres de coton vierges (a) et imprégnées d'une couche de sol TMOS/PhTMOS au foulard ; à 15 kV (b) grandissement x 500 et (c) grandissement x 800.

B.2.3. Bilan sur l'imprégnation sol-gel : masses surfaciques et taux d'empport

Le tableau bilan présenté ci-dessous (**Tableau 71**) rassemble les mesures des masses surfaciques et des taux d'empport pour les textiles enduits étudiés avec les deux méthodes de dépôt de sol TMOS/PhTMOS testées.

Pour les dépôts avec la Jeannette (feutre (1), coton, fibres de verre et mat de carbone), nous avons déterminé une masse moyenne de chaque type de textile non traité, moyennée sur l'ensemble des échantillons testés. Pour le foulard, les échantillons de coton, feutre (2) et feutre (3) ont été découpés en carrés de $7*7 \text{ cm}^2$ à partir des formats A4 préalablement enduits. La masse du textile non traité est alors déterminée en utilisant la masse surfacique du textile non traité. Pour les dépôts au foulard des tissus de format A4 de coton, de feutre (2) et de feutre (3), nous nous servons directement de la masse surfacique du textile étudié ce qui explique qu'il n'y a pas de masse moyenne du textile non traité.

En ce qui concerne la topographie des étoffes, les résultats obtenus montrent l'obtention d'un gainage des fibres de matériau sol-gel très homogène pour une couche de sol-gel avec le foulardage comme avec la Jeannette. Le dépôt successif de plusieurs couches de sol-gel à la Jeannette induit des craquelures dans le gainage des fibres et conduit à l'apparition d'amas de sol-gel emprisonnés entre celles-ci. Lors de l'imprégnation avec la Jeannette, la pression et le poids appliqués sur le textile enduit varie d'une imprégnation à l'autre puisque le dépôt est manuel.

Tableau 71 : Propriétés des différents textiles enduits de sol-gel avec la Jeannette et le foulard.

Textile	Masse surfacique textile vierge (g.m ⁻²)	n° textile	m textile vierge (g)	m textile vierge moyenne (g)	Méthode de dépôt	m sol-gel (g)	m sol-gel moyenne (g)	m surfacique (g.m ⁻²)	m surfacique moyenne (g.m ⁻²)	Taux d'emport	Taux d'emport moyen	Gain pondéral moyen (%)
Feutre (1)	150	n°1	0,7256	0,7313 (± 0,5%)	Jeannette	0,9201	0,9092 (± 0,8%)	187,7755	185,5578 (± 0,8%)	1,27	1,24 (± 1,3%)	0,61
		n°2	0,7306			0,8995		183,5714		1,23		
		n°3	0,7315			0,9000		183,6735		1,23		
		n°4	0,7368			0,8959		182,8367		1,22		
		n°5	0,7298			0,9215		188,0612		1,26		
		n°6	0,7234			0,9261		189,0000		1,28		
		n°7	0,7342			0,9106		185,8367		1,24		
		n°8	0,7347			0,9027		184,2245		1,23		
		n°9	0,7263			0,9096		185,6327		1,25		
		n°10	0,7401			0,9019		184,0612		1,22		
		n°11	0,7324			0,9137		186,4694		1,25		
		n°12	0,7302			0,9092		185,5510		1,25		
Fibres de verre	100	n°1	0,4700	0,4709 (± 0,3%)	Jeannette	0,0767	0,0716 (± 7,2%)	15,6531	14,6020 (± 7,2%)	0,16	0,15 (± 7,3%)	0,07
		n°2	0,4714			0,0664		13,5510		0,14		
		n°3	0,4686			0,0716		14,6020		0,15		
		n°4	0,4736			0,0716		14,6020		0,15		
Mat de carbone	30	n°1	0,1430	0,1402 (± 1,6%)	Jeannette	0,0140	0,0142 (± 1,1%)	2,8571	2,8878 (± 1,1%)	0,10	0,10 (± 2,8%)	0,05
		n°2	0,1382			0,0143		2,9184		0,10		
		n°3	0,1419			0,0142		2,8878		0,10		
		n°4	0,1375			0,0142		2,8878		0,10		
Coton	180	n°1	0,8712	0,8782 (± 0,5%)	Jeannette	1,0344	1,0192 (± 0,9%)	211,1020	207,9955 (± 0,9%)	1,19	1,16 (± 1,4%)	0,57
		n°2	0,8836			1,0090		205,9184		1,14		
		n°3	0,8703			1,0244		209,0612		1,18		
		n°4	0,8749			1,0253		209,2449		1,17		
		n°5	0,8763			1,0357		211,3673		1,18		
		n°6	0,8816			1,0154		207,2245		1,15		
		n°7	0,8848			1,0104		206,2041		1,14		
		n°8	0,8801			1,0100		206,1224		1,15		
		n°9	0,8789			1,0080		205,7143		1,15		
		n°10	0,8829			1,0192		207,9955		1,16		
		n°11	0,8759			1,0192		207,9955		1,16		
			n°1	0,8820	Foulard	0,1419	0,1407 (± 2,8%)	28,9592	28,7143 (± 2,8%)	0,16	0,16 (± 2,8%)	0,08
			n°2			0,1339		27,3265		0,15		
			n°3			0,1396		28,4898		0,16		
			n°4			0,1474		30,0816		0,17		
Feutre (2)	50	n°1	0,2450	Foulard	0,0292	0,0268 (± 7,7%)	5,9592	5,4745 (± 7,7%)	0,12	0,11 (± 7,7%)	0,05	
		n°2			0,0286		5,8367		0,12			
		n°3			0,0260		5,3061		0,11			
		n°4			0,0235		4,7959		0,10			
Feutre (3)	200	n°1	0,9800	Foulard	0,1882	0,1782 (± 3,1%)	38,4082	36,3673 (± 3,1%)	0,19	0,18 (± 3,1%)	0,09	
		n°2			0,1736		35,4286		0,18			
		n°3			0,1716		35,0204		0,18			
		n°4			0,1794		36,6122		0,18			

Pour s'affranchir des masses surfaciques très différentes des étoffes, l'emport est aussi exprimé en pourcentage de gain pondéral soit selon les valeurs de $\frac{m_{\text{sol-gel}}}{m_{\text{surfactive textile vierge}}} \times 100$.

Nous pouvons ainsi noter que le gain pondéral du coton et du feutre (1) est du même ordre de grandeur, respectivement de 0,57 et de 0,61% alors que nous nous attendions à une meilleure imprégnation du coton plus hydrophile comparé aux fibres méta-aramides hydrophobes du feutre (1). Cette différence pourrait être due aux interactions doubles entre les groupements phényle du précurseur silylé et ceux des aramides et entre les groupements silanols des précurseurs avec les groupements amines des aramides. En revanche, le sol semble moins bien adhérer aux fibres de verre et au mat de carbone.

Avec l'utilisation du foulard, l'exprimage réalisé à haute pression induit un essorage très efficace du tissu enduit et de ce fait les masses de sol-gel déposées sont beaucoup plus faibles. Ceci est clairement observé pour le coton dont le gain pondéral diminue de 0,57 à 0,08%. Nous obtenons un gain pondéral similaire pour le feutre (3) et le feutre (2), respectivement de 0,09 et 0,05% par foulardage.

Il apparaît clairement d'après cette première étude que, pour avoir un dépôt de sol-gel important, il faut utiliser la Jeannette ou réaliser des multi-dépôts successifs avec le foulard pour l'obtention de dépôts reproductibles. Les étoffes à privilégier sont le coton et les feutres. Par ailleurs, un résultat notable est la masse de sol-gel déposée sur une étoffe en comparaison de celle d'un bloc monolithique. Pour les matériaux à base de TMOS/PhTMOS, les masses des monolithes varient avec le séchage sous flux d'argon sec ou humide et se situent entre 0,10 et 0,28 g respectivement. Les masses de sol-gel déposées à la Jeannette sont très élevées comparativement à celles des blocs monolithiques, notamment pour le feutre (1) (~ 0,91 g) et le coton (~ 1,02 g) alors que les masses obtenues par foulardage pour le coton (~ 0,14 g) et le feutre (3) (~ 0,18 g) leur sont proches. Nous pourrions ainsi faire des comparaisons de relargage pour ces derniers matériaux.

Les travaux ci-dessous décrivent les premiers essais de dopage et de relargage au toluène sur les fibres de coton, de feutre (1), de feutre (2), des fibres de verre mais aussi des fibres de mat de carbone.

C. Tests de dopage et relargage : exemple du toluène

La méthode de dopage utilisée pour les textiles enduits est identique à celle utilisée pour les matériaux massifs et a été présentée dans le Chapitre II. Le dopage par pression de vapeur saturante des textiles est présenté ci-dessous. D'autres travaux ont également été entrepris pour optimiser le dopage des fibres textiles enduites. En particulier, il est important de pouvoir relier la quantité de polluant retenue par l'étoffe en fonction de la masse surfacique de sol-gel. Les essais de relargage direct ont été effectués au LEDNA et au département SAGE en déterminant les valeurs de taux d'émission à l'aide des cellules d'échantillonnage passif (PFS).

C.1. Méthode de dopage des textiles enduits par pression de vapeur saturante

C.1.1. Dopage des textiles enduits

Le dopage par pression de vapeur saturante est réalisé à l'aide d'un dessiccateur en verre de 300 mL fermé à l'aide de bouchons dans lequel se trouve une boîte de Pétri en verre contenant 5 mL de polluant cible (toluène) sous sa forme liquide (*Figure 82*). La teneur de toluène gazeux dans le dessiccateur est de ~ 49260 ppm (voir Chapitre II). Une grille est placée juste au-dessus du toluène liquide sur laquelle plusieurs échantillons de textiles à doper sont positionnés.

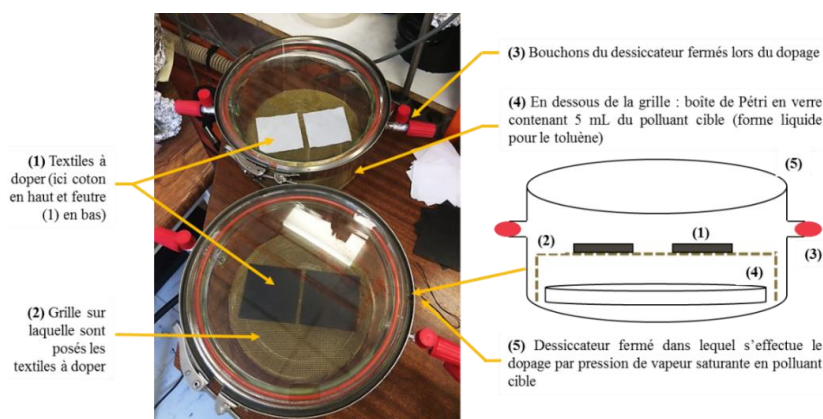


Figure 82 : Principe de dopage par pression de vapeur saturante des textiles.

Pour la caractérisation du dopage en toluène, l'échantillon dopé est directement mis sous sachet en aluminium scellé par thermosoudure puis pesé (*Figure 83*). Cela nous permet d'accéder à la masse de toluène adsorbée par le textile enduit. Pour la détermination des taux d'émission, l'échantillon dopé est directement placé sous une cellule d'échantillonnage PFS à la fin du dopage.

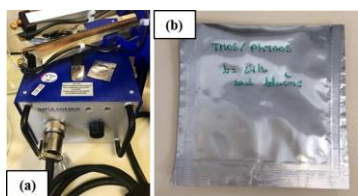


Figure 83 : (a) Pince chauffante permettant de sceller les sachets en aluminium et (b) textile enduit et dopé en toluène mis dans un sachet en aluminium.

Le feutre (1) et le coton, présentant un pourcentage de gain pondéral moyen équivalent, ont été dopés avec des durées différentes afin d'étudier l'effet du dopage. Les feutres (1) ont été dopés pendant des temps courts (1, 3, 4 et 15h) et les cotons sur des temps plus longs à savoir 2, 3 et 4 jours.

Par ailleurs, une étude sur l'effet « barrière » potentiel du sol-gel en vue d'un relargage plus lent a également été réalisée sur des fibres de coton, de feutre (2) et de feutre (3) ayant été dopées 30 min sous toluène avant leur enduction avec le sol via la Jeannette.

C.1.2. Caractérisation du dopage au toluène

Le tableau bilan ci-dessus présente les résultats obtenus pour le dopage de diverses étoffes en fonction du mode de dépôt (Jeannette ou foulard), du pourcentage de gain pondéral moyen et de la durée de dopage. Les masses de toluène adsorbées pendant les différentes durées de dopage ont été déterminées par pesée (*Tableau 72*).

Tableau 72 : Bilan du dopage par pression de vapeur saturante en toluène sur différents textiles enduits avec la Jeannette et le foulard.

Textile	Masse surfacique textile vierge (g.m ⁻²)	n° textile	Méthode de dépôt	m _{sol-gel} (g)	Gain pondéral moyen (%)	Durée de dopage	m _{toluène} (g)	m _{toluène} moyenne (g)	$\frac{m_{\text{toluène}}}{m_{\text{sol-gel}}}$	$\frac{m_{\text{toluène}}}{m_{\text{sol-gel}}}$ moyen
Feutre (1)	150	n°1	Jeannette	0,9201	0,61	1h	0,9840	0,9733 (± 1,1%)	1,07	1,07 (± 0,03%)
		n°2		0,8995			0,9625		1,07	
		n°4		0,8959		3h	1,0331	1,0382 (± 0,5%)	1,15	1,14 (± 0,9%)
		n°5		0,9215			1,0432		1,13	
		n°7		0,9106			4h		1,1493	
		n°8		0,9027		1,1309		1,25		
		n°10		0,9019		15h	1,3310	1,3350 (± 0,3%)	1,48	1,48 (± 0,3%)
n°11	0,9137	1,3389	1,47							
Fibres de verre	100	n°1	Jeannette	0,0767	0,07	30 min	0,0384	0,0398 (± 3,5%)	0,50	0,56 (± 10,7%)
		n°2		0,0664			0,0412		0,62	
Mat de carbone	30	n°1	Jeannette	0,0140	0,05	30 min	0,0059	0,0065 (± 9,2%)	0,42	0,46 (± 8,7%)
		n°2		0,0143			0,0071		0,50	
Coton	180	n°1	Jeannette	1,0344	0,57	2 jours	0,1391	0,1289 (± 7,9%)	0,13	0,13 (± 4,0%)
		n°2		1,0090			0,1187		0,12	
		n°4		1,0253		3 jours	0,7326	0,7364 (± 0,5%)	0,71	0,71 (± 0,005%)
		n°5		1,0357			0,7401		0,71	
		n°7		1,0104			4 jours		1,2183	
		n°8		1,0100		1,1978		1,19		
		n°1		0,1419		Foulard	30 min	0,0074	0,0072 (± 3,5%)	0,05
n°2	0,1339	0,0069	0,05							
Feutre (2)	50	n°1	Foulard	0,0292	0,05	30 min	0,0014	0,0013 (± 12,0%)	0,05	0,04 (± 11,0%)
		n°2		0,0286			0,0011		0,04	
Feutre (3)	200	n°1	Foulard	0,1882	0,09	30 min	0,0099	0,0097 (± 2,1%)	0,05	0,05 (± 2,0%)
		n°2		0,1736			0,0095		0,05	

Pour les échantillons de coton, de feutre (2) et de feutre (3) qui se différencient par leur masse surfacique (du textile vierge) et pour lesquels le sol a été déposé au foulard, avec un dopage de 30 min au toluène, nous observons une augmentation linéaire de la masse de toluène adsorbée en fonction de la masse de sol-gel déposée (*Figure 84*). Ce résultat semble indiquer que le toluène a bien été piégé par le matériau sol-gel. Le taux de piégeage serait de 0,053 g de toluène par masse de sol-gel pour 30 min.

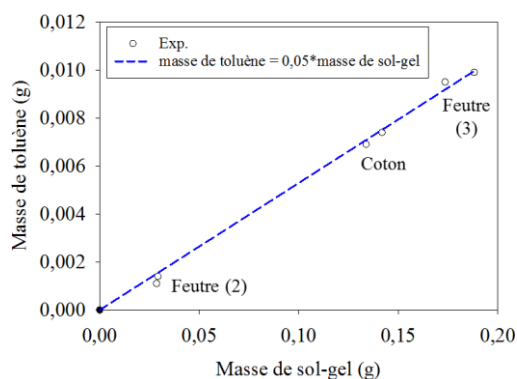


Figure 84 : Masse de toluène adsorbée en fonction de la masse de sol-gel déposée sur l'étoffe – dépôt par foulardage avec un dopage 30 min sous pression de vapeur saturante en toluène.

Pour les échantillons pour lesquels le dépôt de sol a été réalisé avec la Jeannette, les résultats sont très disparates. Ainsi pour le feutre (1), la masse de toluène adsorbée augmente très rapidement avec la durée de dopage et l'étoffe enduite n'est pas encore saturée au bout de 15h. La courbe sur la **Figure 85** montre la variation de la masse de toluène adsorbée en fonction de la durée de dopage pour le feutre (1).

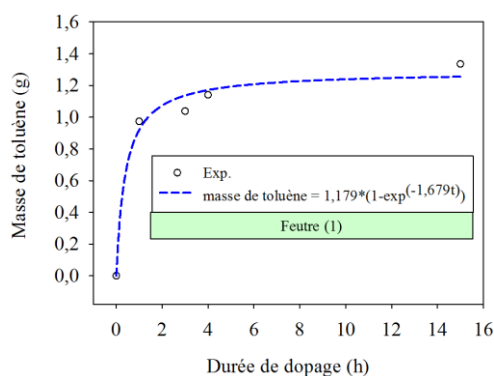


Figure 85 : Évolution de la masse de toluène adsorbée en fonction de la durée de dopage pour le feutre (1) – dépôt à la Jeannette.

Pour les échantillons de coton, présentant une masse de sol-gel comparable au feutre (1), le dopage au toluène est beaucoup plus lent. La variation de la masse de toluène en fonction de la durée de dopage est présentée sur la **Figure 86**.

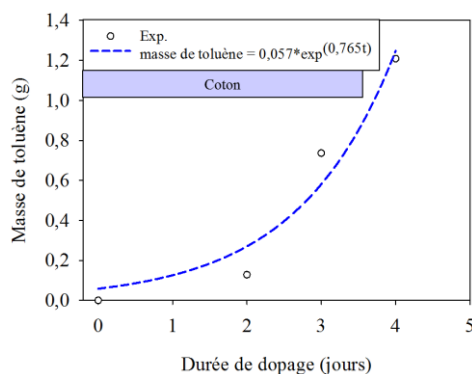


Figure 86 : Évolution de la masse de toluène adsorbée en fonction de la durée de dopage pour le coton – dépôt à la Jeannette.

Nous remarquons qu'au bout de 4 jours, l'étoffe enduite n'est pas encore saturée et pourrait encore piéger le toluène. Pour pouvoir comparer les échantillons entre eux, nous avons déterminé la masse de toluène adsorbée par l'échantillon à 30 min d'exposition. Pour le feutre (1), cette masse, déterminée à partir de la courbe de la *Figure 85*, est de 0,7 g pour une masse de sol-gel déposée de 0,91 g. Pour le coton, la masse extraite de la courbe de la *Figure 86* pour 30 min d'exposition est de 0,06 g de toluène pour 1,02 g de sol-gel. Le tableau suivant (*Tableau 73*) présente les masses de toluène adsorbées pour un dopage de 30 min sous pression de vapeur saturante pour des étoffes enduites à la Jeannette et par foulardage.

Tableau 73 : Comparaison du piégeage du toluène à 30 min d'exposition pour des dépôts à la Jeannette et par foulardage.

Textile	Méthode de dépôt	m sol-gel moyenne (g)	m toluène (g) – dopage 30 min	$\frac{m_{\text{toluène}}}{m_{\text{sol-gel}}}$
Feutre (1)	Jeannette	0,9092	0,7 (calculée)	0,77
Fibres de verre	Jeannette	0,0716	0,0398	0,56
Mat de carbone	Jeannette	0,0142	0,0065	0,46
Coton	Jeannette	1,0192	0,06 (calculée)	0,059
	Foulard	0,1407	0,0072	0,051
Feutre (2)	Foulard	0,0268	0,0013	0,049
Feutre (3)	Foulard	0,1782	0,0097	0,054

Il apparaît clairement, à partir du rapport des masses de toluène et masses de de sol-gel pour les dépôts à la Jeannette, que l'adsorption du toluène n'est plus due uniquement au sol-gel. En effet, sur la base de la quantité de toluène piégée par l'étoffe de coton enduite, il apparaît un excès de masse de toluène pour les autres étoffes. Nous attribuons cette adsorption supplémentaire à celle du toluène par l'étoffe. Nous avons en effet observé pour le feutre (1) une forte propension à l'adsorption de composés aromatiques monocycliques tels que le benzène, toluène, xylènes et certains hydrocarbures aliphatiques, ce qui avait nécessité un traitement pour dépolluer l'étoffe avant enduction. L'adsorption du toluène par le feutre (1) apparaît donc très supérieure à celle par le matériau sol-gel.

Pour les étoffes enduites par foulardage, les masses de toluène déposées pour une exposition à courte durée de 30 min sont beaucoup plus faibles. Dans ce cas, le rapport $\frac{m_{\text{toluène}}}{m_{\text{sol-gel}}}$ n'est pas très différent avec toutefois une légère augmentation pour le feutre (3). Un dopage à courte durée favoriserait l'adsorption du toluène par le matériau sol-gel et avec un dopage plus long, les molécules de toluène peuvent migrer vers la fibre et être adsorbées par celle-ci. Cette migration serait favorisée lorsque les fibres ont une grande affinité pour le toluène et lorsque le réseau poreux approche de la saturation.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser au relargage et à la mesure des taux d'émission en toluène pour les textiles enduits.

C.2. Relargage des textiles enduits via le foulard

Pour l'étude du relargage des textiles enduits par foulardage, du coton, du feutre (2) et du feutre (3) ont été dopés pendant 30 min sous pression de vapeur saturante en toluène. Les taux d'émission ont été mesurés sous cellule (PFS). L'échantillonnage par prélèvement passif est effectué sur les différents échantillons. Une première cartouche d'adsorbant est installée et nous notons le temps $t = 0$ à partir duquel la cellule de prélèvement est posée sur l'échantillon à étudier. À $t = 30$ min, nous retirons la cartouche qui nous renseigne sur un premier taux d'émission correspondant à un relargage du toluène pendant 30 min. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 74**. Les écarts relatifs sur les taux d'émission mesurés proviennent de l'incertitude sur les paramètres de régression utilisés dans les travaux de Poulhet. Ils sont autour 14,2% pour le toluène.

Tableau 74 : *Mesure des taux d'émission en toluène pour du coton, du feutre (2) et du feutre (3) enduits par foulardage et dopés 30 min par pression de vapeur saturante en toluène.*

Textile	m surfacique de sol-gel moyenne (g.m ⁻²)	Textile testé	m sol-gel (g)	m toluène moyenne (g)	Temps de rétention (min)	Aire de pic (u.a)	Masse adsorbée sur le tube pendant la durée d'échantillonnage (30 min) (ng)	Taux d'émission PFS (µg.m ⁻² .h ⁻¹)	Taux d'émission PFS moyen (µg.m ⁻² .h ⁻¹)
Coton	28,7143 (± 2,8%)	n°3	0,1396	0,0072	15,476	8,62.10 ⁷	528,0	943	966
		n°4	0,1474	(± 3,5%)	15,478	9,05.10 ⁷	554,4	990	
Feutre (2)	5,4745 (± 7,7%)	n°3	0,0260	0,0013	15,523	3,19.10 ⁷	167,7	299	328
		n°4	0,0235	(± 12,0%)	15,526	3,80.10 ⁷	199,3	356	
Feutre (3)	36,3673 (± 3,1%)	n°3	0,1716	0,0097	15,520	5,13.10 ⁸	2692,7	4808	4851
		n°4	0,1794	(± 2,1%)	15,529	5,22.10 ⁸	2740,1	4893	

Sur le graphe suivant (**Figure 87**) sont reportées les valeurs des masses de toluène relarguées en 30 min (masse adsorbée sur le tube pendant 30 min) en fonction de la masse de toluène adsorbée par l'étoffe enduite en 30 min d'exposition à la vapeur saturante de toluène (masse toluène moyenne).

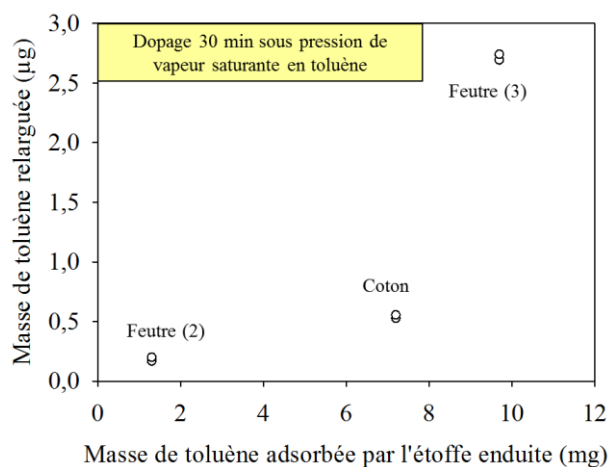


Figure 87 : *Relation entre la masse de toluène relarguée au bout de 30 min (µg) et la masse adsorbée de toluène par l'étoffe pour une exposition de 30 min à la vapeur saturante de toluène (mg).*

Tout d'abord, nous remarquons que les masses de toluène relarguées sont 1000 à 10000 fois plus faibles que les masses de toluène adsorbées par l'étoffe lors du dopage. Le feutre (3) relargue ~ 5 fois plus que le coton. Pour expliquer cette différence, nous devons alors considérer la possibilité que le coton puisse adsorber le toluène.

Pour le feutre (3) et le coton ayant une masse de sol-gel déposée proche de celle des matériaux monolithes dopés, nous pouvons comparer les taux d'émission en mode statique. Rappelons toutefois que les surfaces des enceintes utilisées sont différentes, de 50 et 170 cm³, respectivement pour les étoffes et les matériaux monolithiques et que ces derniers ont été dopés pendant 25h. Par ailleurs, dans le cas des étoffes, le toluène relargué est de nouveau ré-adsorbé par la cartouche de charbon actif. Dans ce cas, l'équilibre n'est jamais atteint et le relargage devrait être favorisé avec la présence d'un autre matériau adsorbant. La surface émissive du matériau monolithique de dimensions 1,78*0,49*0,21 cm est de 1,83 cm², comparativement aux 49 cm² de l'étoffe. Deux vitesses de relargage V_1 et V_2 avaient été déterminées pour ce matériau avec : $V_1 = 125,7 \mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ soit $4,0\cdot 10^7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et $V_2 = 14,4 \mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ soit $4,7\cdot 10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Ces valeurs sont 10^3 à 10^4 fois plus élevées que celles trouvées pour les étoffes dopées. Or les surfaces plus grandes des étoffes auraient dû favoriser le relargage.

La comparaison de l'émission des étoffes enduites et dopées et des matériaux monolithes ayant des masses de sol-gel équivalentes et se différenciant par leur surface émissive nous amènent à formuler plusieurs hypothèses :

- 1) les textiles peuvent adsorber plus efficacement le toluène que le sol-gel ;
- 2) l'adsorption du toluène par le sol-gel est suivie d'un transfert de masse vers le textile ;
- 3) le matériau sol-gel joue le rôle de barrière lors du relargage du toluène ;
- 4) la présence d'un autre matériau adsorbant devrait affecter le taux d'émission.

Nous verrons par la suite que les résultats obtenus avec les étoffes enduites à la Jeannette vont venir appuyer ces hypothèses.

C.3. Relargage des textiles enduits via la Jeannette

L'échantillonnage par prélèvement passif est effectué sur les différents échantillons de feutres (1) et de coton. Une première cartouche d'adsorbant est installée et nous notons le temps $t = 0$ à partir duquel la cellule de prélèvement est posée sur l'échantillon à étudier. À $t = 2\text{h}$, nous retirons la cartouche qui nous renseigne sur un premier taux d'émission correspondant à un relargage du toluène pendant 2h. Une seconde cartouche est alors installée et sera également analysée 2h plus tard soit une mesure de taux d'émission correspondant cette fois-ci à une durée de relargage du toluène de 4h sous cellule.

C.3.1. Mesures des taux d'émission pour le feutre (1)

Le *Tableau 75* renseigne sur les taux d'émission mesurés pour les échantillons de feutre (1) dopés 1, 3, 4 et 15h. Les écarts relatifs sur les taux d'émission mesurés proviennent

de l'incertitude sur les paramètres de régression utilisés dans les travaux de Poulhet. Ils sont de 14,2% pour le toluène.

Tableau 75 : *Mesures des taux d'émission (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) pour les feutres (1) enduits avec la Jeannette et dopés 1, 3, 4 et 15h par pression de vapeur saturante en toluène. Les écarts relatifs sur les taux d'émission en toluène sont de 14,2%.*

Feutre (1)	Durée de dopage (h)	$m_{\text{sol-gel}}^{\text{surfacique}}$ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	$m_{\text{sol-gel}}$ (g)	$m_{\text{toluène}}^{\text{moyenne}}$ (g)	Temps de rétention (min)	Aire de pic ($\text{u}\cdot\text{a}$)	Masse adsorbée sur le tube pendant la durée d'échantillonnage (2h) (ng)	Durée de relargage (h)	Taux d'émission PFS ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) – À 2h et 4h de relargage
n°3	1	183,6735	0,9000	0,9733	15,452	$1,97\cdot 10^7$	120,6	2	223
					15,441	$3,44\cdot 10^7$	210,9	4	391
n°6	3	189,0000	0,9261	1,0382	15,474	$5,58\cdot 10^7$	341,6	2	633
					15,478	$6,36\cdot 10^7$	389,5	4	721
n°9	4	185,6327	0,9096	1,1401	15,474	$5,86\cdot 10^7$	359,0	2	665
					15,474	$4,01\cdot 10^7$	245,5	4	455
n°12	15	185,5510	0,9092	1,3350	15,477	$5,12\cdot 10^7$	313,5	2	581
					15,477	$9,02\cdot 10^7$	552,5	4	1023

Les résultats de mesure de taux d'émission que nous obtenons pour le feutre (1) doivent être rationalisés en tenant compte des résultats obtenus pour le dopage. Nous avons observé que le toluène pouvait à la fois être adsorbé par le matériau sol-gel mais également par le textile. En particulier, il a été montré que l'adsorption du toluène par le feutre (1) est bien plus importante par les fibres que par le matériau sol-gel qui le recouvre. Nous devons donc s'attendre à un relargage du toluène piégé dans la matrice sol-gel mais aussi venant de l'étoffe.

La masse de sol-gel déposée est beaucoup plus importante lorsque le dépôt est réalisé à la Jeannette. Pour le feutre (1), cette masse est de $\sim 0,91$ g soit 3,25 fois la masse du matériau monolithique. Nous devrions donc nous attendre à un relargage plus important pour le feutre (1) ce qui n'est pas observé. En revanche, les taux d'émission sont même inférieurs à ceux obtenus pour les étoffes enduites au foulard et pour lesquelles les masses de sol-gel déposées sont plus faibles. Ces résultats viennent donc appuyer les hypothèses formulées précédemment. Ainsi, la masse de toluène adsorbée par le sol-gel a été transférée vers les fibres de l'étoffe et le sol-gel joue le rôle de barrière lors du relargage. La masse de sol-gel étant beaucoup plus élevée que celle obtenue par foulardage, la fonction barrière est alors renforcée.

Par ailleurs, lors du relargage dans la cellule passive contenant la cartouche de charbon actif, l'équilibre de concentration de toluène dans l'air de la cellule et dans l'étoffe est déplacé vers l'air du fait de la présence d'un autre matériau adsorbant plus efficace qui est le charbon actif. Ce déplacement de l'équilibre de concentration permettrait aussi d'expliquer l'augmentation du taux d'émission de l'étoffe lors de la seconde mesure de relargage de toluène.

C.3.2. Mesures des taux d'émission pour le coton

Dans le **Tableau 76** sont rassemblées les mesures des taux d'émission pour les fibres de coton enduites de matériau sol-gel déposé à la Jeannette et qui ont été dopées 2, 3 et 4 jours. Les écarts relatifs sur les taux d'émission mesurés proviennent de l'incertitude sur les paramètres de régression utilisés dans les travaux de Poulhet. Ils sont de 14,2% pour le toluène.

Tableau 76 : Mesures des taux d'émission (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) pour les cotons enduits avec la Jeannette et dopés 2, 3 et 4 jours par pression de vapeur saturante en toluène ; nd = non déterminé. Les écarts relatifs sur les taux d'émission en toluène sont de 14,2%.

Coton	Durée de dopage (jours)	m surfacique de sol-gel ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	m sol-gel (g)	m toluène moyenne (g)	Temps de rétention (min)	Aire de pic (u.a)	Masse adsorbée sur le tube pendant la durée d'échantillonnage (2h) (ng)	Durée de relargage (h)	Taux d'émission PFS ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) – À 2h et 4h de relargage
n°3	2	209,0612	1,0244	0,1289	15,449	$1,57\cdot 10^8$	959,1	2	428
					15,451	$2,19\cdot 10^8$	1340,5	4	598
n°6	3	207,2245	1,0154	0,7364	15,453	$3,16\cdot 10^8$	$1,94\cdot 10^3$	2	864
					15,448	$3,90\cdot 10^8$	$2,39\cdot 10^3$	4	1067
n°9	4	205,7143	1,0080	1,2081	15,493	$2,01\cdot 10^9$	$1,23\cdot 10^4$	2	5498
							nd	4	nd

Pour le coton, la masse de sol-gel déposée de $\sim 1,02$ g est légèrement supérieure à celle du feutre (1). La durée de dopage a été plus longue (4 jours) pour l'obtention d'une masse de toluène de 1,2 g équivalente à celle obtenue pour le feutre (1) en 15h. Cette différence indique une affinité plus faible des fibres de coton pour le toluène que des fibres d'aramides.

Pour la première mesure à $t = 2\text{h}$ de relargage, la quantité de toluène adsorbée augmente avec la durée de dopage des cotons. Tout comme pour les feutres (1), les taux d'émission à $t = 4\text{h}$ sont plus élevés que ceux observés à seulement 2h d'émission sous cellule, avec un facteur multiplicatif de $1,32 \pm 0,08$ cependant plus faible que pour le feutre (1). La même hypothèse est retenue pour expliquer ces résultats : pendant la longue durée de dopage de l'étoffe de coton enduite de matériau sol-gel, le toluène s'est non seulement adsorbé dans les pores du matériau sol-gel mais également et de façon préférentielle dans les fibres de coton. Pour le coton comme pour le feutre (1), les taux de relargage sont faibles et témoignent du rôle barrière du matériau sol-gel lors du relargage.

C.3.3. Mesures des taux d'émission des fibres de verre et du mat de carbone

Les mesures d'émission des fibres de verre et du mat de carbone enduits et dopés pendant 30 min sont montrées dans le **Tableau 77**. Ces mesures sont comparées à celles du coton enduit par foulardage et dopé pendant la même durée. Les écarts relatifs sur les taux d'émission mesurés proviennent de l'incertitude sur les paramètres de régression utilisés dans les travaux de Poulhet. Ils sont de 14,2% pour le toluène.

Tableau 77 : Mesure des taux d'émission en toluène pour différentes étoffes enduites à la Jeannette et au foulard suivi d'un dopage 30 min par pression de vapeur saturante. Les écarts relatifs sur les taux d'émission en toluène sont de 14,2%.

Textile	m surfacique sol-gel moyenne (g.m ⁻²)	Méthode de dépôt	m sol-gel moyenne (g)	m toluène moyenne (g)	Temps de rétention (min)	Aire de pic (u.a)	Masse adsorbée sur le tube pendant la durée d'échantillonnage (30 min) (ng)	Taux d'émission PFS (µg.m ⁻² .h ⁻¹)
Coton	28,7143 (± 2,8%)	Foulard	0,1396	0,0072	15,476	8,62.10 ⁷	528,0	966
			0,1474		15,478	9,05.10 ⁷	554,4	
Mat de carbone	2,8878 (± 1,1%)	Jeannette	0,0142	0,0065	15,547	5,05.10 ⁷	309,4	5,21.10 ²
Fibre de verre	14,6020 (± 7,2 %)		0,0716	0,0398	15,542	5,98.10 ⁹	3,66.10 ⁴	6,54.10 ⁴

La masse de sol-gel déposée sur le coton est plus élevée que celle obtenue pour les fibres de verre et est équivalente à celle du mat de carbone. Les masses de toluène adsorbées sont assez voisines pour le coton et le mat de carbone (7,2 et 6,5 mg respectivement) et celles adsorbées par les fibres de verre enduites sont plus élevées (39,8 mg). Or les taux d'émission sont très différents.

Pour comprendre ces différences qui apparaissent surprenantes au premier abord, nous avons comparé les taux d'émission de toutes les étoffes enduites et dopées pendant une même durée de 30 min en fonction de leur affinité pour le toluène et en fonction de la masse de sol-gel déposée. Plusieurs observations peuvent ressortir de cette comparaison (**Tableau 78**).

Tableau 78 : Comparaison des taux d'émission en toluène obtenus avec la Jeannette et le foulard pour les textiles dopés 30 min pression de vapeur saturante en toluène.

Textile	Méthode de dépôt	m sol-gel moyenne (mg)	m toluène moyenne (mg)	m toluène moyenne relarguée (µg)	Taux d'émission PFS (µg.m ⁻² .h ⁻¹)
Fibres de verre	Jeannette	71,6	39,8	36,6	6,54.10 ⁴
Mat de carbone	Jeannette	14,2	6,5	0,309	521,0
Coton	Jeannette	1019,2	60,0 (calculée)	21,3	3,81.10 ⁴
	Foulard	140,7	7,2	0,541	966,0
Feutre (2)	Foulard	26,8	1,3	0,183	328
Feutre (3)	Foulard	178,2	9,7	2,716	4851

Nous remarquons une grande affinité du coton et du feutre (3) pour le sol, les dépôts de sol-gel étant les plus élevés pour ces deux étoffes qui sont les plus hydrophiles. Nous observons aussi que la masse de toluène adsorbée par l'étoffe enduite n'est pas proportionnelle à la masse de sol-gel déposée. L'affinité du toluène pour l'étoffe enduite semble dépendre de l'affinité de l'étoffe pour le toluène. Ainsi, les masses de toluène adsorbées, normalisées à la masse de sol-gel déposée à la Jeannette, sont les plus élevées pour les étoffes de fibres de verre et de mat de carbone, comparativement au coton. Pour ces

étoffes, cette affinité favoriserait le transfert du toluène du sol-gel vers l'étoffe, cette dernière jouant le rôle de « pompe à toluène ».

Lors du relargage, le taux d'émission va dépendre de l'équilibre existant entre l'étoffe, le sol-gel et le charbon actif de la cartouche. Cet équilibre va dépendre de la différence d'affinité entre l'étoffe et le charbon actif pour le toluène. Lorsque cette affinité est supérieure pour le charbon actif, l'équilibre est déplacé en faveur du relargage du toluène. C'est le cas pour le coton et les fibres de verre qui ont une affinité plus faible pour le toluène que le charbon actif, contrairement au mat de carbone dont l'affinité est équivalente. Nous observons ainsi un taux d'émission très faible du mat de carbone comparé à ceux des étoffes de coton et de fibres de verre.

Ce même raisonnement peut être appliqué à la comparaison des étoffes de feutre (2) et de feutre (3) enduites par foulardage. Le feutre (2) constitué d'aramide a une plus grande affinité pour le toluène que le feutre (3) constitué de fibres de modacrylique et de fibres de coton, mais toutes deux ont une affinité plus faible en comparaison avec le charbon actif. De ce fait, l'équilibre est déplacé plus favorablement pour le feutre (3) en faveur du relargage.

C.3.4. Étude de l'effet « barrière » du sol-gel sur les fibres de textiles

Pour étudier les mécanismes proposés de transfert de matière du sol-gel vers l'étoffe et de l'effet «barrière» potentiel du sol-gel lors du relargage du toluène, le coton, les fibres de verre et le mat de carbone ont été tout d'abord dopés sous pression de vapeur saturante de toluène pendant 30 min puis enduits de sol avec la Jeannette immédiatement après dopage. Le **Tableau 79** regroupe les résultats obtenus.

Tableau 79 : *Mesure des taux d'émission en toluène pour du coton, mat de carbone et fibres de verre. Dopage 30 min par pression de vapeur saturante suivi d'un dépôt sol-gel avec la Jeannette.*

Textile	m surfacique moyenne (g.m ⁻²)	Temps de rétention (min)	Aire de pic (u.a)	Masse adsorbée sur le tube pendant la durée d'échantillonnage (30 min) (µg)	Taux d'émission PFS (µg.m ⁻² .h ⁻¹)
Coton	207,9955 (± 0,9%)	15,543	9,62.10 ⁶	0,059	437
Mat de carbone	2,8878 (± 1,1%)	15,551	1,57.10 ⁶	0,0096	71
Fibres de verre	14,6020 (± 7,2 %)	15,541	7,62.10 ⁶	0,0467	346

Les taux d'émission obtenus sont beaucoup plus faibles comme attendus mais l'expérience n'est cependant pas concluante. En effet, lorsque le dopage a lieu en première étape, les molécules de toluène s'adsorbent dans les fibres. Les textiles sont ensuite imprégnés de sol puis mis à l'étuve pour être séchés. À la température nécessaire pour sécher les textiles enduits (120°C), les molécules de toluène sont susceptibles de s'évaporer des fibres avant même que le réseau de silice ne puisse se former. Cette évaporation pourrait expliquer les taux d'émission en toluène relativement faibles mesurés ainsi que les plus faibles différences observées entre le coton, les fibres de verre et le mat de carbone.

Bilan et conclusions

Nous avons testé plusieurs types d'étoffes se différenciant par leur masse surfacique et la nature chimique des fibres (aramide, cellulose, modacrylique, fibre de verre, mat de carbone), pour la synthèse de matériaux hybrides pouvant servir de matériaux émissifs de référence. Un premier travail a concerné l'étude des méthodes de dépôt sol-gel et la caractérisation des paramètres de dépôt (masse de sol-gel déposée, gainage des fibres). Le choix de la formulation sol-gel hybride TMOS/PhTMOS repose sur l'affinité de la matrice hydrophobe pour le toluène qui est l'adsorbat choisi pour l'étude.

Nous avons ainsi montré que les étoffes les plus hydrophiles telles que le coton et le feutre (3), comportant toutes deux de la cellulose, ont une grande affinité pour le sol et de ce fait présentent un pourcentage de gain pondéral élevé. Ce pourcentage de gain pondéral peut être varié d'un facteur 1,4 à 12,2 selon l'étoffe, en utilisant soit le dépôt au foulardage, soit à la Jeannette. Pour le dépôt d'une seule couche de sol-gel, les deux méthodes de dépôt permettent l'obtention d'un gainage homogène des fibres, quelle que soit l'étoffe.

La seconde étape a concerné l'étude du dopage des étoffes enduites. Les textiles enduits ont été dopés sous enceinte à la vapeur saturante de toluène. L'analyse des masses de toluène adsorbées par les diverses étoffes enduites en fonction de la durée du dopage a permis de montrer de fortes affinités de certaines étoffes pour le toluène. Ainsi, outre une adsorption du toluène par le matériau sol-gel, nous observons également une adsorption du toluène par l'étoffe. Ce phénomène de transfert de masse de toluène vers les fibres est important pour les feutres (1) et (2), le mat de carbone, particulièrement hydrophobes mais aussi pour les fibres de verre et est beaucoup plus faible pour le coton plus hydrophile.

Les mesures des taux d'émission des étoffes enduites et dopées ont été ensuite effectuées par échantillonnage par prélèvement passif. L'analyse des taux d'émission en fonction de la masse de sol-gel déposée, de la masse de toluène adsorbée lors du dopage et de l'affinité de l'étoffe vis-à-vis du toluène, fait apparaître un effet « barrière » du sol-gel. Ainsi les étoffes très « adsorbantes » de toluène stockent celui-ci par transfert de masse du sol-gel aux fibres lors du dopage. Lors du relargage, le toluène doit retraverser la barrière de sol-gel et le relargage est d'autant plus lent que la masse de sol-gel déposée est élevée.

Le taux d'émission dépend aussi de l'affinité de l'étoffe pour le toluène. En présence d'un autre matériau adsorbeur tel que le charbon actif de la cartouche, qui agit comme une « pompe », les taux d'émission sont élevés lorsque l'affinité de l'étoffe pour le toluène est plus faible que celle du charbon actif. C'est le cas pour le coton, les fibres de verre et les feutres qui ont une affinité plus faible pour le toluène que le charbon actif, contrairement au mat de carbone dont l'affinité est équivalente. Les taux d'émission obtenus avec les étoffes sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus avec les matériaux monolithiques à base de sol-gel pur. Ils peuvent varier sur une gamme de concentrations plus larges entre 300 à $6,5 \cdot 10^4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Les résultats que nous avons obtenus au cours de cette étude sont particulièrement importants car ils apportent un nouvel éclairage sur le choix des étoffes à privilégier pour la production de matériaux émissifs de référence. Il est en effet possible de moduler le taux d'émission avec un choix éclairé de l'étoffe, de la masse de sol-gel à déposer et de la durée de dopage. Ainsi, pour l'obtention d'un faible taux d'émission pour un adsorbat hydrophobe, nous choisirons une étoffe très hydrophobe présentant une très grande affinité pour l'adsorbat, qui sera recouverte avec un sol-gel hydrophile servant de barrière. Ce matériau sera dopé faiblement. Inversement, pour un taux d'émission élevé, il suffira de changer la nature du sol-gel en remplacement la formulation hydrophile par une formulation hydrophobe ayant une forte affinité avec l'adsorbat. Ce matériau sera fortement dopé. Un raisonnement similaire pourra être appliqué pour des adsorbats hydrophiles. Nous voyons alors le potentiel immense des textiles « techniques ». La seule contrainte sera leur prétraitement, notamment pour les textiles ayant adsorbé divers polluants au cours de leur fabrication et stockage.

Conclusion générale et perspectives

Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire des Édifices Nanométriques de l'UMR NIMBE au CEA-Saclay et le Département Science de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement de l'IMT Lille Douai à Douai pour la mise au point de méthodes innovantes pour la détermination des émissions polluantes des matériaux. L'objectif principal est la recherche et le développement de matériaux émissifs pouvant servir de référence pour la mesure de concentration de polluants-cible.

L'analyse de l'état de l'art montre qu'il est très difficile d'obtenir des matériaux émissifs reproductibles à partir de matériaux peu ou non poreux, tels que les polymères organiques et vernis. Les matériaux poreux tels que les silicates apparaissent comme de meilleurs candidats mais les quelques travaux de la littérature rapportent uniquement des études de dopage et de relargage à partir de matrices mésoporeuses sous forme de poudres, de nanosphères, de films minces ou encore de fibres de viscose enduites. Des travaux antérieurs du LEDNA, ayant montré la possibilité de piéger de manière réversible le benzène et le toluène dans des xérogels microporeuses ou mésoporeuses, ont guidé notre choix pour les matériaux adsorbants. Les matériaux que nous avons retenus sont les xérogels monolithiques de silice et les textiles enduits de matériau sol-gel. La stratégie retenue est de moduler la vitesse d'émission d'un polluant en changeant les tailles des pores du matériau poreux.

Un premier travail a été d'étudier les conditions de synthèse, via le procédé sol-gel, d'une grande gamme de matériaux présentant des distributions de tailles de pores étroites mais dans une large gamme de tailles. Plusieurs matrices inorganiques ou hybrides organique-inorganiques à base de précurseurs silylés porteurs de groupements méthyl, phényl ou aminopropyle ont été synthétisées. L'originalité du travail a été de démontrer qu'il est possible, à partir d'une même formulation de sol, d'obtenir sous différentes conditions de séchage des distributions différentes de tailles de pores. Ainsi, en variant l'humidité et la température du flux de gaz séchant (ambiante et 40°C), des matrices à forte microporosité (84% de micropores), mixtes micro et mésoporeuses (20 à 40% de micropores) ou uniquement mésoporeuses avec diverses distributions de tailles de pores (20-50, 30-64, 35-70, 38-60, 42-56, 43-63, 40-80, 50-120 Å) ont pu être produites. Ces matrices ont la forme de blocs monolithiques parallélépipédiques transparentes et de petites dimensions (autour 0,8*0,5*0,2 mm).

Pour l'obtention de matériaux émissifs aptes à relarguer un polluant dans une large gamme de concentrations, les matrices monolithiques ont été dopées sous atmosphère saturante de toluène ou de naphthalène dans des enceintes fermées et pendant des durées variables allant de quelques heures à plusieurs semaines. Pour un criblage rapide des propriétés de relargage du toluène et du naphthalène en fonction des propriétés de porosité des matrices, les études de relargage ont été réalisées en mode statique dans une enceinte fermée munie d'une cellule spectroscopique pour la mesure spectrale des polluants émis en phase gazeuse. Ces résultats ont été par la suite comparés à ceux obtenus en relargage dynamique sous cellule FLEC en présence d'un flux gazeux.

Les mesures de vitesse d'émission selon un mode de relargage, direct ou différé après dopage, ont permis de déduire les modes de diffusion des molécules de polluant dans le réseau poreux. Ainsi, lorsque les tailles de pores du réseau poreux sont suffisamment grandes, soit ~ 6 fois celle du polluant, un seul régime de diffusion a été observé avec un coefficient de diffusion élevé de $(4,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pour des tailles de pores plus petites, de 2 à 4 fois celle du polluant, deux régimes de diffusion ont été observés. La première, rapide avec un coefficient de diffusion de $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a été attribuée à la diffusion des molécules de toluène présentes dans les couches les plus externes du réseau poreux. La seconde, de 8 à 10 fois plus lente, correspondrait à la diffusion des molécules présentes dans les couches plus profondes au cœur du réseau poreux. Pour un dopage de 25h sous pression de vapeur saturante en toluène, les vitesses d'émission, V_1 et V_2 , obtenues avec des matériaux se différenciant par leur porosité peuvent varier entre 0,24 et 2,97 h^{-1} et entre $4,6 \cdot 10^{-3}$ et $28,0 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, respectivement pour les deux régimes de diffusion. Nous avons montré que V_1 diminue de façon exponentielle lorsque le pourcentage de microporosité augmente. Aux valeurs de V_1 et de V_2 correspondent des valeurs de taux d'émission qui peuvent varier de $1,2 \cdot 10^3$ à $1,5 \cdot 10^4$ et de 22,6 à 137,5 $\text{ppm} \cdot \text{h}^{-1}$ selon la porosité des matrices.

Les résultats obtenus avec le naphthalène montrent qu'une adaptation des tailles de pores de la matrice poreuse à celle du polluant permet de moduler la vitesse d'émission. Ainsi, pour le naphthalène dont la taille est approximativement 2 fois plus grande que celle du toluène, la vitesse d'émission du naphthalène de $3,7 \cdot 10^{-3}$ à $54 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, est réduite d'un facteur 38,0 pour une même matrice mésoporeuse.

Les expériences réalisées en mode dynamique avec la cellule FLEC montrent l'existence de deux régimes de diffusion en accord avec le mode statique mais avec des coefficients de diffusion plus élevés. Cette différence a été attribuée à l'apport du flux d'air humide dont les effets sont d'une part de renouveler l'air à la surface du matériau entraînant les molécules de toluène présents à l'interface dans les couches externes et d'autre part de faire ressortir le polluant des pores situés plus en profondeur grâce à la diffusion des molécules d'air et des molécules d'eau dans les pores. L'eau en particulier, en interagissant avec les groupements silanols de surface tend à désorber le toluène. Les taux d'émission obtenus avec ce mode de relargage (direct) varient entre 517 et $7,5 \cdot 10^4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ selon la porosité des matrices et correspondent aux classes d'émission B et C.

Pour avoir des matériaux à grande surface émissive, nous nous sommes tournés vers les textiles, matériaux dont la nature des fibres est variable à l'infini et dont les surfaces sont aisément adaptables à de nombreux matériaux émissifs souples (rideaux, revêtement de fauteuil, tapisserie, tapis, etc.). Plusieurs étoffes se différenciant par leur masse surfacique, nature chimique des fibres (aramide, cellulose, modacrylique, fibre de verre, mat de carbone) ont servi de substrats pour le dépôt de matériau sol-gel. Le choix de la formulation sol-gel hybride TMOS/PhTMOS repose sur l'affinité de la matrice hydrophobe pour le toluène qui est l'adsorbat choisi pour l'étude.

Nous avons ainsi montré que les étoffes les plus hydrophiles telles que le coton et le feutre (3), qui comportent toutes deux de la cellulose, ont une grande affinité pour le sol et de ce fait présentent un pourcentage de gain pondéral élevé. Ce pourcentage de gain pondéral peut être varié d'un facteur 1,4 à 12,2 selon l'étoffe, en utilisant un dépôt au foulardage ou à la Jeannette. Pour les études de relargage, les textiles enduits ont été dopés sous enceinte à la vapeur saturante de toluène pendant des durées variables entre 30 min et 4 jours.

Les mesures des taux d'émission des étoffes enduites et dopées corrélées avec la masse de sol-gel déposée et la masse de toluène adsorbée lors du dopage ont fait apparaître des affinités différentes des étoffes vis-à-vis du toluène et un effet « barrière » du sol-gel pour le relargage du polluant. Ainsi, les étoffes très « adsorbuses » de toluène stockent celui-ci par transfert de masse du sol-gel aux fibres lors du dopage. Lors du relargage, le toluène devant retraverser la « barrière » de sol-gel, le relargage est d'autant plus lent que la masse de sol-gel déposée est élevée. Les taux d'émission obtenus avec les étoffes sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus avec les matériaux monolithiques à base de sol-gel pur. Ils peuvent être variés sur une gamme de concentrations plus large entre 300 à $6,5 \cdot 10^4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Les résultats que nous avons obtenus au cours de cette étude sont particulièrement importants car ils apportent un nouvel éclairage sur le choix des étoffes à privilégier pour la production de matériaux émissifs de référence. Il est en effet possible de moduler le taux d'émission avec un choix éclairé de l'étoffe, de la masse de sol-gel à déposer et de la durée de dopage. Ainsi, pour l'obtention d'un faible taux d'émission pour un adsorbat hydrophobe, nous choisirons une étoffe très hydrophobe présentant une très grande affinité pour l'adsorbat, qui sera recouverte d'un sol-gel hydrophile servant de barrière. Ce matériau sera dopé faiblement. Inversement, pour un taux d'émission élevé, le même substrat sera recouvert d'un matériau sol-gel ayant une forte affinité avec l'adsorbat. Ce matériau sera alors fortement dopé. Un raisonnement similaire pourra être appliqué pour des adsorbats hydrophiles. Nous voyons alors le potentiel immense des textiles « techniques ». La seule contrainte sera leur prétraitement, notamment pour les textiles ayant adsorbé divers polluants au cours de leur fabrication et stockage. Ce prétraitement devra être appliqué à la fois au textile avant et après dépôt de matériau sol-gel pour éviter toute pollution avant le dopage avec l'adsorbat choisi.

Au cours de ce travail, nous avons été confrontés à des problèmes de conservation des matériaux. Les études de conservation de longue durée des matrices monolithiques vierges ont montré une évolution des distributions de tailles de pores avec la durée de stockage. Ce phénomène avait été attribué à la présence d'eau résiduelle dans les matrices qui attaque la silice en particulier pour les matrices basiques comportant un groupement amine. La présence d'eau est due au protocole de séchage qui implique l'arrêt du séchage lorsque l'humidité relative dans l'enceinte atteint 5%. Ce choix était fondé sur l'observation d'une fragilité des matériaux lorsque ceux-ci étaient totalement séchés. Pour parfaire le protocole de séchage, une étude plus approfondie serait nécessaire avec la quantification de l'eau résiduelle dans les matrices en fonction de l'humidité imposée en fin de séchage. Cette quantification peut être réalisée avec la mesure du spectre proche-IR des matrices, dans la gamme de longueur d'onde entre 1250 et 2500 nm en suivant l'évolution des bandes vibrationnelles caractéristiques des

groupements silanols libres à 1369 et 2197 nm et l'apparition d'une bande caractéristique de la présence d'eau à 1900 nm. Cette quantification implique l'établissement d'une courbe d'étalonnage de l'hydratation de chaque matériau.

Une autre méthode pour s'affranchir du problème d'eau résiduelle sans fragiliser le matériau est de doper immédiatement les matériaux après leur séchage « imparfait ». Un premier essai avait été réalisé avec succès avec une matrice hybride TMOS/PhTMOS pour laquelle la distribution de tailles de pores n'a pas évolué au bout de 13 mois de conservation. La matrice TMOS/PhTMOS, étant la plus hydrophobe, pour pouvoir confirmer un nouveau protocole de préparation des matrices, d'autres essais doivent être réalisés avec les matrices les plus hydrophiles.

Ce premier travail a concerné des adsorbats hydrophobes à forte et à faible tension de vapeur saturante que sont le toluène et le naphthalène et a montré la faisabilité de produire des matériaux émissifs monolithiques et textiles. La voie est donc ouverte pour les adsorbats similaires tels que les xylènes, le 1,2,4-triméthylbenzène, le 1,4-dichlorobenzène, l'éthylbenzène et le styrène, qui font partie de la liste des dix composés organiques volatils concernés par l'étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement. Pour les adsorbats hydrophiles que sont l'acétaldéhyde et le 2-butoxyéthanol qui présentent des tensions de vapeur saturante élevées, la stratégie proposée pour les textiles techniques en fonction des affinités de l'étoffe et du sol-gel pour l'adsorbat reste valable et devra être testée. Le cas du formaldéhyde reste le plus compliqué du fait de son instabilité sous forme de monomère. Au cours ce travail, nous avons exploré la possibilité d'utiliser un adduit de formaldéhyde telle que l'hexamine. Ce travail préliminaire, qui n'a pas été poursuivi par manque de temps, reste d'actualité.

Comme mentionné dans le manuscrit, l'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse ont donné lieu à un dépôt de brevet ainsi qu'à plusieurs communications orales et par affiches lors de congrès nationaux et internationaux. L'invention concerne un procédé de préparation de matériaux sol-gel silicatés nanoporeux monolithiques permettant de moduler les distributions de tailles de pores pour une même composition de départ et ceci sans ajout d'agent structurant. Les diverses communications sont présentées ci-dessous :

Communications orales

- Journée des doctorants du NIMBE, Présentation du sujet de thèse devant l'ensemble du NIMBE, 11 Décembre 2015, Orme des Merisiers, CEA-Saclay, France ;
- Journée des doctorants du Département SAGE à l'IMT Lille Douai, Présentation du sujet de thèse à l'ensemble du Département, Mines Douai, 23 Mai 2016, Douai, France ;
- Journée des doctorants du NIMBE, Présentation des travaux de 1^{ère} année de thèse devant l'ensemble du NIMBE, 09 Décembre 2016, Orme des Merisiers, CEA-Saclay ;

- Journée des doctorants du NIMBE, Présentation des travaux de 3^{ème} année de thèse devant l'ensemble du NIMBE, 15 Décembre 2017, Orme des Merisiers, CEA-Saclay ;
- Présentation travaux de 3^{ème} année, 24 janvier 2018, Département SAGE, IMT Lille Douai.

Communications par affiche

- Polymères hybrides organiques-inorganiques fonctionnalisés pour le relargage contrôlé de composés organiques volatils : application à la production de matériaux standards émissifs, C. Tran, S. Crunaire, J-L. Wojkiewicz, P. Coddeville, T-H. Tran-Thi, Journée de la Fédération de Chimie Physique, 24 Juin 2016, Orsay, France ;
- Functionalized hybrid organic-inorganic porous polymers as standard emissive materials for the controlled release of volatile organic compounds, C. Tran, S. Crunaire, J-L. Wojkiewicz, P. Coddeville, T-H. Tran-Thi, ISGS Summer School 2016, 24-27 Juillet 2016, Berlin, Allemagne ;
- Synthesis and study of functionalized nanoporous materials for specific trapping of volatile organic compounds. Application for the production of reference emissive standard materials, C. Tran, S. Crunaire, J-L. Wojkiewicz, P. Coddeville, G. Le Chevallier, C. Rivron, T-H. Tran-Thi, Participation à la Journée de l'Ecole Doctorale 2MIB-Université Paris Saclay, 08 Novembre 2016, INSTN CEA Saclay, France ;
- Synthèse et étude de matériaux nanoporeux fonctionnalisés pour le piégeage spécifique de composés organiques volatils. Application à la production de matériaux standards émissifs de référence, C. Tran, S. Crunaire, J-L. Wojkiewicz, P. Coddeville, G. Le Chevallier, C. Rivron, T-H. Tran-Thi, Journées Interdisciplinaires sur la Qualité de l'Air (JIQA), 2-3 Février 2017, Villeneuve-d'Ascq, France ;
- Synthesis and study of functionalized nanoporous materials for specific trapping of volatile organic compounds: production of reference emissive standard materials, C. Tran, S. Crunaire, J-L. Wojkiewicz, P. Coddeville, G. Le Chevallier, C. Rivron, T-H. Tran-Thi, ISGS Sol-Gel, 3-8 septembre 2017, Liège, Belgique ;
- Synthesis and study of functionalized nanoporous materials for specific trapping of volatile organic compounds: production of reference emissive standard materials, C. Tran, S. Crunaire, J-L. Wojkiewicz, P. Coddeville, G. Le Chevallier, C. Rivron, T-H. Tran-Thi, Participation à la Journée de l'Ecole Doctorale 2MIB-Université Paris Saclay, 17 Octobre 2017, ENS Cachan, France.

Références bibliographiques

Actu-Environnement, 24 juin 2011. Formaldéhyde dans les colles : l'industrie du bois et de l'ameublement en quête de substitut :

<https://www.actu-environnement.com/ae/news/formaldehyde-colles-panneaux-particules-substitution-12863.php4>

ADEME, 2017. Guide « Un air sain chez soi » :

http://www.arcad-ca.fr/documents/expo%20QAI-Version%20Finale_ARCAD.pdf

Adachi, T., & Sakka, S. (1988). The role of N, N-dimethylformamide, a DCCA, in the formation of silica gel monoliths by sol-gel method. *Journal of non-crystalline solids*, 99(1), 118-128.

AFSSET, août 2009. Valeurs guides de qualité d'air intérieur – le naphthalène. Rapport d'expertise relatif à la proposition de valeur guide de qualité de l'air intérieur pour le naphthalène.

ALothman, Z. (2012). A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902.

ANSES, juillet 2007. Valeurs guides de qualité d'air intérieur – Document cadre et éléments méthodologiques : <https://www.anses.fr/fr/system/files/AIR2004etVG001Ra.pdf>

ANSES, septembre 2009. Valeurs guides de qualité d'air intérieur – Le trichloroéthylène.

ANSES, 02/07/2014. Qualité de l'air intérieur : l'Anses propose deux valeurs guides pour l'acétaldéhyde.

ANSES, 2016. Les produits biocides – Définition, cadre réglementaire et rôle de l'Agence.

ANSES, 2016. Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur – Méthodes d'élaboration de valeurs guides de qualité d'air intérieur. Rapport d'expertise collective.

ANSES, 28/04/2016. Étiquetage des produits de construction et de décoration au regard de l'émission en COV.

ANSES, 17 février 2016. Avis de l'Anses relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement de la limite de qualité du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène. Avis du 19 décembre 2014 révisé le 26 janvier 2016.

ANSES, janvier 2018. Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur – Benzène.

ANSES, 15/05/2018. Évaluation des risques sanitaires liés à la présence de formaldéhyde – Présentation des travaux de l'Agence.

ANSES, 15/05/2018. Qualité de l'air intérieur – L'ANSES mobilisée depuis de nombreuses années pour évaluer les risques liés à la pollution de l'air intérieur.

ANSES, juillet 2018. Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur – Le toluène.

ANSES, juillet 2018. Liste des Valeurs guides de qualité d'air intérieur de l'ANSES.

ANSES, 23/07/2018. Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur (VGAI) – Présentation et travaux de l'Agence.

Approflon Solutions PTFE : <http://www.approflon.com/ptfe-vierge/>

Association Asthme & Allergies, 2012. Allergies et air intérieur : un lien sous-estimé : <https://asthme-allergies.org/jfa2012/allergies-et-air-interieur-un-lien-sous-estime/>

Axley, J. W. (1991). Adsorption modelling for building contaminant dispersal analysis. *Indoor Air*, 1(2), 147-171.

Bamago, W., 2015. Capteurs chimiques à base de matrices nanoporeuses pour la détection de métabolites volatils de la tuberculose. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud.

Bentayeb, M., Billionnet, C., Baiz, N., Derbez, M., Kirchner, S., & Annesi-Maesano, I. (2013). Higher prevalence of breathlessness in elderly exposed to indoor aldehydes and VOCs in a representative sample of French dwellings. *Respiratory medicine*, 107(10), 1598-1607.

Biomnis (Biologie Médicale Spécialisée), 2013. Toluène et acide hippurique.

Blondeau, P., 1996. Contribution à l'amélioration de la qualité globale des ambiances habitées : rôle de la ventilation en période estivale. Thèse de doctorat : LEPTAB, Université de la Rochelle.

Böttcher, H., Kallies, K. H., Haufe, H., & Seidel, J. (1999). Silica Sol-Gel Glasses with Embedded Organic Liquids. *Advanced Materials*, 11(2), 138-141.

Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.

Bryans, T. R., Brawner, V. L., & Quitevis, E. L. (2000). Microstructure and porosity of silica xerogel monoliths prepared by the fast sol-gel method. *Journal of sol-gel science and technology*, 17(3), 211-217.

Calvo-Muñoz, M. L., 2000. Capteurs chimiques de benzène et de toluène à base de polymères inorganiques et hybrides organique-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel. Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay.

Calvo-Muñoz, M. L., Truong, T. T., & Tran-Thi, T. H. (2002). Chemical sensors of monocyclic aromatic hydrocarbons based on sol–gel materials: kinetics of trapping of the pollutants and sensitivity of the sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 87(1), 173-183.

Cancer-Environment, 03/09/2018. Composés organiques volatils dans l'air : <http://www.cancer-environnement.fr/343-Composes-Organiques-Volatils-COV-dans-lair.ce.aspx>

Cancer-Environnement, 3 septembre 2018. Naphtalène et risques de cancer : <http://www.cancer-environnement.fr/424-Naphtalene.ce.aspx>

Cerqueira, M., Gomes, L., Tarelho, L., & Pio, C. (2013). Formaldehyde and acetaldehyde emissions from residential wood combustion in Portugal. *Atmospheric environment*, 72, 171-176.

Ciriminna, R., & Pagliaro, M. (2013). Sol–gel microencapsulation of odorants and flavors: opening the route to sustainable fragrances and aromas. *Chemical Society Reviews*, 42(24), 9243-9250.

Ciriminna, R., Fidalgo, A., Pandarus, V., Beland, F., Ilharco, L. M., & Pagliaro, M. (2013). The sol–gel route to advanced silica-based materials and recent applications. *Chemical reviews*, 113(8), 6592-6620.

CNISAM, 2010. Prévenir la pollution de l'air intérieur – Choisir les matériaux de construction pour prévenir la pollution de l'air intérieur.

CNESST, 2004. Répertoire toxicologique – Toluène : http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=1545#ref_96

Collignon, F., 26 février 2008. Cahier technologique Sol-Gel. Centre de Ressources Technologiques en Chimie (CerTech)

Crank, J. 1975. The mathematics of diffusion. 2nd Edition, Oxford Science Publication, Great Britain:
http://www.eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS%26COMPONENTS/Xe_damage/Crank-The-Mathematics-of-Diffusion.pdf

Crunaire, S., Marcoux, P. R., Guillemot, L. H., Ngo, K. Q., Mallard, F., Moy, J. P., & Tran-Thi, T. H. (2012). Discriminating Bacteria With Functionalised Nanoporous Xerogels. *Procedia Chemistry*, 6, 125-131.

CTTN-IREN, septembre octobre 2014. Acrylique modacrylique – Fibres synthétiques : https://www.cttn-iren.com/pdf/0307906001423062775_04_02_15.pdf

Dagnelie, R., 2009. Développement d'un capteur chimique de polluants atmosphériques à transduction optique et à base de matériaux nanoporeux : application à la détection des composés carbonylés pour le contrôle de la qualité de l'air. Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay.

Dave, B. C., Dunn, B., Valentine, J. S., & Zink, J. I. (1994). Sol-gel encapsulation methods for biosensors. *Analytical Chemistry*, 66(22), 1120A-1127A.

Dayan, 2015. Les fibres textiles : <http://chimphys.smauernco.free.fr/pages%20chimphys/BTS/DM1/01%20-%20Les%20fibres%20textiles%20-%20Cours%20Compleet.pdf>

De Bortoli, M., Kephelopoulos, S., Kirchner, S., Schauenburg, H., & Vissers, H. (1999). State-of-the-Art in the Measurement of Volatile Organic Compounds Emitted from Building Products: Results of European Interlaboratory Comparison. *Indoor Air*, 9(2), 103-116.

De Groot, A. C., & Veenstra, M. (2010). Formaldehyde-releasers in cosmetics in the USA and in Europe. *Contact Dermatitis*, 62(4), 221-224.

Duflot Industrie. Barrière isolante thermique antifeu, procédé de fabrication d'une telle barrière, vêtement comprenant au moins une telle barrière en tant qu'isolant interne. Brevet EP 1129633A1 [En ligne]. **05/09/2001** : <https://patentimages.storage.googleapis.com/21/ff/64/cd42e3808d239e/EP1129633A1.pdf>

EEE-RM Working group, 2003. The Selection and Use of Reference Materials. EA-4/14 INF : 2003.

Espaces Info Énergie, 2011. Guide des matériaux isolants : http://www.cg43.fr/sites/cg43/IMG/pdf/guide_des_materiaux__isolants.pdf

FCBA INFO, 2013. Étude bibliographique sur les émissions de formaldéhyde dans des bois collés – Études des mécanismes d'émission du formaldéhyde dans le secteur des panneaux.

Fédération française du bâtiment, février 2017. Qualité de l'air intérieur – Enjeux et bonnes pratiques pour les métiers du bâtiment.

Fibremax Ltd, 2002. Les caractéristiques des fibres aramides : <http://www.aramid.eu/caracteristiques.html>

Gavalas, V. G., Andrews, R., Bhattacharyya, D., & Bachas, L. G. (2001). Carbon nanotube sol-gel composite materials. *Nano Letters*, 1(12), 719-721.

George, G. A., & Morris, G. C. (1968). The intensity of absorption of naphthalene from 30 000 cm⁻¹ to 53 000 cm⁻¹. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 26(1), 67-71.

Gourlot, 2012. Présentation : Qualité de la fibre de coton : <http://www.sesric.org/imgs/news/image/756-pre-1.pdf>

Haufe, H., Muschter, K., Siegert, J., & Böttcher, H. (2008). Bioactive textiles by sol-gel immobilised natural active agents. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 45(1), 97-101.

HCSP (Haut Conseil de la Santé Publique), janvier 2012. Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos – Le naphthalène. Rapport du groupe de travail.

Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical reviews*, 90(1), 33-72.

Hennebert, P. (1988). Solubility and diffusion coefficients of gaseous formaldehyde in polymers. *Biomaterials*, 9(2), 162-167.

Howard-Reed, C., Liu, Z., Benning, J., Cox, S., Samarov, D., Leber, D., ... & Little, J. C. (2011). Diffusion-controlled reference material for volatile organic compound emissions testing: Pilot inter-laboratory study. *Building and Environment*, 46(7), 1504-1511.

INERIS, 25/05/2005. Éthylbenzène – Données technico-économiques sur les substances chimiques en France.

INERIS, 03/04/2006. Xylène – Données technico-économiques sur les substances chimiques en France.

INERIS, 25/02/2010. Formaldéhyde – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

INERIS, 27/09/2011. Chloroforme – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

INERIS, 07/04/2014. Tétrachloroéthylène – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

INERIS, 21/12/2015. Naphtalène – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

INERIS, 20/12/2016. Toluène – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

INERIS, 29/01/2017. Acétaldéhyde – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

INRS, 2000. Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques. Étude comparative. INRS ND 2126-179-00. Cahiers de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail – N°179, 2^{ème} trimestre 2000.

INRS, 2002. Les fibres de carbone et de graphite. Éléments pour une évaluation du risque : <file:///C:/Users/admin-local/Downloads/tf119.pdf>

INRS, 2004. Fiche toxicologique n°120 – Aldéhyde acétique

INRS, 2005. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail – Adsorption. ED 4263.

INRS, 2006. Fiche toxicologique n°82 – Trichlorométhane

INRS, 2007. Fiche toxicologique n°204 – Naphtalène.

INRS, 2010. Fiche N° DEM 060 – Toluène.

INRS, 2011. Fiche toxicologique n°7 – Aldéhyde formique et solutions aqueuses.

INRS, 2011. Fiche toxicologique n°49 – Benzène.

INRS, 2012. Fiche toxicologique n°29 – Tétrachloroéthylène.

INRS, 2012. Fiche toxicologique n°74 – Toluène

INRS, 2015. Fiche toxicologique n°57 – Acroléine

INRS, 2016. Fiche toxicologique n°2 – Styrène

INRS, 2016. Fiche toxicologique n°224 – Le 1,4-dichlorobenzène.

INRS, 2017. Fiche toxicologique sur le polyéthylène.

INSPQ – Centre d’expertise et de référence en santé publique, 26 février 2003. Moisissures en milieu intérieur et risque pour la santé : <https://www.inspq.qc.ca/bise/moisissures-en-milieu-interieur-et-risque-pour-la-sante>

ISO Guide 30, 2015. Matériaux de référence – Bonne pratique d’utilisation des matériaux de référence : <https://www.iso.org/fr/standard/46209.html>

ISO 16000-9, 2006. Air intérieur. Partie 9 : Dosage de l’émission de composés organiques volatils de produits de construction et d’objets d’équipement – Méthode de la chambre d’essai d’émission.

ISO 16000-10, 2006. Air intérieur. Partie 10 : Dosage de l'émission de composé organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement – Méthode de la cellule d'essai d'émission.

ISO 16000-25, 2011. Air intérieur. Partie 25 : Dosage de l'émission de composés semi-volatils des produits de construction – Méthode de la micro-chambre.

Jerónimo, P. C., Araújo, A. N., & Montenegro, M. C. B. (2007). Optical sensors and biosensors based on sol-gel films. *Talanta*, 72(1), 13-27.

Jo, W. K., Weisel, C. P., & Lioy, P. J. (1990). Routes of chloroform exposure and body burden from showering with chlorinated tap water. *Risk Analysis*, 10(4), 575-580.

JORF, 13 mai 2011. Arrêté du 19 avril relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils. JORF n°0111 du 13 mai 2011 page 8284 texte n°15 : <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000023991852&categorieLien=id>

Judeinstein, P., & Sanchez, C. (1996). Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. *Journal of Materials Chemistry*, 6(4), 511-525.

Kajihara, K. (2013). Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1(2), 121-133.

Kim, K., Jang, K. Y., & Upadhye, R. S. (1991). Hollow Silica Spheres of Controlled Size and Porosity by Sol-Gel Processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(8), 1987-1992.

Krase, N. W., & Goodman, J. B. (1930). Vapor pressure of toluene up to the critical temperature. *Industrial & Engineering Chemistry*, 22(1), 13-13.

Krause, C., Klein, S., Kärger, J., & Maier, W. F. (1996). Pulsed field gradient NMR studies of small molecule diffusion in amorphous microporous silicas. *Advanced Materials*, 8(11), 912-916.

Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *nature*, 359(6397), 710.

Lechner, M., Fille, M., Hausdorfer, J., Dierich, M. P., & Rieder, J. (2005). Diagnosis of bacteria in vitro by mass spectrometric fingerprinting: a pilot study. *Current microbiology*, 51(4), 267-269.

Léger, C. (2017). Le Langage des Nez[®], nouveau référentiel mis en place pour le suivi des odeurs. Expérience d'Air Normand, association agréée de surveillance de la qualité de l'air en Haute-Normandie. POLLUTION ATMOSPHERIQUE N°234 AVRIL – JUIN 2017 : <http://odel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=5231>

Li, Z., Mulholland, J. A., Romanoff, L. C., Pittman, E. N., Trinidad, D. A., Lewin, M. D., & Sjödin, A. (2010). Assessment of non-occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons through personal air sampling and urinary biomonitoring. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(5), 1110-1118.

Liu, Z., Liu, X., Zhao, X., Cox, S. S., & Little, J. C. (2013). Developing a reference material for diffusion-controlled formaldehyde emissions testing. *Environmental science & technology*, 47(22), 12946-12951.

LNE, 2005. Nouvelles demandes en matériaux de références certifiés – cas de secteurs émergents : environnement : biologie et autres : https://documents.lne.fr/publications/actes_11e_congres_metrologie/183.pdf

LSCQA, décembre 2004. Étude n°7 – 2004 : Programme d'évaluation du tube radiello pour la mesure des BTX.

Macknick, A. B., & Prausnitz, J. M. (1979). Vapor pressures of high-molecular-weight hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24(3), 175-178.

Mahltig, B., Fiedler, D., Fischer, A., & Simon, P. (2010). Antimicrobial coatings on textiles—modification of sol–gel layers with organic and inorganic biocides. *Journal of sol-gel science and technology*, 55(3), 269-277.

Manoukian, A., Buiron, D., Temime-Roussel, B., Wortham, H., & Quivet, E. (2016). Measurements of VOC/SVOC emission factors from burning incenses in an environmental test chamber: influence of temperature, relative humidity, and air exchange rate. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7), 6300-6311.

Maupetit, F., & Squinazi, F. (2009). Characterization of benzene and formaldehyde emissions from burning incense and scented candles indoors: Development of exposure scenarios and recommendations for use. *Environnement, Risques & Santé*, 8(2), 109-118.

Mazza, M., 2009. Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO₂ supercritique. Thèse en Sciences des agroressources.

McAlary, T., Groenevelt, H., Disher, S., Arnold, J., Seethapathy, S., Sacco, P., ... & Górecki, T. (2015). Passive sampling for volatile organic compounds in indoor air-controlled laboratory comparison of four sampler types. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(5), 896-905.

Michud, A., Giustini, B. Mars 2010. Les fibres cellulosiques à usage textile : <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2010/fibre-cellulose-textile.htm>

Ministère des Solidarités et de la Santé, 26 janvier 2017. Les plans d'actions nationaux (Plan National Santé-Environnement) : <https://solidarites-sante.gouv.fr/sante-et-environnement/les-plans-d-action-nationaux/>

Ministère de la transition écologique et solidaire, 26 juin 2017. Plan national 2004 – 2008 Santé Environnement : Franchir une nouvelle étape dans la prévention des risques sanitaires liés à l'environnement.

Ministère de la transition écologique et solidaire, 11/01/2018. Qualité de l'air intérieur : <https://www.ecologie-solidaire.gouv.fr/qualite-lair-interieur>

Mosqueron, L., Nedellec, V. (2001). *Inventaire des données françaises sur la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments.* Rapport n° DDD/SB-2002-23. Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur.

Nazaroff, W. W., & Goldstein, A. H. (2015). Indoor chemistry: research opportunities and challenges. *Indoor air*, 25(4), 357-361.

Némoz, G., 2011. Le Textile, un matériau multifonctionnel : http://www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie_habitat_207.pdf

Nicolas, M. (2006). Ozone et qualité de l'air intérieur : interactions avec les produits de construction et de décoration. Océan, Atmosphère. Université Paris-Diderot – Paris VII, 2006. Français. <tel-00134593>

Nohr, M., Horn, W., Wiegner, K., Richter, M., & Lorenz, W. (2014). Development of a material with reproducible emission of selected volatile organic compounds— μ -Chamber study. *Chemosphere*, 107, 224-229.

Nohr, M., Horn, W., Jann, O., Richter, M., & Lorenz, W. (2015). Development of a multi-VOC reference material for quality assurance in materials emission testing. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 407(11), 3231-3237.

Observatoire régional de santé d'Ile-de-France, décembre 2007. Les composés organiques volatils (COV) – État des lieux : définition, sources d'émission, exposition, effets sur la santé.

OQAI, juillet 2005. Hiérarchisation sanitaire des paramètres d'intérêt pour l'observation de la qualité de l'air intérieur : Application aux phtalates, paraffines chlorées à chaîne courte, organo-étains, alkyl phénols et retardateurs de flamme bromés – Rapport final DDD-SB/2005-87.

OQAI, 2006. Indoor Air Quality Observatory. National survey, Indoor air quality in French dwellings. Final report.

OQAI, 2008. Caractéristiques, fréquentation et qualité d'air (lieux de loisirs : les piscines) : <http://www.oqai.fr/oqai.aspx?idarchitecture=231&country=>

OQAI, 2011. Détermination de la contamination de l'air intérieur des piscines par les sous-produits de désinfection – Rapport final. Rapport ESE_SB/2010-098.

Organisation Mondiale de la Santé, 2017. *Preventing non communicable diseases (NCDs) by reducing environmental risk factors:*

<http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/258796/WHO-FWC-EPE-17.01-eng.pdf;jsessionid=06ED52B606A9120E6AD3474033740B05?sequence=1>

Owens, G. J., Singh, R. K., Foroutan, F., Alqaysi, M., Han, C. M., Mahapatra, C., ... & Knowles, J. C. (2016). Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 77, 1-79.

Paolacci, H. 2006. Capteurs chimiques à transduction optique de polluants atmosphériques à base de matériaux nanoporeux. Application au formaldéhyde et autres composés carbonylés. Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay.

Park, S. Y., & Pendleton, P. (2012). Mesoporous silica SBA-15 for natural antimicrobial delivery. *Powder technology*, 223, 77-82.

Picbleu – habitat durable, 10/10/2018. Les émissions de particules fines du chauffage bois polluent l'air : <https://www.picbleu.fr/page/les-emissions-de-particules-fines-du-chauffage-bois-polluent-l-air>

Poulhet, G., 2014. Développement et applications de capteurs passifs pour la mesure in-situ des émissions de composés organiques volatils dans les environnements intérieurs. Thèse de doctorat en chimie ; Spécialité : Optiques et Lasers, Physicochimie et Atmosphère.

Pinzelli, R., 10 février 1995. Techniques de l'Ingénieur : Fibres aramides pour matériaux composites. Réf. : A3985 V1

Propriétés et utilisations des fibres naturelles, artificielles et synthétiques. Thème : les matériaux :

http://ekldata.com/PhjfhQ_xNDT7pHAZ-UsErBX5zeo/tableau-proprie-te-s-fibres.pdf

Quellet, C. 10 décembre 2016. Microencapsulation des parfums en cosmétique. Article issu de « Procédés chimie – bio – agro / Formulation ». Réf. : J2216 V1. Techniques de l'Ingénieur.

Radin, S., Ducheyne, P., Kamplain, T., & Tan, B. H. (2001). Silica sol-gel for the controlled release of antibiotics. I. Synthesis, characterization, and in vitro release. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 57(2), 313-320.

Rescoll, 2009. Dossier technique - Le Procédé Sol-Gel. Article Blog Rescoll: <https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll.pdf>

Risholm-Sundman, M., Larsen, A., Vestin, E., & Weibull, A. (2007). Formaldehyde emission – comparison of different standard methods. *Atmospheric Environment*, 41(15), 3193-3202.

Ritger, P. L., & Peppas, N. A. (1987). A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. *Journal of controlled release*, 5(1), 23-36.

Rizk, M., 2015. Développement, validation et mise en œuvre sur le terrain d'une méthode de caractérisation in-situ des processus de sorption des composés organiques volatils par les matériaux de construction. Thèse de doctorat, Université de Lille 1.

Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., & Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36), 3559-3592.

Sun, L-M., Meunier, F., Brodu, N., Manero, M-H. **10 décembre 2016.** Adsorption – Aspects théoriques. Article issu de « Procédés chimie – bio – agro / Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique ». Réf. : J2730 V2. Techniques de l'Ingénieur.

Tewari, P. H., Hunt, A. J., & Lofftus, K. D. (1985). Ambient-temperature supercritical drying of transparent silica aerogels. *Materials Letters*, 3(9-10), 363-367.

Treybal, R. E., 1981. Mass-transfer operations. McGraw-Hill International Editions. Paris.

Uchida, N., Ishiyama, N., Kato, Z., & Uematsu, K. (1994). Chemical effects of DCCA to the sol-gel reaction process. *Journal of materials science*, 29(19), 5188-5192.

Uhde, E., & Salthammer, T. (2007). Impact of reaction products from building materials and furnishings on indoor air quality—A review of recent advances in indoor chemistry. *Atmospheric Environment*, 41(15), 3111-3128.

Van Bommel, M. J., & De Haan, A. B. (1995). Drying of silica aerogel with supercritical carbon dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186, 78-82.

Veith, S. R., Hughes, E., & Pratsinis, S. E. (2004). Restricted diffusion and release of aroma molecules from sol-gel-made porous silica particles. *Journal of Controlled Release*, 99(2), 315-327.

Wang, P., Zhu, Y., Yang, X., & Chen, A. (2008). Prolonged-release performance of perfume encapsulated by tailoring mesoporous silica spheres. *Flavour and fragrance journal*, 23(1), 29-34.

Wei, J., Wang, H., Deng, Y., Sun, Z., Shi, L., Tu, B., ... & Zhao, D. (2011). Solvent evaporation induced aggregating assembly approach to three-dimensional ordered mesoporous silica with ultralarge accessible mesopores. *Journal of the American Chemical Society*, 133(50), 20369-20377.

Weidmann, D., 2010. Aide-mémoire – Textiles techniques. Ed. Dunod, juin 2010.

Weschler, C. J. (2004). Chemical reactions among indoor pollutants: what we've learned in the new millennium. *Indoor air*, 14(s 7), 184-194.

White, F.M., 1988. Heat and mass transfer. New York, Addison-Wesley Pub. Co.

Woolfenden, E. (2010). Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air: Part 1: Sorbent-based air monitoring options. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2674-2684.

Woolfenden, E. (2010). Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2685-2694.

World Health Organization, 2018. WHO guidelines for indoor air quality: <http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/policy/who-guidelines-for-indoor-air-quality>

Zarzycki, J., Prassas, M., & Phalippou, J. (1982). Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels. *Journal of materials science*, 17(11), 3371-3379.

Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24), 6024-6036.

Annexe : Mesure de la surface spécifique et de la porosité

✚ Introduction

Les principales méthodes de mesure de la surface spécifique d'adsorption sont fondées sur la détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption physique soit le volume d'un gaz inerte adsorbé en fonction de la pression d'équilibre. Le solide est maintenu à température ambiante. Cette courbe permet de relier l'activité du gaz adsorbé en surface du solide à l'activité du gaz contenu dans l'atmosphère avec laquelle le solide est en équilibre.

L'adsorption physique n'implique pas de liaison spécifique entre la surface et l'adsorbat. Il s'agit d'un phénomène peu énergétique consistant à la condensation de molécules de gaz inerte en surface des pores du solide.

✚ Notions d'isothermes d'adsorption physique

L'appareil de mesure est présenté sur la *Figure 88*. Pour réaliser une mesure BET (Brunauer, Emmet et Teller), il faut préparer l'échantillon en évacuant les molécules d'eau ou de CO₂ qui se seraient déposées dans la structure poreuse. Un dégazage de l'échantillon est effectué sous vide et à température appropriée. Ensuite, le porte-échantillon est mis en place sur le poste d'analyse, et est immergé dans un bain réfrigérant d'azote liquide. À l'aide de l'hélium, le volume mort, c'est-à-dire le volume du porte-échantillon non occupé par l'échantillon lui-même, est calculé. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte-échantillon. Ces quantités de gaz doivent être parfaitement connues, impliquant de thermostatier très précisément l'emplacement où cette mesure va s'effectuer.

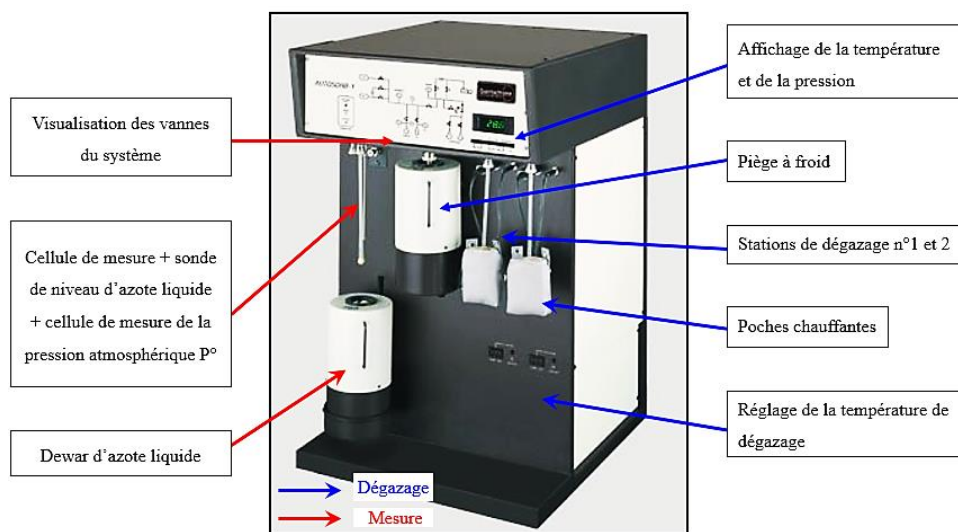


Figure 88 : Schéma décrivant l'appareil BET.

Les allures des isothermes d'adsorption renseignent sur les caractéristiques structurales des matrices. Une première classification a été établie par Brunauer, Deming, Deming et Teller, classification reprise ensuite en 1985 par l'IUPAC. Les différentes isothermes sont décrites dans la **Figure 89**.

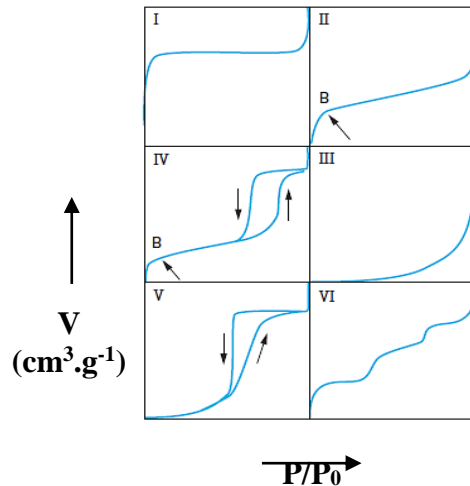


Figure 89 : Isothermes d'adsorption données par l'IUPAC.

- La classe I concerne les matériaux microporeux dont les tailles de pores sont inférieures à 20 Å tels que les zéolithes ou certains charbons actifs. L'isotherme doit être établie à des pressions faibles pour lesquelles les pores sont remplis d'une monocouche d'adsorbat. Au-delà d'une certaine pression, les pores sont saturés, ce qui est caractérisé par une horizontale ;
- L'isotherme d'adsorption de type II est dite multimoléculaire en raison de l'augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux ;
- La classe III concerne les matériaux non poreux présentant une faible interaction entre adsorbat et adsorbant, par exemple comme l'eau sur du graphite ;
- L'isotherme d'adsorption de type IV possède la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II et ce pour des pressions relatives les plus faibles. Passé le point noté B, un palier de saturation est atteint. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. Nous observons ensuite un phénomène de désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores, ce qui se traduit par une hystérésis ;
- La classe V correspond aux matériaux mésoporeux présentant une interaction faible entre adsorbat et adsorbant ;
- Enfin, la dernière isotherme d'adsorption de type VI est dite à marches. Elle est obtenue dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment les unes après les autres comme pour le graphite.

✚ Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique des matériaux sol-gel est déterminée en utilisant deux méthodes analytiques. La méthode BET est la plus utilisée et son utilisation implique les hypothèses suivantes :

- La surface de l'adsorbant peut être recouverte par 0, 1, 2, ..., n couches d'adsorbat. Les molécules qui s'adsorbent sur une couche sont supposées constituer des sites d'adsorption pour une nouvelle couche. Cette première hypothèse permet de considérer l'existence d'une grande quantité de molécules adsorbées ;
- Il existe à tout moment un équilibre entre la couche d'ordre n-1 et la couche d'ordre n. le nombre de molécules qui se sont condensées, passant d'une couche à la phase vapeur, est égale au nombre de molécules qui viennent se condenser sur la couche n-1 ;
- Il existe une différence entre la première couche adsorbée et les suivantes. En effet, cette couche 1 subit l'effet de surface tandis que l'effet sur les molécules appartenant aux couches supérieures est négligeable. Soit l'énergie d'adsorption correspondant à la formation de la n^{ième} couche, E_n :

$E_n = E_L$ (E_L = énergie de liquéfaction) si $n > 1$ et $E_n \neq E_L$ si $n = 1$ (elle dépend de l'interaction entre la surface et l'adsorbat)

L'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre. Il est possible de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restant effectivement gazeuse. Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante. Elle relie le volume de gaz adsorbé V_A en fonction de la pression relative d'équilibre $\frac{P}{P_0}$ (Équation n° 16) :

$$\frac{1}{V_A \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Équation n°16}$$

Avec : P la pression du gaz à l'équilibre
P₀ la pression de vapeur saturante
V_A le volume de gaz adsorbé par quantité de matière poreuse (cm³.g⁻¹)
V_m le volume correspondant à la couche monomoléculaire complète (cm³)
C la constante se rapportant à la chaleur de liquéfaction et à la chaleur d'adsorption de la 1^{ère} couche moléculaire. Elle permet de connaître l'amplitude des interactions entre l'adsorbable et l'adsorbant.

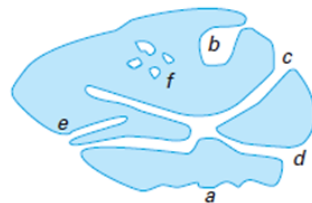
Cette équation permet ensuite de déterminer la surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) donnée par la relation suivante (*Équation n° 17*) :

$$S_{BET} = N_m \sigma = \frac{V_m N \sigma}{V_M} \times 10^{-20} (\text{m}^2) \quad \text{Équation n° 17}$$

Avec : N_m le nombre de molécules présentes dans la monocouche
 σ la surface occupée par une molécule d'adsorbable (en Å^2) ; dans le cas du diazote, $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ à 77 °K .
 N le nombre d'Avogadro égal à $6,023 \cdot 10^{23} \text{ molécules} \cdot \text{mol}^{-1}$
 V_M le volume molaire de l'azote liquide ($34,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

✚ Mesure de la porosité par la méthode DFT

La porosité d'un matériau solide correspond à des cavités appelées pores qui existent dans des grains de matière. Les différents types de pores sont présentés sur le schéma en *Figure 90*.



a – irrégularité
 b, c, d, e – pores ouverts
 f – pore fermé
 b, e – pores borgnes
 c, d – pores en intercommunication

Figure 90 : Schéma d'un grain contenant des différents types de pores.

Les pores ont la particularité de pouvoir se remplir par des fluides liquides ou gazeux, c'est notamment le cas des pores ouverts. Nous pouvons également caractériser un matériau solide par son volume poreux noté V_{pores} (en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) correspond au volume accessible par un fluide adsorbé, supposé liquide, permettant de saturer l'ensemble des pores ouverts d'un gramme de matériau solide. Les propriétés d'un matériau solide poreux vont dépendre avant tout de plusieurs facteurs : la géométrie, la taille mais aussi la distribution de tailles de pores. Les pores sont la plupart du temps assimilés à des cylindres de rayon r_{pores} défini par le rapport entre le volume poreux et la surface latérale des pores considérés. L'IUPAC définit trois tailles de pores et ainsi trois types de porosité :

- La microporosité : le diamètre des pores est inférieur à 2 nm (soit 20 Å) ;
- La mésoporosité : le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm (soit entre 20 et 500 Å) ;
- La macroporosité : le diamètre des pores est supérieur à 50 nm (soit 500 Å).

Enfin, un matériau solide est caractérisé par une distribution de tailles de pores correspondant à la répartition des pores en fonction de leurs largeurs.

De nouvelles méthodes analytiques, s'appuyant cette fois sur les propriétés microscopiques de l'adsorption et utilisant un modèle plus réaliste quant au comportement des molécules adsorbées, ont été développées. Ces théories reposent sur la mécanique statistique et relient les propriétés macroscopiques au comportement moléculaire. Elles permettent de calculer les profils de densité à l'équilibre d'un gaz adsorbé sur une surface et dans des pores.

La méthode DFT permet de déterminer le profil de densité à l'équilibre en minimisant le potentiel d'énergie libre et cela quelle que soit la position de la molécule sur la surface ou dans un pore. À partir de ce profil, il est ainsi possible de donner une structure précise à un fluide confiné dans un pore. Des isothermes associées à une forme de pore et à une taille de pore sont obtenues pour chaque système adsorbat/adsorbant donné. L'isotherme globale est reconstruite à partir de la somme ces isothermes individuelles multipliées par leur distribution relative sur une gamme de taille de pores donnée.

Titre : Synthèse et étude de matériaux nanoporeux fonctionnalisés pour l'émission contrôlée de composés organiques dans l'air

Mots clés : matériaux sol-gel nanoporeux, composés organiques volatils, matériaux adsorbants, émission contrôlée, qualité de l'air intérieur, matériaux émissifs de référence

Résumé : La pollution de l'air intérieur est aujourd'hui reconnue comme un enjeu de santé publique. La réglementation impose depuis 2012 un étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement en matière d'émission de polluants volatils. Bien que les méthodes de mesure d'émission de polluants soient nombreuses, il n'existe aucun matériau-standard émissif de référence pour les polluants de l'air intérieur qui permettrait la comparaison et la validation des mesures d'émission. L'objectif de ce travail est de produire des matériaux émissifs de référence en utilisant des matériaux à porosité contrôlée avec des tailles de pores adaptées à celle du polluant-cible pour un relargage contrôlé en concentration en fonction du temps. Les matériaux étudiés sont des polymères inorganiques ou hybrides organique-inorganiques synthétisés par voie sol-gel sous forme de blocs monolithiques ou déposés sur des substrats solides (verre ou textile). Différents matériaux microporeux et/ou mésoporeux ont été dopés au toluène et au naphthalène par exposition à leur vapeur saturante pendant des durées variables (2h à plusieurs jours). Ceci permet d'étudier

l'influence de la taille des pores du matériau sur la vitesse de relargage du polluant. Le suivi cinétique du relargage spontané des polluants est réalisé selon un 1^{er} mode statique avec une mesure optique du spectre d'absorption du polluant gazeux dans l'UV en fonction du temps. Dans le 2^{ème} mode, le relargage dynamique sous balayage d'air du matériau dopé disposé dans une cellule FLEC normalisée est réalisé avec une mesure en continu de la concentration du polluant par chromatographie en phase gazeuse. Nous avons montré qu'il est possible de produire des matériaux à porosité contrôlée avec des gammes de distributions de tailles de pores allant de 0,8 à 12 nm. En choisissant judicieusement la matrice poreuse et la durée de dopage et en contrôlant les conditions de mise en œuvre (température, humidité), nous pouvons imposer la vitesse de relargage du polluant. Les gammes de vitesses d'émission vont de 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ (classe A⁺) à $8\cdot 10^4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ (classe C) pour le toluène et de $2,6\cdot 10^3$ à $2,6\cdot 10^4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ pour le naphthalène. Ces résultats montrent que ces matériaux pourront être utilisés pour une large gamme de polluants.

Title: Synthesis and study of functionalized nanoporous materials for the controlled emission of organic compounds in the air

Keywords: nanoporous sol-gel materials, volatile organic compounds, adsorbing materials, controlled emission, indoor air quality, reference emissive materials

Abstract: Indoor air pollution is now recognized as a public health issue. Since 2012, the regulations have required the labelling of construction and furnishing materials with regard to the emission of volatile pollutants. Although there are many methods for measuring pollutant emissions, there is no standard reference emissive material for indoor air pollutants that would allow for comparison and validation of emission measurements. The objective of this work is to produce reference emissive materials by using porous materials with pore sizes tailored to the doped target pollutant with controlled release in pollutant concentration over time. The materials studied are inorganic or hybrid organic-inorganic polymers synthesized by sol-gel in the form of monolithic blocks or deposited on solid substrates (glass or textile). Various microporous and/or mesoporous materials have been doped with toluene and naphthalene pollutants by exposure to the latter's saturated vapour for varying periods of time (2 hours to several days). This influence of the size of the pores of the material on the release of the pollutant has been studied.

The kinetic monitoring of the spontaneous release of pollutants is carried out in two independent modes. A 1st static mode involves an optical measurement of the absorption spectrum of the gaseous pollutant in the UV as a function of time. In the 2nd mode, the dynamic air-sweeping release of the doped material placed in a standard FLEC cell is carried out with continuous measurement of the pollutant concentration by gas chromatography. We have shown that it is possible to produce materials with controlled porosity with narrow pore size distributions over the 0.8 to 12 nm domain. Further, by choosing judiciously the porous matrix and the doping time and controlling the experimental conditions of release (temperature, humidity), we can impose the rate of release of the pollutant. The emission velocity ranges from 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ (class A⁺) to $8\cdot 10^4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ (class C) for toluene and from $2.6\cdot 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ to $2.6\cdot 10^4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ for naphthalene. These results indicate that these materials can be used for a wide range of pollutants.