

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11.07.08.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.01.10 Bulletin 10/02.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement public à caractère industriel et
commercial — FR et CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) Etablis-
sement public à caractère scientifique et technologique —
FR.

⑦② Inventeur(s) : CRUNAIRE SABINE et TRAN THI THU
HOA.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-
QUE Etablissement public à caractère industriel et com-
mercial, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) Etablissement public à
caractère scientifique et technologique.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤④ DETECTEURS NANOPOREUX DE COMPOSES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES ET AUTRES
POLLUANTS.

⑤⑦ Matériau sol-gel essentiellement constitué d'unités
d'un premier polyalcoxysilane qui est le tétraméthoxysilane
(TMOS) et d'unités d'un ou plusieurs seconds polyalcoxysil-
anes différents du premier polyalcoxysilane, dans un rap-
port molaire TMOS/ second(s) polyalcoxysilane(s) de 1/
0,01 à 1/1, comprenant éventuellement une molécule son-
de, procédé de préparation et applications dans le piégeage
d'hydrocarbures aromatiques monocycliques ainsi que
d'autres polluants ou dans leur détection.



Détecteurs nanoporeux de composés aromatiques monocycliques et autres polluants

5

La présente invention concerne des détecteurs nanoporeux de composés aromatiques monocycliques et autres polluants (aldéhydes, alcanes, acides carboxyliques, cétones et chlore) et leurs applications.

Les composés aromatiques monocycliques sont des polluants atmosphériques toxiques pour la plupart et même cancérigène pour le benzène. On les trouve dans des milieux comme l'industrie pétrochimique, dans l'industrie chimique (utilisation de solvants), dans les environnements proches d'installations industrielles, dans les milieux professionnels (laboratoires de recherche, laboratoires d'analyse, etc.), dans les carburants de voitures et dans l'air ambiant (évaporation de carburants, combustion incomplète d'énergie fossile, tabagisme, utilisation de produits d'entretien ou pour le bricolage).

Pour des problèmes de suivi de pollution atmosphérique dans les atmosphères polluées ou de surveillance des travailleurs directement exposés à ces composés, il est nécessaire de détecter et de quantifier les aromatiques les plus volatils, appelés communément BTEXMs (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes (ortho, méta et para), triméthyl (1,2,3 ; 1,2,4 et 1,3,5)-benzènes).

Les Mesures des Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (HAM) se font habituellement dans l'air ambiant et en air intérieur :

Ces mesures sont effectuées en 2 étapes distinctes : prélèvement et analyse. Sur les lieux de travail, on effectue deux types de mesure : soit l'exposition individuelle du personnel soit la mesure d'ambiance autour d'un point fixe de travail. Le prélèvement peut être soit actif (pompage de l'air au travers d'une cartouche de silice recouverte d'une phase stationnaire) ou passif (par diffusion au travers de la même cartouche sans pompage). L'analyse est dans ces deux cas réalisée en différé au laboratoire.

Pour des prélèvements suivis d'une analyse in situ, Il existe des analyseurs en continu. On peut citer les micro-chromatographes portables fonctionnant de façon autonome (prélèvement, concentration, analyse). Ils sont

cependant encombrants et nécessitent l'utilisation de divers gaz, azote, air et hydrogène avec un détecteur FID (détecteur à ionisation de flamme) ou d'azote et air avec un détecteur PID (détecteur par photoionisation), ce dernier étant limité pour des concentrations inférieures à 300 ppbv (*volume part per billion* ou parties par milliards en volume).

Pour répondre à la demande en détecteurs à mesure directe, de nombreux chercheurs ont essayé d'élaborer des capteurs chimiques de BTEXMs ayant une bonne sélectivité.

La difficulté de trouver des molécules-sonde spécifiques pour ces composés vient du fait que ceux-ci sont pratiquement apolaires (moments dipolaires variant entre 0 et 0,3 Debye). Les BTEXMs ne peuvent donc que faiblement interagir avec d'autres molécules par des forces de dispersion ou des forces électrostatiques à courte portée. Les principes de détection rapportés dans la littérature sont essentiellement basés sur ces interactions faibles non sélectives et sur des essais de sélectivité par la taille. On utilise à cette fin les macrocycles aromatiques, les fluorophores sensibles à l'environnement microscopique tel que le Rouge de Nil et des capteurs à base de semi-conducteurs et d'oxydes mixtes. Pour une sélectivité par la taille, des molécules cages dont la cavité est taillée pour accueillir le polluant-cible (exemple : paracycolphanes, calixarènes ou cyclodextrines), ont été proposées, mais ces systèmes ne sont pas sélectifs.

On connaît aussi des détecteurs de benzène à base de matrices poreuses de polymères hybrides organique-inorganique à base d'alcoxydes de silicium ($\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_{4-n}$ avec $\text{R}=\text{CH}_3$). Avec des matrices d'épaisseur pouvant varier entre 500 μm et 2 mm, et possédant des nanopores de rayon compris entre 3,5 et 9 Å. Calvo-Muñoz et al ("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*, vol. 87, pp. 173-183), 2002} ont montré qu'il est possible de piéger le benzène et le toluène et de les discriminer par leur spectre d'absorption. Avec des blocs monolithiques de 2 mm d'épaisseur, la sensibilité obtenue en laboratoire pour le benzène et le toluène est de 10 ppbv et ceci pour une exposition de 2 heures à un débit de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour des débits d'exposition plus élevés de 250 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 60 ppbv peuvent être mesuré en un temps d'exposition de 14 minutes. Le rendement de

piégeage du benzène et du toluène dans ces matrices est de 100% pour de faibles concentrations (<10 ppbv) et de faible débit ($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) mais diminue fortement (5 à 6 %) lorsque la concentration est > 1 ppmv (*volume part per million* ou partie par million en volume) et le débit est $> 50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Dans tous les cas, le piégeage est quasi irréversible. L'ortho-xylène et le méta-xylène ainsi que les triméthylbenzènes, ne peuvent pas diffuser dans ces matériaux dont les pores sont trop petits (diamètre $< 20 \text{ \AA}$), ce qui en fait des détecteurs sélectifs pour le benzène, le toluène et le para-xylène uniquement. Même si le piégeage et la mesure sont réalisés en une seule étape, le piégeage des polluants est cependant irréversible.

Depuis 2001, la firme NTT (Nippon Telegraph & Telephone Corp.) travaille sur divers adsorbants poreux sous forme de cubes de silice de diamètre d'environ $2 \mu\text{m}$ avec des tailles de pores contrôlées, qui servent à piéger les BTEMXs. Voir par exemple Ueno Y., A. Tate, and O. Niwa "Benzene sensor and method for manufacturing same", Brevet EP1712889A1, 18 octobre 2006. Les cubes remplissent une chambre à écoulement microfluidique munie d'un système de chauffage (résistance électrique gravé sur la face arrière) qui servira à la désorption thermique des polluants. Pendant l'étape de pré-concentration, l'air contenant les polluants est pompé au travers de la chambre à écoulement pendant une durée de quelques dizaines de minutes à 1h30 selon la teneur des polluants. Ces derniers sont partiellement piégés dans le matériau poreux. La chambre est ensuite chauffée à $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 10 secondes pour désorber les polluants. Les gaz sont transférés par une 2ème pompe dans une chambre optique (cellule en quartz de 2cm ou fibre optique de 12 cm) et sont détectés en utilisant leur absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV (Soma Optics, Fastvert S-2400). La sélectivité est obtenue par déconvolution spectrale à partir d'une banque de données spectrales des divers BTEMXs. L'ensemble du dispositif de piégeage et de détection est inclus dans une mallette ventilée de dimensions $37,5 \times 20 \times 16 \text{ cm}$ pesant 6,7 kg, ordinateur non inclus. La sensibilité du détecteur est de 1 ppbv pour 90 min d'exposition, 50 ppbv pour 50 min d'exposition. Le détecteur est peu sensible à l'humidité relative de l'air entre 40 et 80% d'humidité relative.

L'appareil de la firme NTT possède les critères requis en termes de sensibilité et de rapidité mais le dispositif implique toujours 2 étapes dont la pré-

concentration et l'analyse. Dans ce cas, un système de chauffage avec une rampe rapide en température est nécessaire pour expulser les polluants piégés dans ces matrices et les transférer dans la chambre d'analyse.

De l'examen des analyseurs commercialisés ou proposés dans la littérature, il apparaît qu'il existe une demande de dispositifs permettant le piégeage et la mesure des Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (HAM) en une seule étape tout en conservant le caractère réversible du processus. De préférence on utiliserait une seule chambre pour l'exposition aux HAMs et leur mesure. Il serait aussi souhaitable de pouvoir procéder à la désorption des gaz sans avoir recours au chauffage.

Les étapes de réalisation des capteurs devraient être les plus courtes possibles, par exemple moins de 24 Heures.

La taille et le coût de fabrication des capteurs devraient être des plus réduits.

Le matériau des capteurs devrait permettre une diffusion rapide des polluants et montrer un bon rendement de piégeage des HAMs.

Le piégeage devrait être réversible.

Pour accroître la sélectivité et la sensibilité de la détection des HAMs vis-à-vis des autres polluants, il devrait être possible d'inclure au matériau une molécule-sonde qui réagirait de façon spécifique avec le polluant visé.

Le système de détection utilisant de tels capteurs devrait pouvoir être miniaturisé tout en gardant un bon rapport signal/bruit.

Pour des mesures sur un lieu de travail, il serait également souhaitable qu'un système de détection possède une bonne autonomie, au minimum de 8h par exemple et qu'il soit robuste, d'un faible encombrement, facilement portable par un individu et qu'il soit donc léger.

Or après de longues recherches les demandeurs ont découvert un détecteur polyvalent de BTEMXs et de leurs solvants usuels, basé sur l'utilisation de nouveaux matériaux poreux, donnant satisfaction.

C'est pourquoi la présente demande a pour objet un matériau sol-gel essentiellement constitué d'unités d'un premier polyalcoxysilane qui est le tétraméthoxysilane (TMOS) et d'unités d'un ou plusieurs seconds polyalcoxysilanes différents du premier polyalcoxysilane, dans un rapport

molaire TMOS/ second(s) polyalcoxysilane(s) de 1/0,01 à 1/1, de préférence de 1/0,01 à 1/0,50, notamment de 1/0,01 à 1/0,30, particulièrement de 1/0,01 à 1/0,15, tout particulièrement de 1/0,02 à 1/0,06.

La présente demande a tout autant pour objet un matériau sol-gel
 5 pouvant être préparé essentiellement à partir d'un premier polyalcoxysilane qui est le tétraméthoxysilane (TMOS) et d'un ou plusieurs seconds polyalcoxysilanes différents du premier polyalcoxysilane, dans un rapport molaire TMOS/ second(s) polyalcoxysilane(s) de 1/0,01 à 1/1, de préférence de 1/0,01 à 1/0,50, notamment de 1/0,01 à 1/0,30, particulièrement de 1/0,01 à
 10 1/0,15, tout particulièrement de 1/0,02 à 1/0,06. Les modes de préparation sont exposés ci-après.

Le matériau sol-gel de l'invention est poreux et il a une distribution de taille de pores allant de 20 à 60 angströms et une surface spécifique de 200 à 800 m².g⁻¹.

15 Les seconds polyalcoxysilanes entrant dans la composition du matériau revendiqué peuvent être n'importe lesquels des polyalcoxysilanes connus dans la littérature, notamment les suivants : (N-(3-(triméthoxysilyl)propyl)éthylènediamine ; 3-aminopropyltriéthoxysilane ; 3-aminopropyltriméthoxysilane ; (3-(méthylamino)propyl)triméthoxysilane ; 1-(3-(triméthoxysilyl)propyl)urée ; N-(3-(triméthoxysilyl)propyl)aniline ; N-1-(3-(triméthoxysilyl)propyl)diéthylènetriamine ; bis(3-(méthylamino)propyl)triméthoxysilane ; diéthoxydiéthylsilane ; diéthoxydiméthylsilane ; diéthoxy(méthyl)vinylsilane ; 1,3-diéthoxy-1,1,3,3-tetraméthylidisiloxane ; diméthoxyméthylvinylsilane ; méthyl-diéthoxysilane ;
 20 chloro-méthoxy-diméthylsilane ; éthoxy(diméthyl)vinylsilane ; éthoxytriméthylsilane ; méthoxytriméthylsilane ; diéthoxydiéthylsilane ; diéthoxydiméthylsilane ; diéthoxy(méthyl)vinylsilane ; 1,3-diéthoxy-1,1,3,3-tetraméthylidisiloxane ; diméthoxydiméthylsilane ; diméthoxyméthylvinylsilane ; méthyl-diéthoxysilane ; 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane ; 1,2-bis(triméthoxysilyl)éthane ; (chlorométhyl)triéthoxysilane ; 1,3-diméthyltetraméthoxydisiloxane ; éthyltriméthoxysilane ; triéthoxy(éthyl)silane ; triéthoxy(vinyl)silane ; tétraéthoxysilane.

On peut citer en particulier les suivants : 1,2-bis(triméthoxysilyl)éthane, 3-aminopropyltriéthoxysilane et plus particulièrement ce dernier.

Des matériaux sol-gel particulièrement préférés sont préparés essentiellement à partir de tétraméthoxysilane (TMOS) et de 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) dans un rapport molaire TMOS/APTES de 1/0,01 à 1/0,30, de préférence de 1/0,01 à 1/0,15, notamment de 1/0,02 à 1/0,06, tout particulièrement de 1/0,03 et comprennent donc des unités de l'un et l'autre(s) dans de telles proportions.

Pour rappel, un matériau sol-gel est un matériau obtenu par un procédé sol-gel consistant à utiliser comme précurseurs des alcoolates de formule $M(OR)_n$ où M est un métal, notamment le silicium, et R un groupement alkyle, et à les hydrolyser. En présence d'eau, l'hydrolyse des groupements alkoxy (OR) intervient, formant des petites particules de taille généralement inférieure à 1 nanomètre. Ces particules s'agrègent et forment des amas qui restent en suspension sans précipiter, et forment un sol. L'augmentation des amas augmente la viscosité du milieu qui gélifie. Un matériau sol-gel est obtenu par séchage du gel, en évacuant le solvant en dehors du réseau polymérique formé.

Le matériau sol-gel de l'invention comprend des unités et est essentiellement préparé à partir de 2 à 4 polyalcoxysilanes, notamment de 2 ou 3 et particulièrement 2 polyalcoxysilanes. Le matériau final peut contenir de 50 à 95% de dérivés de polyalcoxysilanes.

Des catalyseurs des réactions d'hydrolyse et/ou de polycondensation des polyalcoxysilanes peuvent être ajoutés au sol de départ. Ceux-ci peuvent être un acide organique ou inorganique (acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide nitrique, acide acétique, acide tartrique, acide phtalique, acide maléique, etc.), une base organique ou inorganique (amine primaire, ammoniacque, soude, 4-amino-3-penten-2-one, etc.) ou un anhydride d'acide (acide chlorhydrique gazeux, anhydride maléique, anhydride succinique, etc.).

C'est pourquoi un matériau sol-gel de l'invention peut en outre renfermer un catalyseur des réactions d'hydrolyse des polyalcoxysilanes ou un catalyseur de polycondensation des polyalcoxysilanes, ou les deux. Ces catalyseurs restent dans le matériau final dans des proportions pouvant aller de 1 à 50%.

Des composés structurants (polymères organiques, surfactants neutres, surfactants anioniques, surfactants cationiques, etc.), permettant d'obtenir une structure poreuse régulière et/ou des formes de cavité particulières, peuvent aussi être ajoutés à condition qu'ils puissent être éliminés par lavage ou
 5 calcination sans détériorer les propriétés optiques et structurales de la matrice.

La présente demande a aussi pour objet un matériau sol-gel ci-dessus incorporant une molécule sonde.

Qu'on le précise ou non, dans ce qui suit, le terme "matériau sol-gel" désigne aussi bien un matériau sol-gel seul qu'un matériau sol-gel incorporant
 10 une molécule sonde, sauf lorsque le contexte montre qu'il s'agit de l'un d'entre eux et pas de l'autre.

La molécule sonde est un composé adapté aux polluants à piéger avec lesquels il peut réagir et peut être par exemple de la 4-amino-3-penten-2-one (Fluoral-P®) pour la détection du formaldéhyde, ou des halogénures d'alkyles
 15 pour la détection du chlore. L'incorporation d'une molécule sonde permet d'élargir la gamme des polluants visés par l'invention.

Des molécules sondes préférées sont l'hydralazine pour la détection de l'acétaldéhyde, l'hexaldéhyde et le crotonaldéhyde ; les halogénures d'alkyles pour la détection du chlore ; la 2,4-dinitrophénylhydrazine pour la détection des
 20 aldéhydes et des cétones dans leur globalité ; la 4-amino-3-penten-2-one (Fluoral-P®) pour la détection du formaldéhyde, les oxydes d'iode (I₂O₄ et I₂O₅) pour les composés aromatiques ou les alcanes, un dérivé du triphenylméthane (bleu de bromothymol, bleu de bromophénol, vert de bromocrésol, rouge de crésol, phénolphthaléine, vert de malachite, etc.) ou un dérivé de l'azobenzène
 25 (hélianthine, rouge congo, rouge de méthyle, jaune de méthyle, jaune d'alizarine R, etc.) pour la détection des acides carboxyliques.

Le pourcentage pondéral de molécules sondes est avantageusement de 0,1 à 40%, de préférence de 10 à 40% et tout particulièrement de 10 à 30 % rapporté au poids total du matériau.

30 La présente demande a aussi pour objet un procédé de préparation d'un sol gel ci-dessus caractérisé en ce que l'on mélange le tétraméthoxysilane avec un de ses solvants organiques miscibles à l'eau, on ajoute ensuite le(s) second(s) polyalcoxysilane(s), on ajoute de l'eau, additionnée, si désiré, d'un catalyseur ou d'un agent structurant, ou des deux, et on continue l'agitation

pour obtenir le sol puis le gel. Si désiré le sol est placé dans des moules pour obtenir des blocs du gel. Sous forme combinée, les molécules de tétraméthoxysilane et de second(s) polyalcoxysilane(s) sont dénommées "unité(s)".

5 A noter que dans la présente demande, classiquement l'article indéfini "un" doit être considéré comme un pluriel générique (signification de "au moins un" ou encore "un ou plusieurs"), sauf lorsque le contexte montre le contraire (1 ou "un seul"). Ainsi, par exemple, lorsque l'on dit ci-dessus que l'on ajoute un catalyseur, il s'agit de l'ajout d'un ou plusieurs catalyseurs.

10 Dans des conditions préférentielles de mise en œuvre du procédé ci-dessus décrit on mélange le tétraméthoxysilane (TMOS) avec un de ses solvants organiques qui est notamment l'acétone, le formamide, la méthyléthylcétone, le chloroforme, le dichlorométhane, l'acide acétique, le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, le pentanol, l'hexanol et de
15 préférence un alcool notamment un alcanol en C₁-C₅ et en particulier du méthanol.

Le mélange peut s'effectuer à une température comprise entre -45 et +30°C et de préférence entre -25 et -15°C pendant une durée comprise entre 1 et 10 minutes et préférentiellement de 2 à 3 minutes. On ajoute ensuite
20 le(s) second(s) polyalcoxysilane(s) et tout particulièrement le 3-(aminopropyl)triéthoxysilane, de préférence dans une proportion inférieure ou égale au premier. On continue l'agitation pour une durée généralement de 1 à 10 minutes et préférentiellement de 2 à 3 minutes. Pour finir, l'eau ajoutée est de préférence ultrapure, additionnée, selon les besoins, du catalyseur et/ou de
25 l'agent structurant. L'agitation est alors encore maintenue pour 10 à 120 secondes et plus particulièrement pour 40 à 60 secondes.

Le rapport molaire alcoxysilanes/solvant/eau est avantageusement de 1/4/1 à 1/100/30 et tout particulièrement de 1/4/4.

30 On utilise avantageusement le polystyrène ou le polypropylène comme matériau constitutif des moules pour obtenir les blocs de gel attendu.

Dans d'autres conditions préférentielles de mise en œuvre du procédé ci-dessus décrit, on procède en outre au séchage des blocs du sol gel de façon à faire évaporer les solvants résiduels. Le séchage des matrices sol-gel se déroule avantageusement à une température contrôlée et sous

atmosphère de gaz inerte sec (azote, argon, air, etc.). Le séchage des blocs du sol gel peut notamment être réalisé en disposant un couvercle perméable aux gaz et plus particulièrement un film poreux à la surface des moules puis en plaçant ces moules dans une enceinte thermostatée à une température comprise entre 25 et 60°C et plus particulièrement à 45°C dans le cas d'un matériau n'incorporant pas de molécule-sonde et à 25°C dans le cas contraire. L'atmosphère de séchage sera préférentiellement un gaz inerte sec et pur (azote qualité U, air industriel qualité FID, etc.). La durée pour un séchage complet sera variable entre 2 heures et 10 jours et dans le cas préférentiel de 2 heures environ pour un bloc de volume d'environ 2.10^{-3} cm^3 .

Dans le cas où le matériau contient un ou plusieurs surfactants, ces derniers sont éliminés soit par lavage ou trempage dans une solution aqueuse ou organique ou encore par calcination. En revanche, dans le cas où ces surfactants jouent aussi le rôle de molécules sonde (cas des halogénures d'alkyle par exemple), le matériau ne subit pas de traitement supplémentaire. La présente demande a aussi pour objet un procédé de préparation d'un matériau sol-gel incorporant une molécule sonde capable de réagir sélectivement avec un polluant-cible. L'incorporation de cette ou ces molécules-sonde peut se faire selon plusieurs méthodes.

- la méthode "one-pot" qui consiste à ajouter la molécule sonde directement lors de la préparation du sol. Dans ce cas, la molécule-sonde est directement encapsulée dans le réseau de silice. La dilution ou la dissolution des molécules-sonde peuvent se faire au choix dans le solvant ou dans l'eau servant à la préparation du sol. Le choix préférentiel sera de diluer ou de dissoudre la molécule-sonde dans le milieu où elle est la plus soluble ou la mieux miscible.
- La méthode par diffusion en voie gazeuse ou en voie liquide consiste à faire entrer la molécule-sonde dans les pores vides du matériau sol-gel après son séchage. Dans ce cas, les molécules-sonde sont adsorbées à la surface du matériau ou liées à cette surface par des liaisons non-covalentes (liaisons hydrogène ou liaisons ioniques). La méthode par diffusion en voie gazeuse consiste à mettre en contact les molécules-sonde sous forme gazeuse directement avec le matériau (sous vide partiel ou par circulation du gaz). La méthode par diffusion en voie

liquide consiste à mettre le matériau sol-gel directement dans une solution (aqueuse ou solvant) contenant la molécule-sonde dissoute ou diluée.

- La méthode par fonctionnalisation ou post-dopage qui consiste à créer une liaison covalente entre le matériau sol-gel et la molécule-sonde. Pour cela, il est avantageux de fonctionnaliser la surface du matériau sol-gel pour améliorer sa compatibilité avec la molécule-sonde ou fonctionnaliser cette dernière.

Les matériaux sol-gel objet de la présente invention possèdent de très intéressantes propriétés et qualités. Ils sont doués notamment de remarquables propriétés de piégeage de toute une variété de solvants usuels et d'hydrocarbures aromatiques monocycliques et notamment le benzène, le toluène, les xylènes, le mésitylène et le styrène.

Les matériaux sol-gel objet de la présente invention sont utilisables avec des hydrocarbures aromatiques monocycliques notamment sous forme gazeuse.

Plus généralement les matériaux sol-gel de l'invention peuvent piéger les composés qui absorbent dans l'UV-visible avec un coefficient d'extinction molaire supérieur à $250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La sensibilité est convenable pour des concentrations ≥ 1 ppmv et même d'une dizaine de ppbv pour les gaz qui ont un coefficient d'absorption élevé comme le styrène.

Ils permettent de réaliser la détection des BTEMXs directement par une mesure d'absorbance. Dans certains cas comme le cas du styrène, la métrologie du polluant peut aussi être réalisée via des mesures de fluorescence.

Utilisés sur une faible épaisseur, par exemple de 100 à 500 μm , ils permettent un piégeage réversible des HAMs et de leurs solvants usuels.

Notamment par utilisation d'un spectrophotomètre miniaturisé et refroidi, la détection par mesure d'absorbance ou de fluorescence est d'excellente qualité et sensible.

Par rapport à des adsorbants poreux sous forme de cubes de silice, on peut noter en particulier les avantages suivants:

- le piégeage et la mesure sont possibles en une seule étape ;
- une seule chambre sert à l'exposition et à la mesure ;

- la désorption des gaz peut être effectuée sans chauffage par utilisation d'un système millifluidique adapté au capteur.

Par rapport à des adsorbants de benzène à base de matrices poreuses de polymères hybrides organique-inorganique à base d'alcoxydes de silicium ($\text{Si(OR)}_n\text{R}_{4-n}$ avec $\text{R}=\text{CH}_3$), on peut noter en particulier les avantages suivants:

- les étapes de synthèse et de séchage des capteurs poreux sont réduites à 4 heures au lieu de 2 mois;
- la taille des capteurs est réduite ainsi que leur coût de fabrication ;
- le nouveau matériau poreux permet une diffusion plus rapide des polluants ;
- le système millifluidique permet d'augmenter le rendement de piégeage ;
- le piégeage est réversible et les polluants sont désorbés sans chauffage;
- le système de détection peut être miniaturisé et le rapport signal/bruit est amélioré.

Par ailleurs, les matériaux sol-gel objets de la présente invention permettent une longue autonomie de 300 à 400 mesures, ce qui correspondrait à 3 à 4 jours si une mesure est réalisée toutes les quinze minutes. Cette autonomie peut être augmentée à 6 à 8 jours si la cadence de mesure devient égale à 30 minutes et encore plus si la cadence de mesure diminue; en outre, des dispositifs de piégeage et/ou systèmes de détection les mettant en œuvre sont robustes, de faible encombrement, portables et légers.

Lorsqu'elles incorporent une molécule sonde, les matrices peuvent piéger sélectivement toute une variété de composés grâce à une réaction spécifique entre la molécule-sonde et le polluant-cible. Dans ce cas, le piégeage de l'analyte (polluant cible) est irréversible. On peut alors mesurer quantitativement le polluant cible piégé en détectant le produit issu de l'interaction ou de la réaction de celui-ci avec la molécule sonde. Les autres polluants peuvent aussi être piégés dans ce cas mais ne sont pas détectés en l'absence de réaction spécifique.

Ces propriétés sont illustrées ci-après dans la partie expérimentale. Elles justifient l'utilisation des sols gels ci-dessus décrits, ainsi que de ceux incorporant une molécule sonde, dans le piégeage d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, ainsi que d'autres polluants et/ou dans leur détection.

C'est pourquoi la présente demande a aussi pour objet un procédé de piégeage d'hydrocarbures aromatiques monocycliques ou d'autres composés d'intérêt utilisant comme capteur un matériau sol-gel ci-dessus décrit, dans lequel on met en contact un flux susceptible de contenir des hydrocarbures aromatiques monocycliques avec un matériau sol-gel ci-dessus décrit, éventuellement incorporant une molécule sonde, ou fait circuler un tel flux sur celui-ci.

Le flux susceptible de contenir des hydrocarbures aromatiques monocycliques peut provenir d'une atmosphère polluée. Il peut circuler à un débit de 10 mL.min⁻¹ à 1,1 L.min⁻¹.

La présente demande a aussi pour objet un procédé de préparation d'un matériau sol-gel incorporant une molécule sonde ci-dessus, caractérisé en ce que l'on ajoute au matériau sol-gel une molécule sonde soit directement lors de la préparation du sol du matériau sol-gel soit par diffusion de cette molécule-sonde dans ledit matériau par diffusion par voie gazeuse ou par voie liquide.

En plus de piéger les hydrocarbures aromatiques monocycliques, on peut également les détecter et/ou les doser. A cette fin, on peut procéder également à leur piégeage.

La présente demande a donc également pour objet un procédé ci-dessus dans lequel en outre, on procède à la détection des hydrocarbures aromatiques monocycliques et de leurs solvants usuels piégés sur les matériaux sol-gel ci-dessus, éventuellement incorporant une molécule sonde.

La détection peut être réalisée notamment par mesures optique, massique, ou acoustique.

Lorsque la détection est réalisée par mesure optique, on choisit de préférence la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance du polluant est la plus élevée).

Pour doser les hydrocarbures aromatiques monocycliques piégés sur les matériaux sol-gel ci-dessus, éventuellement incorporant une molécule sonde, on peut notamment effectuer une mesure de la variation d'absorbance, de fluorescence, de luminescence, de masse ou de fréquence de résonance du monolithe lorsqu'il est exposé à un flux contenant le ou les polluants-cible. La mesure obtenue comparée à la mesure obtenue à partir de flux calibrés de

polluants donne directement une information sur la quantité et/ou la nature des polluants contenus dans le flux d'exposition.

Comme on l'a vu ci-dessus, lorsqu'ils incorporent une molécule sonde, les matériaux sol-gel ci-dessus peuvent piéger toute une variété de polluants comme les composés aromatiques monocycliques, les aldéhydes, les alcanes, les acides carboxyliques, les cétones et le chlore.

C'est pourquoi la présente demande a aussi pour objet un procédé de piégeage de polluants choisis parmi les composés aromatiques monocycliques, les aldéhydes, les alcanes, les acides carboxyliques, les cétones et le chlore utilisant comme capteur un matériau sol-gel ci-dessus décrit incorporant une molécule sonde, dans lequel on met en contact un flux susceptible de contenir un polluant parmi ceux précités avec ledit matériau sol-gel ci-dessus décrit incorporant une molécule sonde, ou fait circuler un tel flux sur celui-ci.

Le flux peut correspondre à un gaz susceptible de contenir ces polluants peut provenir d'une atmosphère polluée. Le flux gazeux peut circuler à un débit allant de 10 mL.min⁻¹ à 1,1 L.min⁻¹.

En plus de piéger ces polluants, on peut également les détecter et/ou les doser. A cette fin, on peut procéder également à leur piégeage.

La présente demande a donc également pour objet un procédé ci-dessus dans lequel en outre, on procède à la détection des polluants piégés sur les matériaux sol-gel ci-dessus incorporant une molécule sonde.

La détection peut être réalisée notamment par mesures optique, massique, ou acoustique.

Lorsque la détection est réalisée par mesure optique, on choisit de préférence la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance, la fluorescence ou la luminescence de la molécule sonde, ou du produit formé par l'interaction ou la réaction entre la molécule sonde et le polluant cible est la plus élevée.

Pour doser les polluants piégés sur les matériaux sol-gel ci-dessus incorporant une molécule sonde, on peut notamment mesurer au choix les variations d'absorbance ou de fluorescence ou de luminescence de la molécule-sonde au cours du temps ou les variations d'absorbance ou de fluorescence ou de luminescence du produit de la réaction entre la molécule-sonde et le polluant-cible au cours du temps. Dans les deux cas les résultats

seront comparés à des résultats obtenus dans les mêmes conditions d'exposition avec des flux de polluants-cible calibrés.

La présente demande a également pour objet un système de piégeage d'hydrocarbures aromatiques monocycliques ou d'un polluant ci-dessus
 5 utilisant comme capteur un matériau sol-gel ci-dessus décrit, éventuellement incorporant une molécule sonde. Un tel capteur comprend habituellement un bloc de matériau sol-gel ci-dessus décrit de forme reproductible, par exemple parallélépipédique, cylindrique, cubique, trapézoïdale, etc., de surface inférieure ou égale à 100 mm² et d'épaisseur inférieure ou égale à 2 mm. Ce capteur est
 10 habituellement utilisé dans une cellule comprenant essentiellement :

- un système millifluidique pour l'écoulement gazeux et dans lequel est inséré un matériau sol-gel ci-dessus décrit ;
- une chambre d'exposition munie de fenêtres optiques et d'ouvertures pour le système millifluidique (entrée et sortie de gaz) ;

15 Dans le présent exposé, le terme « système millifluidique » désigne un système permettant le passage d'un flux gazeux au débit de 10 mL.min⁻¹ à 1,1 L.min⁻¹, de préférence de 100 mL.min⁻¹ pour l'étape de piégeage.

La présente demande a tout autant pour objet un système de détection d'hydrocarbures aromatiques monocycliques et leurs solvants usuels
 20 utilisant comme capteur un matériau sol-gel ci-dessus décrit, éventuellement incorporant une molécule sonde. Un tel système de détection comprend habituellement

- une chambre d'exposition ci-dessus ;
- un système millifluidique ci-dessus ;
- 25 - un système optique de collimation et focalisation de la lumière d'analyse ;
- des fibres optiques pour véhiculer la lumière ;
- une (micro)pompe adaptée au débit désiré ;
- un spectrophotomètre ou autre dispositif de détection.

30 Le système de détection peut être utilisé notamment comme suit :

Le bloc de matériau sol-gel est inséré dans le système millifluidique. Ce dernier est placé dans la chambre d'exposition. On fait circuler le mélange de polluants gazeux dans le système millifluidique pendant un temps court (15 sec à 2 min). Pendant la durée de l'exposition, le spectre d'absorption du capteur est

collecté toutes les secondes de la manière décrite ci-après. La lumière d'analyse provenant d'une lampe UV (deutérium) est véhiculée à l'aide d'une fibre optique vient éclairer en continu la fenêtre d'entrée de la chambre. Le faisceau de lumière, collimaté à l'aide d'une lentille (focale=10 mm) et d'un connecteur SMA placé sur la fenêtre d'entrée, vient éclairer le capteur sur une petite surface. La lumière transmise est collectée dans le même axe via une seconde lentille et un second connecteur SMA placé sur la fenêtre de sortie de la chambre. Le faisceau de lumière transmis est véhiculé à l'aide d'une fibre optique vers un spectrophotomètre éventuellement miniature. Un spectre d'absorption du capteur est collecté toutes les secondes, chaque acquisition durant de 8 à 1000 msec (préférentiellement 20 msec).

Lorsque l'acquisition est terminée, on peut libérer les polluants piégés et purger le capteur. On peut à cette fin exposer le capteur à un flux d'air de 4 L.min^{-1} durant environ 5 minutes.

Le signal d'absorbance du capteur exposé à chaque polluant est acquis sur une large gamme de concentration du polluant et sur une large gamme d'humidité relative du mélange gazeux. A partir de ces données, des courbes de calibration sont établies pour chaque polluant en fonction de sa concentration et de l'humidité du mélange gazeux. Ces courbes de calibration sont stockées dans une banque de données qui servira à la déconvolution spectrale d'un spectre du capteur exposé à un mélange inconnu de polluants gazeux.

Le signal d'absorbance est déconvolué à partir d'une banque de données des spectres d'absorption de chacun des polluants déterminés auparavant dans une matrice telle que décrite précédemment.

Pour l'étape de relargage, le débit du flux gazeux peut varier de 2 L.min^{-1} à 5 L.min^{-1} et est fixé de préférence à 4 L.min^{-1} .

Dans le cas d'une matrice dopée de molécules-sonde aptes à réagir avec les polluants-cible, la réaction entre la molécule-sonde et le polluant est dans la majorité des cas irréversible. L'étape de purge n'est pas réalisée pour réaliser un relargage mais pour purger le circuit fluidique des polluants-cible résiduels. Dans ce cas, le débit du flux de purge sera avantageusement fixé à une valeur de 10 mL.min^{-1} à $1,1 \text{ L.min}^{-1}$.

Par ailleurs, lorsque le circuit fluidique fonctionne en continu (ou en boucle) grâce à une pompe à circulation pendant une durée suffisamment

longue (quelques secondes à 1 H), pendant laquelle les polluants-cible entrent dans la matrice et réagissent avec les molécules-sonde, les mesures optiques sont réalisées (collecte de spectres d'absorption ou de fluorescence) à intervalles de préférence réguliers (1 à 300 secondes), pendant cette durée.

5

Les exemples qui suivent illustrent la présente demande et l'invention sera mieux comprise si l'on se réfère aux dessins annexés sur lesquels

- la figure 1 représente une vue schématique du dispositif de
10 mesure dans sa totalité (cellule de mesure, spectrophotomètre, lampe deutérium, pompe) ;
- la figure 2 représente une vue en perspective d'une des
plaques de cuivre constituant le système millifluidique ;
- la figure 3 représente une vue en coupe transversale d'une
15 chambre d'exposition ;
- la figure 4 représente les résultats d'absorbance du p-
xylène en fonction de la longueur d'onde; pour un capteur exposé à un flux
d'azote contenant 11,86 ppmv de p-xylène, où la figure 4a représente
l'évolution des spectres d'absorption au cours du piégeage d'un polluant et la
20 figure 4b représente l'évolution du spectre d'absorption d'une matrice au cours
du relargage (purge de la matrice dans le cas d'un piégeage simple du polluant
par adsorption physique) ;
- la figure 5 représente une série d'expositions d'un bloc de
sol gel à des mélanges gazeux suivie de la purge du bloc de sol gel. Chaque
25 "impulsion" correspond à une augmentation linéaire d'absorbance pendant une
minute d'exposition à un polluant, puis à une diminution exponentielle de
l'absorbance pendant 5 minutes lors de la purge. La valeur de la pente du
signal de croissance de l'absorbance est caractéristique de la concentration du
polluant dans le flux d'exposition ;
- la figure 6 représente un spectre enregistré lors d'une
30 exposition à un mélange de polluants (benzène, para-xylène et mésitylène). Le
spectre correspond à la somme des spectres des polluants pris
individuellement dans les mêmes conditions ;

- la figure 7a représente les spectres de fluorescence enregistrés lors de l'exposition d'un bloc de sol-gel dopé de molécules-sonde (ici le Fluoral-P®) à un flux gazeux de 200 mL.min⁻¹ contenant 10 ppbV de formaldéhyde. Les variations spectrales au cours du temps correspondent à une augmentation de la fluorescence du produit issu de la réaction entre le Fluoral-P® et le formaldéhyde (longueur d'onde d'excitation = 405nm – durée d'excitation = 2 secondes).

~ la figure 7b représente les évolutions de l'aire de fluorescence (entre 470 et 750 nm) d'une part (courbe trait plein) et du maximum de fluorescence à 520 nm (courbe pointillés) d'autre part, au cours de l'exposition d'une matrice dopée au Fluoral-P® à un flux de 200mL.min⁻¹ contenant 10 ppbv de formaldéhyde. La pente à l'origine de ces 2 courbes est caractéristique de la concentration en formaldéhyde du flux d'exposition.

- la figure 8a représente les spectres d'absorption pris lors de l'exposition d'un bloc de sol-gel dopé de molécules-sonde (ici le bleu de bromophénol) à une atmosphère contenant de l'acide acétique à la pression de vapeur saturante. Les variations spectrales correspondant d'une part à une disparition du réactif (bleu de bromophénol, diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 592nm) et d'autre part à une formation du produit de réaction (apparition d'une bande d'absorption à 431nm).

- la figure 8b représente les évolutions de densité optique correspondant d'une part à la disparition du réactif, le bleu de bromophénol (courbe trait plein) et à l'apparition du produit de la réaction d'autre part lors de l'exposition d'un bloc dopé avec du bleu de bromophénol à une atmosphère contenant de l'acide acétique à la pression de vapeur saturante. La pente à l'origine de ces 2 courbes est caractéristique de la concentration en acide acétique du flux d'exposition.

Exemple 1 : Préparation d'un bloc de sol gel TMOS-NH₂TEOS

30

Stade 1:

On chauffe à l'étuve à 50°C pendant 24 heures des plaques multipuits de 96 puits en polystyrène (Greiner Bio-one, Elisa-microplates flat

bottom, réf. 655001) en dégazant l'étuve à trois reprises pendant cette période. Cette étape permet de dégazer les moules en polystyrène pour minimiser le relargage du styrène monomère qui pourrait par la suite venir se piéger dans le matériau sol-gel au cours de l'étape de séchage du gel.

- 5 On mélange à l'agitateur magnétique 3,4 mL de tétraméthoxysilane (TMOS, Fluka, réf. 87680) et 4,8 mL de méthanol (Fluka, réf. 65540) pendant 2 minutes dans un bécher en pyrex placé dans un bain à -25°C. On ajoute ensuite 0,2 mL de 3-aminopropyl)triéthoxysilane (ATPES, Fluka, réf. 09324) au mélange à l'aide d'une micropipette. Après 2 minutes
- 10 d'agitation supplémentaires, 1,7 mL d'eau ultrapure Millipore est ajoutée. On agite encore 30 secondes. On obtient un sol utilisé tel quel au stade suivant.

Stade 2:

- En maintenant le sol à -25 ± 5 °C et en procédant le plus
- 15 rapidement possible, à l'aide d'une micropipette, on place 38 μ L de sol dans chacun des puits d'une plaque multipuits référence Greiner Bio-one Elisa-microplates flat bottom (655101).

Stade 3:

- 20 Une fois que le sol est gélifié, on recouvre la plaque multipuits d'un film perméable aux gaz (Gas permeable adhesive seals, ABGene, réf. AB-0718). On place la plaque à l'étuve à 40°C pour une durée de 2 heures. Puis on sort les plaques de l'étuve et on démoule les matrices que l'on place dans des boîtes hermétiques en polypropylène. On remet les boîtes dans l'étuve à 40°C
- 25 pour 4 heures afin de terminer le séchage.

- Après séchage, on obtient des blocs de sol gel ayant la forme de disques monolithiques. Le diamètre moyen des blocs de sol gel obtenus est de 3,6 mm et leur épaisseur de 200 ± 25 μ m environ. Leur surface spécifique moyenne = $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Celle-ci a été évaluée en établissant des isothermes
- 30 d'adsorption et de désorption de l'azote à la température de l'azote liquide et en analysant les isothermes à l'aide de divers modèles analytiques proposés dans la littérature tels que le modèle BET (Brunauer, Emmet et Taylor).

Leur volume poreux moyen est $0,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Celui-ci a été évalué en établissant des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à la

température de l'azote liquide et en analysant les isothermes à l'aide du modèle analytique DFT (Théorie de la Fonctionnelle de Densité).

La distribution des tailles de pores a été évaluée par la méthode DFT (Théorie de la Fonctionnelle de Densité) basée sur des méthodes de calcul du potentiel d'interaction entre les molécules d'adsorbat et entre ces dernières et la surface des pores, qui permet de reconstituer une donnée macroscopique telle que l'isotherme d'adsorption à partir des données microscopiques tels que les potentiels d'interaction. Le modèle de formes de pores ("mélange sphériques et cylindriques") a été utilisé pour le calcul.

Les micropores sont définis comme des pores ayant des diamètres $\leq 20 \text{ \AA}$.

Les mésopores sont définis comme des pores ayant des diamètres $20 \leq d \leq 500 \text{ \AA}$.

Les résultats obtenus pour le matériau de l'exemple 1, sont les suivants :

- Répartition micropores/mésopores (en surface) = 35/65 %
- Répartition micropores/mésopores (en volume) = 15/85 %

Exemple 2 : Préparation d'un bloc de sol gel TMOS-NH₂TEOS

Différentes formes et tailles de matrices ont été réalisées :

- parallélépipédique (Star-Pack, réf. 47304 et réf. 271512 et réf. 303 – Evergreen, réf. 201-3111-010)
- cylindrique (Spex industries Inc., réf. 3111 - Greiner Bio-one Elisa-microplates flat bottom, réf. 655001)
- trapézoïdale (Agar scientific, réf. G3533)

On a préparé des blocs de sol gel TMOS-NH₂TEOS comme à l'exemple 1 en utilisant les moules cylindriques Greiner Bio-one Elisa-microplates flat bottom (réf. : 655101) et on a obtenu des blocs de diamètre 3,6 mm et d'épaisseurs variables entre 80 et 1000 μm (en fonction du volume de Sol de départ).

Pour chacun des autres moules référencés ci-dessus et dans le cas d'un matériau tel que celui de l'exemple 1, le bloc Sol-Gel final (c'est-à-dire après séchage) conserve la forme du moule mais son volume est environ 8 fois plus faible que le volume de départ. Il y a un facteur de rétrécissement égal à 2

dans les 3 dimensions en raison de l'expulsion des solvants résiduels au cours de l'étape de séchage.

Exemple 3 : Préparation d'un bloc de sol gel TMOS-NH₂TEOS incorporant une molécule sonde

5 On a préparé des blocs de sol gel TMOS-NH₂TEOS incorporant différentes molécules sonde : 4-amino-3-penten-2-one (TCI, réf. A5350) ; bleu de bromophénol (Sigma-Aldrich, réf. 114391) ; rouge de méthyle (Sigma-Aldrich, réf. 250198) ; hélianthine (Sigma-Aldrich, réf. 114510) ; rouge Congo
10 (Aldrich, réf. 860956) ; vert de bromocrésol (Sigma-Aldrich, réf. 114359) et pourpre de bromocrésol (Sigma-Aldrich, réf. 114375).

L'incorporation de la 4-amino-3-penten-2-one a été faite selon trois procédés différents décrits ci-dessous :

- Dopage "one-pot" : on procède comme à l'exemple 1 mais le
15 méthanol est remplacé par un mélange méthanol + 4-amino-3-penten-2-one. Différentes concentrations ont été utilisées (100, 300, 500 et 750 mg de 4-amino-3-penten-2-one dans 4,8 mL de méthanol). Pour le reste du protocole on procède exactement comme à l'exemple 1 sauf qu'ici le séchage des blocs de sol gel se fait à 25°C.

20 - "Post-dopage liquide" : des blocs de sol gel tels que ceux obtenues à l'exemple 2, sont plongées dans une solution aqueuse de concentration en 4-amino-3-penten-2-one égale à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 2 heures puis séchés sous gaz inerte.

- "Post-dopage gazeux" : des blocs de sol gel tels que ceux
25 obtenus à l'exemple 2 sont mis dans une enceinte sous une pression réduite de 133,3 Pa (1 torr) en présence de 4-amino-3-penten-2-one en poudre. L'enceinte est chauffée à 40 °C pendant 15 heures, pendant lesquelles la 4-amino-3-penten-2-one se sublime et pénètre dans les blocs de sol gel. A la fin de l'exposition, de l'azote sec est introduit dans l'enceinte pour rétablir la pression
30 atmosphérique et récupérer les blocs de sol gel dopés.

L'incorporation des autres molécules sonde précédemment citées (bleu de bromophénol ; rouge de méthyle ; hélianthine ; rouge Congo ; vert de bromocrésol et pourpre de bromocrésol) a été réalisée uniquement par la méthode de dopage "one-pot".

On procède comme à l'exemple 1 mais on remplace le méthanol par un mélange de méthanol et de l'un des composés précédemment cités (bleu de bromophénol ; rouge de méthyle ; hélianthine ; rouge Congo ; vert de bromocrésol et pourpre de bromocrésol). Différentes concentrations ont été
 5 utilisées (0,5 ; 1 ; 10 ; 30 ; 50 et 100 mg) et dissoutes dans 4,8 mL de méthanol. Pour le reste du protocole, on procède exactement comme à l'exemple 1 sauf que le séchage des blocs de sol-gel se fait dans une enceinte thermostatée à 25°C.

10 **Exemple 4 : Préparation d'un système millifluidique**

On a réalisé un système millifluidique constitué de deux plaques planes de cuivre accolées. Le circuit macro-fluidique 1 de 3,5 mm de largeur, 36 mm de longueur et de 0,5 mm de profondeur a été creusé dans chaque
 15 plaque de cuivre 2 et lors du montage les deux parties évidées sont accolées. Le circuit millifluidique 1 est en forme de L et comporte un étranglement 3 dans la branche la plus longue de sorte que la largeur du circuit n'y est que de 1 mm (Fig.2). On a installé un bloc de sol gel de l'exemple 2 et dans un autre système de l'exemple 3 juste avant l'étranglement 3 au niveau de 4. L'étranglement du
 20 circuit permet le bon maintien du disque. Un percement 5 des plaques est prévu au niveau de l'emplacement pour le bloc de sol gel pour le passage du faisceau de lumière d'analyse. D'autres percements 6 ont été prévus pour serrer ensemble les plaques 2.

On a aussi réalisé des systèmes millifluidiques avec deux plaques
 25 2 de PTFE, avec deux plaques 2 en cuivre et avec deux plaques 2 en acier inoxydable.

Exemple 5 : Préparation d'un dispositif de mesure

30 L'ensemble de l'exemple 4 en cuivre a été inséré dans une chambre de mesure en PTFE équipé de deux fenêtres optiques en quartz (Fig.3).

La chambre d'exposition comprend le système millifluidique. Ce dernier est maintenu fixe dans la chambre d'exposition grâce à une embase 7

prévue à cet effet et à un couvercle 8. En plus du maintien du système millifluidique, le couvercle est percé en son centre 9 pour le passage du mélange gazeux.

Pour l'analyse optique du capteur, le trajet optique du faisceau d'analyse est perpendiculaire au système millifluidique et passe au centre du capteur. Des connecteurs standard pour fibres (de type SMA) et des lentilles (focale=10 mm) placés à l'entrée et la sortie optiques de la chambre d'exposition permettent une collimation du faisceau lumineux véhiculé par des fibres optiques à l'entrée et à la sortie de la chambre d'exposition. A la sortie de la chambre d'exposition, le faisceau de lumière transmise est amené à un spectrophotomètre (Ocean Optics, QE6500). Un spectre d'absorption du capteur est collecté avant son exposition au flux de produit testé. Dès la mise sous flux du système millifluidique et ce pendant une durée pouvant varier entre 30 secondes et 2 minutes dans le cas d'un bloc de l'exemple 2 et entre 1 et 120 minutes dans le cas d'un bloc tel que ceux de l'exemple 3, un spectre d'absorption est collecté toutes les secondes et les données sont stockées pour un traitement ultérieur.

Exemple 6 : Piégeage et de dépiégeage d'un polluant

Un exemple de mesure de l'exposition d'un capteur à un flux d'azote contenant 11,86 ppmv de p-xylène est montré dans la figure 5.

On a introduit un bloc de sol gel TMOS-NH₂TEOS obtenu à l'exemple 2 dans le système millifluidique de l'exemple 4 et le système de l'exemple 4 a été inséré dans dispositif de mesure de l'exemple 5.

On a préparé un mélange gazeux contenant 11,86 ppmv de para-xylène dilué dans de l'azote.

Ce mélange gazeux a été envoyé au débit de 100 mL.min⁻¹ dans le système ci-dessus pendant une minute. Puis on a fait passer un flux d'air ambiant dans le circuit millifluidique à un débit de 4 L.min⁻¹ pendant 5 minutes.

Dès l'introduction du flux d'azote contenant le p-xylène dans le circuit millifluidique les spectres ont été collectés toutes les secondes. La figure 4a montre la montée du signal qui correspond à l'absorbance du p-xylène piégé, mesurée sur une gamme de longueurs d'onde allant de 235 à 285 nm. On voit sur la figure 4b la diminution de l'absorbance du p-xylène jusqu'à

atteindre une valeur correspondant à celle mesurée avant l'exposition au p-xylène.

On a aussi réalisé le même type d'expériences pour des concentrations en gaz différentes (allant de 0 à 120 ppmv) et pour différents types de gaz (toluène, benzène, p-xylène, mésitylène) et dans différentes conditions d'humidité relative (0 à 90%).

Exemple d'application 1 : Mesure d'un polluant sans humidité

On a procédé au dosage de p-xylène par mesure d'absorbance comme suit :

Préalablement au dosage du p-xylène, on a créé une banque de données des spectres d'absorption du p-xylène dans le capteur de l'exemple 2.

On a préparé un flux gazeux contenant 11,86 ppmv de para-xylène dilué dans de l'azote. Le débit d'exposition a été fixé à 100 mL.min⁻¹.

L'enregistrement d'une mesure s'est déroulé en accord avec le chronogramme suivant :

- Mise en place du bloc de sol gel dans le capteur ;
- Purge du dispositif et stabilisation de la lampe et du spectrophotomètre (Ocean Optics, QE65000) pendant 10 minutes ;
- Enregistrement du spectre d'absorption du bloc de sol gel ;
- Basculement de la vanne d'entrée de gaz pour permettre l'exposition du bloc de sol gel au flux gazeux en enregistrant un spectre par seconde pendant une minute ;
- Basculement de la vanne pour effectuer une purge pendant 5 minutes.

Chaque cycle de mesure a duré 6 minutes en moyenne.

Le taux d'humidité était de 0%.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 5

On observe que la réponse du capteur est bien reproductible. La mesure de la montée du signal en fonction du temps (pente de la courbe) donne des valeurs répétables d'un cycle à l'autre avec un écart type très faible.

Exemple d'application 2 : Mesure d'un polluant en présence d'humidité

On a procédé comme à l'exemple d'application 1 mais le taux d'humidité relative était de 80%.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 6.

On observe que la réponse du capteur est bien reproductible même avec ce taux élevé d'humidité du mélange. La mesure de la montée du signal en fonction du temps (pente de la courbe) donne des valeurs répétables d'un cycle à l'autre avec un écart type faible de 6,3%.

Le capteur a une réponse reproductible dans le domaine d'humidité relative exploré de 0 à 94%.

10

Exemple d'application 3 : Mesure d'un mélange de polluants sans humidité

On a procédé comme à l'exemple d'application 1 mais en utilisant un mélange contenant 19,9 ppmv de benzène, 7,4 ppmv de mésitylène et 18,3 ppmv de p-xylène.

15

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 7.

Le signal d'absorbance est déconvolué à partir d'une banque de données des spectres d'absorption des différents polluants dans ce dispositif.

On observe que les teneurs de polluants extraites de la déconvolution spectrale du spectre du mélange des polluants sont très proches de celles dans le mélange. En effet on obtient par la déconvolution une teneur de 19,6 ppmv de benzène, 7,3 ppmv de mésitylène et 17,2 ppmv de p-xylène.

20

On en conclut que le capteur capte bien tous les hydrocarbures monocycliques, indépendants ou en mélange, avec la même efficacité que lorsque chacun des polluants est piégé séparément.

25

Exemple d'application 4 : Détection d'un polluant avec une matrice dopée à la 4-amino-3-penten-2-one par mesure de fluorescence.

30

On a procédé au dosage du formaldéhyde par mesure de fluorescence comme suit :

Préalablement au dosage du formaldéhyde, on a créé une banque de données des spectres de fluorescence dans un capteur de l'exemple 3 dopé avec de la 4-amino-3-penten-2-one (Fluoral-P®) par la méthode "one-pot" (500mg dans 4,8mL de méthanol).

- 5 On a préparé un flux gazeux contenant 10 ppbv de formaldéhyde dilué dans de l'air sec (qualité FID, Messer, réf. 27880). Le débit d'exposition a été fixé à 200 mL.min⁻¹.

L'enregistrement des mesures s'est déroulé en accord avec le chronogramme suivant :

- 10 - mise en place du bloc de sol-gel dans le système millifluidique de l'exemple 4 et insertion de cet ensemble dans le dispositif de mesure de l'exemple 5 ;
- purge du dispositif et stabilisation de la lampe d'excitation et du spectrophotomètre (Ocean Optics, réf. QE65000) pendant 15 minutes;
- 15 - enregistrement du spectre de fluorescence du bloc de sol-gel ;
- basculement de la vanne d'entrée pour permettre l'exposition du bloc de sol-gel au flux gazeux et enregistrement d'un spectre de fluorescence toutes les 30 secondes (excitation préalable pendant 2 secondes) pendant 45 minutes.

- 20 Les résultats sont reportés sur les figures 7a et 7b.

Exemple d'application 5 : Détection d'un polluant avec une matrice dopée au bleu de bromophénol par mesure d'absorbance.

- 25 L'expérience a consisté à exposer un bloc de sol gel de l'exemple 3 dopé avec du bleu de bromophénol par la méthode "one-pot" (0,25 mg dans 4,8 mL de méthanol) à une pression de vapeur saturante en acide acétique. Le bleu de bromophénol réagit avec l'acide qui a diffusé à l'intérieur de la matrice pour former un produit dont le spectre d'absorption diffère de celui du réactif de
- 30 départ (voir figure 8a). On a mesuré dans ce cas, la montée du signal correspondant à l'absorption du produit formé au cours de la réaction (bande d'absorption à 431nm) en fonction de la durée d'exposition, et la décroissance du signal correspondant à l'absorption du réactif (bande à 592nm) en fonction de la durée d'exposition. Ces deux valeurs sont directement proportionnelles à

la concentration an acide acétique. Les résultats sont présentés sur les figures 8a et 8b.

REVENDEICATIONS

1. Un matériau sol-gel essentiellement constitué d'unités d'un premier polyalcoxysilane qui est le tétraméthoxysilane (TMOS) et d'unités d'un
 5 ou plusieurs seconds polyalcoxysilanes différents du premier polyalcoxysilane, dans un rapport molaire TMOS/ second(s) polyalcoxysilane(s) de 1/0,01 à 1/1.

2. Un matériau sol-gel selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire TMOS/ second(s) polyalcoxysilane(s) est de 1/0,01 à 1/0,30.

3. Un matériau sol-gel selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en
 10 ce que le(s) second(s) polyalcoxysilane(s) est (sont) choisi(s) parmi les composés suivants:

(N-(3-(triméthoxysilyl)propyl)éthylènediamine ; 3-aminopropyltriéthoxysilane ; 3-aminopropyltriméthoxysilane ; (3-(méthylamino)propyl)triméthoxysilane ; 1-(3-(triméthoxysilyl)propyl)urée ; N-(3-
 15 (triméthoxysilyl)propyl)aniline ; N-1-(3-(triméthoxysilyl)propyl)diéthylènetriamine ; bis(3-(méthylamino)propyl)triméthoxysilane ; diéthoxydiéthylsilane ; diéthoxydiméthylsilane ; diéthoxy(méthyl)vinylsilane ; 1,3-diéthoxy-1,1,3,3-tetraméthylidisiloxane ; diméthoxydiméthylsilane ; diméthoxydiméthylsilane ; diméthoxyméthylvinylsilane ; méthyl-diéthoxysilane ; chloro-méthoxy-
 20 diméthylsilane ; éthoxy(diméthyl)vinylsilane ; éthoxytriméthylsilane ; méthoxytriméthylsilane ; diéthoxydiéthylsilane ; diéthoxydiméthylsilane ; diéthoxy(méthyl)vinylsilane ; 1,3-diéthoxy-1,1,3,3-tetraméthylidisiloxane ; diméthoxydiméthylsilane ; diméthoxydiméthylsilane ; diméthoxyméthylvinylsilane ; méthyl-diéthoxysilane ; 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane
 25 ; 1,2-bis(triméthoxysilyl)éthane ; (chlorométhyl)triéthoxysilane ; 1,3-diméthyltetraméthoxydisiloxane ; éthyltriméthoxysilane ; triéthoxy(éthyl)silane ; triéthoxyméthylsilane ; triéthoxyméthylsilane ; triéthoxy(vinyl)silane ; triméthoxyméthylsilane ; triméthoxyméthylsilane ; triméthoxy(vinyl)silane ; triméthoxy(vinyl)silane ; tétraéthoxysilane.

30 4. Un matériau sol-gel selon l'une des revendications 1 à 3 , caractérisé en ce qu'il comprend un seul second polyalcoxysilane.

5. Un matériau sol-gel selon l'une des revendications 1 à 4 , caractérisé en ce que le second polyalcoxysilane est le 3-aminopropyltriéthoxysilane.

6. Un matériau sol-gel selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend une molécule sonde.

7. Un matériau sol-gel selon la revendication 6, caractérisé en ce que la molécule sonde est choisie parmi l'hydralazine, la 4-amino-3-benzène-2-one, la 2,4-dinitrophénylhydrazine, les oxydes d'iode, les dérivés du triphénylméthane, les dérivés de l'azobenzène et les halogénures d'alkyle.

8. Un procédé de préparation d'un matériau sol-gel tel que défini à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on mélange le tétraméthoxysilane avec un de ses solvants organiques miscibles à l'eau, l'on ajoute ensuite le(s) second(s) polyalcoxysilane(s), l'on ajoute de l'eau, additionnée, si désiré, d'un catalyseur ou d'un agent structurant, ou des deux, et l'on continue l'agitation pour obtenir le sol puis le sol-gel attendu que si désiré l'on place sous forme de sol dans des moules pour obtenir des blocs du sol gel attendu.

9. Un procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le rapport molaire alcoxysilanes/solvant/eau est de 1/4/1 à 1/100/30.

10. Un procédé de préparation selon l'une des revendications 8 et 9 d'un matériau sol-gel incorporant une molécule sonde tel que défini à l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que l'on ajoute une molécule sonde soit directement lors de la préparation du sol du matériau sol-gel, soit par diffusion de cette molécule-sonde dans le matériau par diffusion par voie gazeuse ou par voie liquide.

11. Utilisation d'un matériau sol-gel tel que défini à l'une des revendications 1 à 7 dans le piégeage d'hydrocarbures aromatiques monocycliques ainsi que d'autres polluants ou dans leur détection.

12. Un procédé de piégeage d'hydrocarbures aromatiques monocycliques utilisant comme capteur un matériau sol-gel tel que défini à l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on met en contact un flux susceptible de contenir des hydrocarbures aromatiques monocycliques avec le matériau sol-gel, éventuellement incorporant une molécule sonde, ou fait circuler un tel flux sur celui-ci.

13. Un procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que en outre, on procède à la détection des hydrocarbures aromatiques monocycliques

piégés sur les matériaux sol-gel incorporant éventuellement une molécule sonde.

14. Un procédé de piégeage de polluants choisis parmi les aldéhydes, les composés aromatiques, les alcanes, les acides carboxyliques, les cétones et le chlore utilisant comme capteur un matériau sol-gel tel que défini à l'une des revendications 1 à 7, incorporant une molécule sonde, dans lequel on met en contact un flux susceptible de contenir un polluant parmi ceux précités avec ledit matériau sol-gel incorporant une molécule sonde, ou fait circuler un tel flux sur celui-ci.

15. Un système de piégeage ou de détection d'hydrocarbures aromatiques monocycliques ou d'un polluant utilisant comme capteur un matériau sol-gel tel que défini à l'une des revendications 1 à 7, éventuellement incorporant une molécule sonde.

15

1 / 6

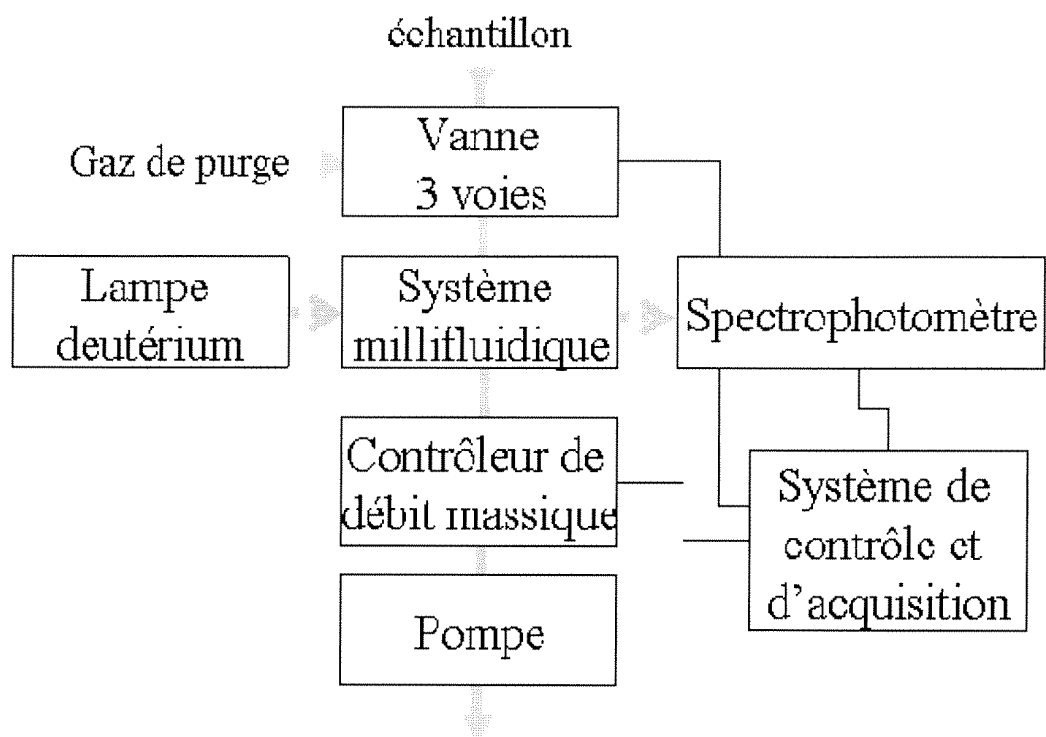


Fig. 1

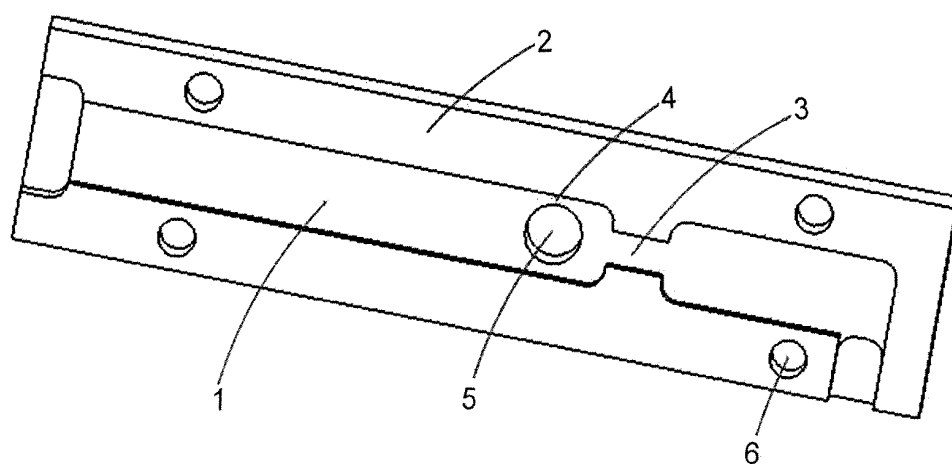


Fig. 2

2 / 6

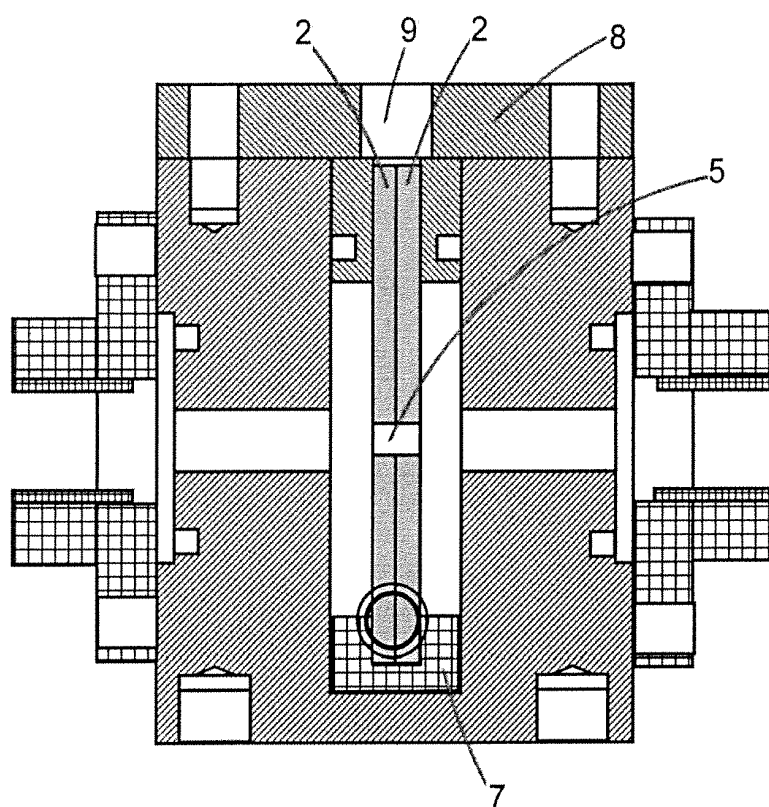


Fig. 3

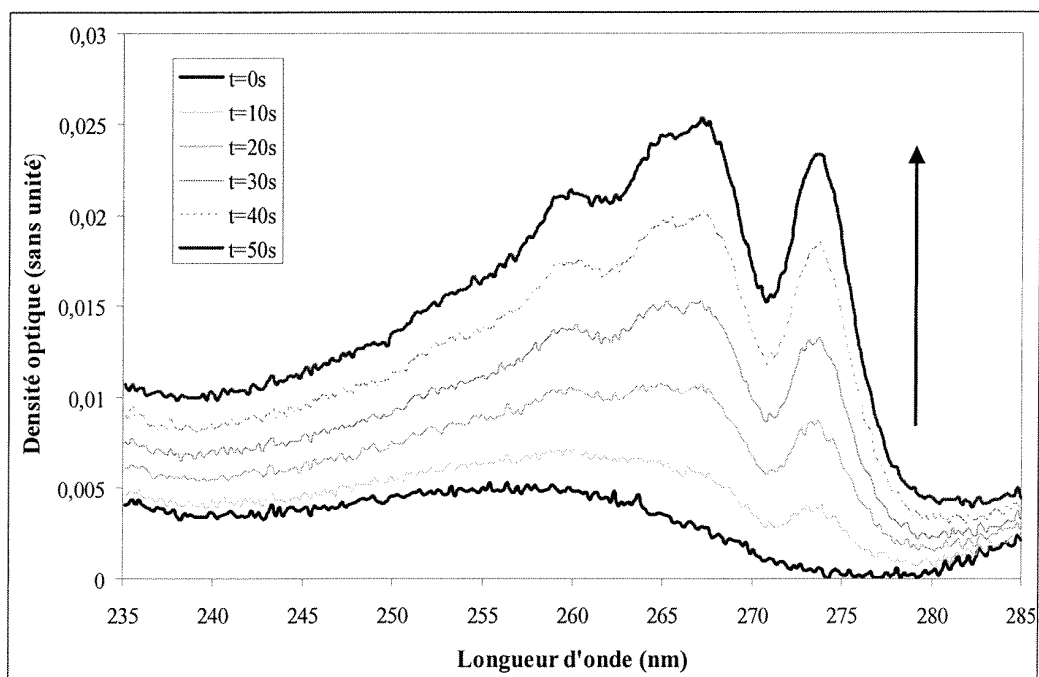


Fig. 4a

3 / 6

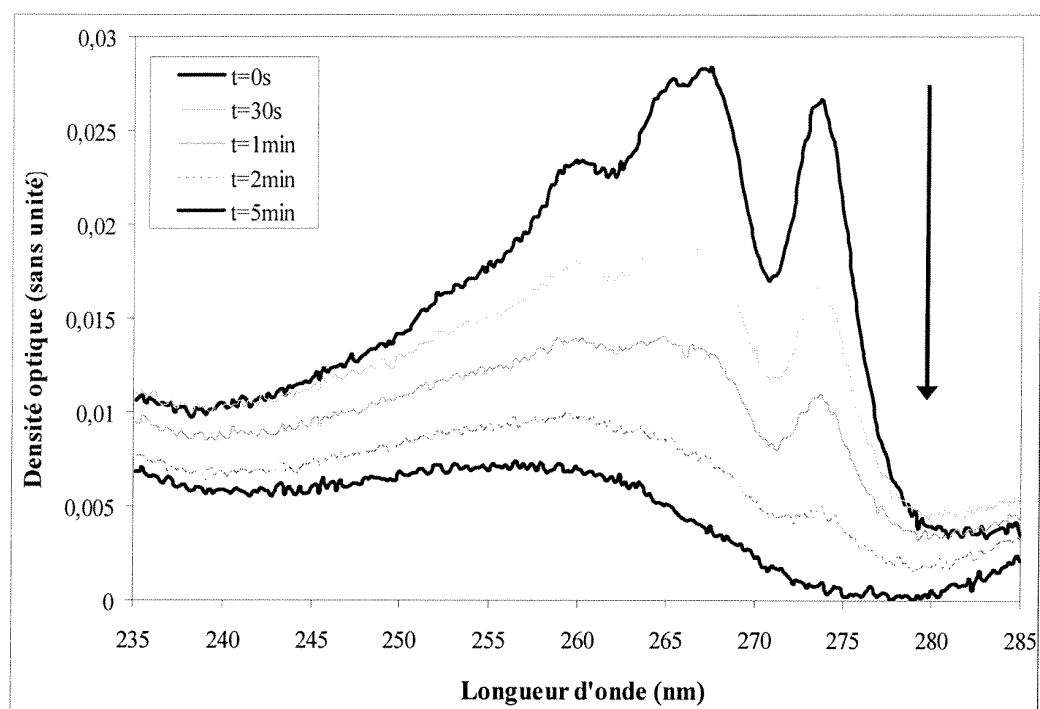


Fig. 4b

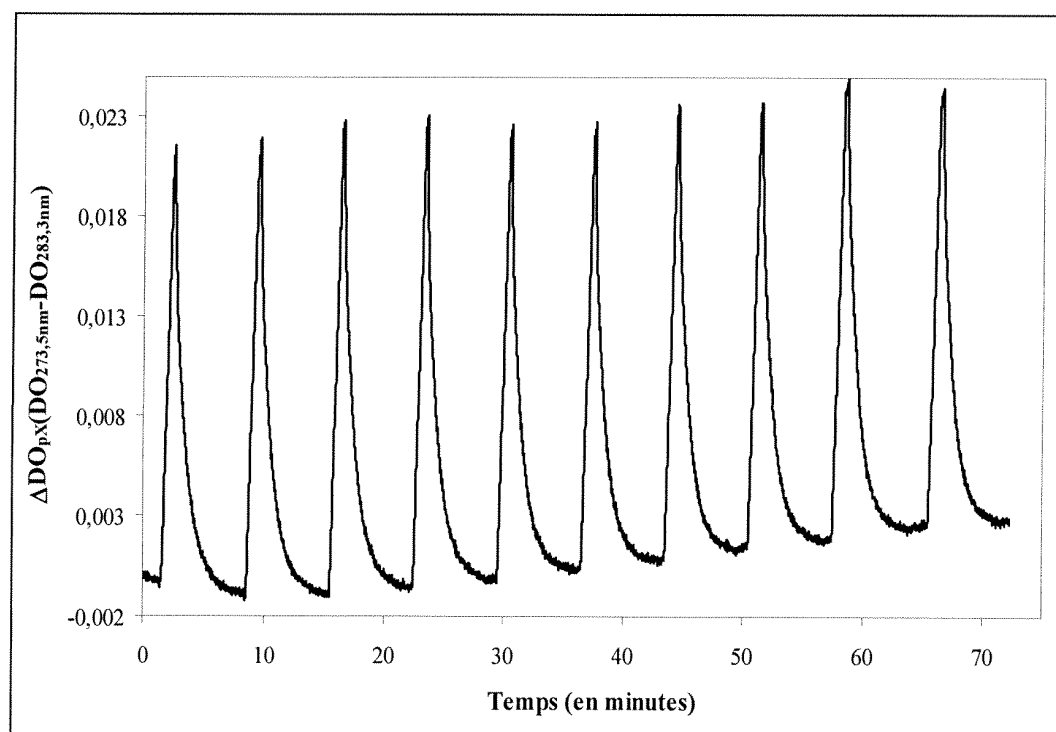


Fig. 5

4 / 6

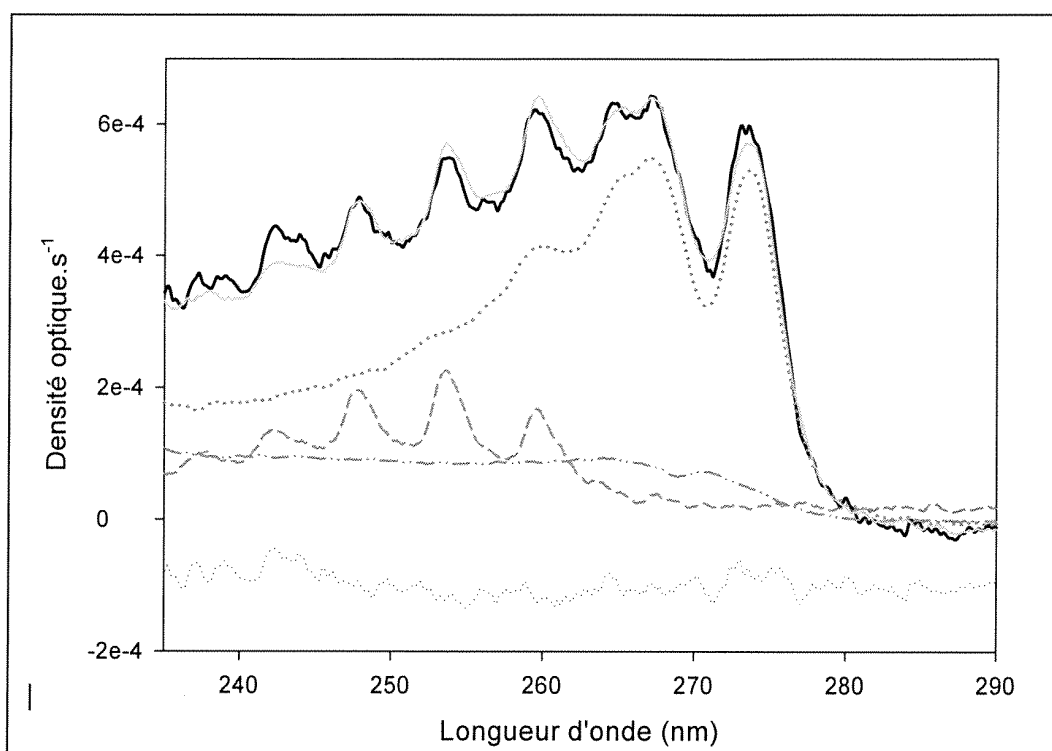


Fig. 6

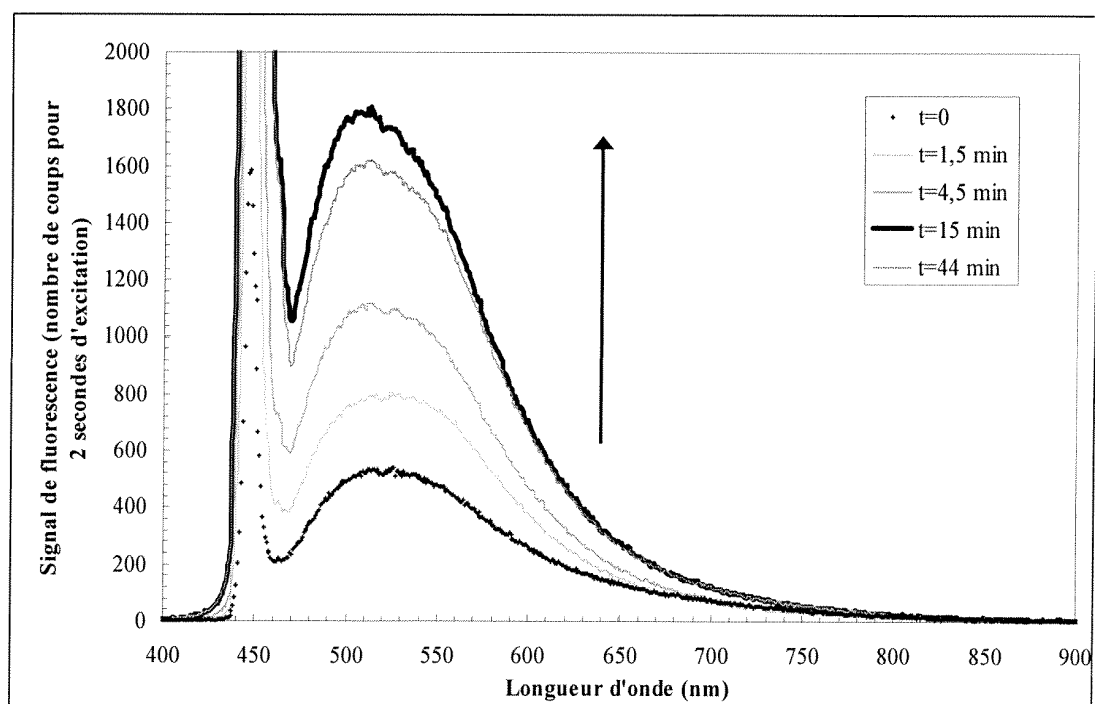


Fig. 7a

5/6

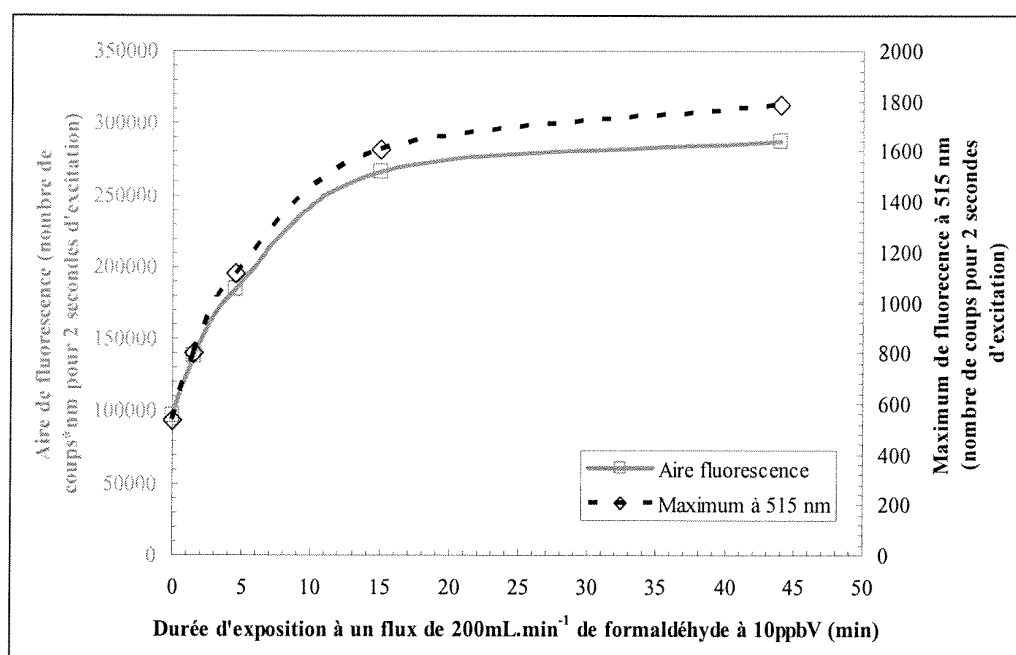


Fig. 7b

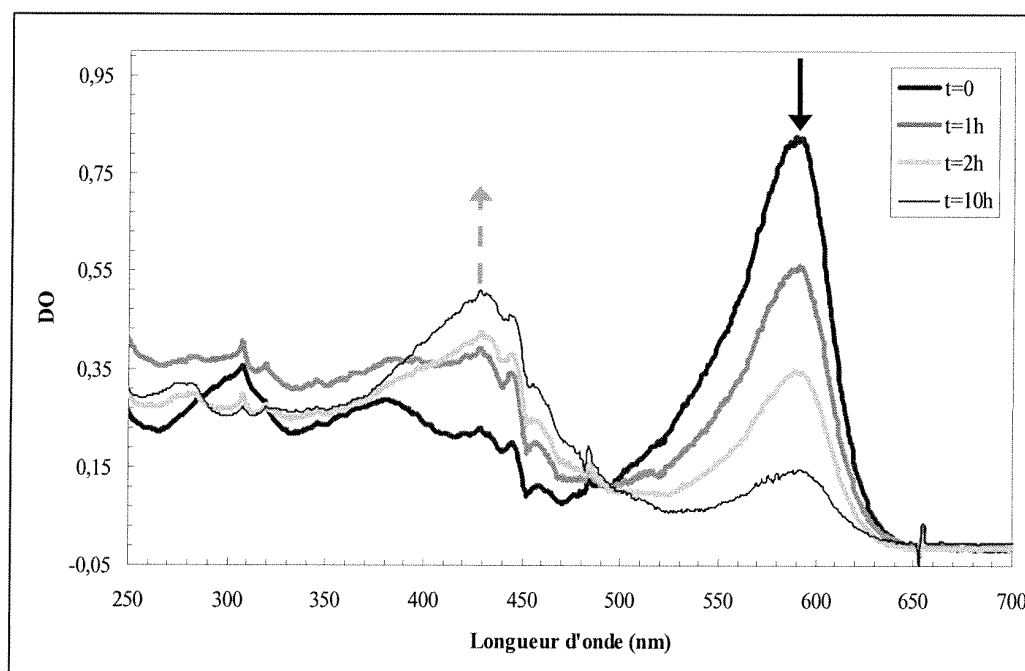


Fig. 8a

6/6

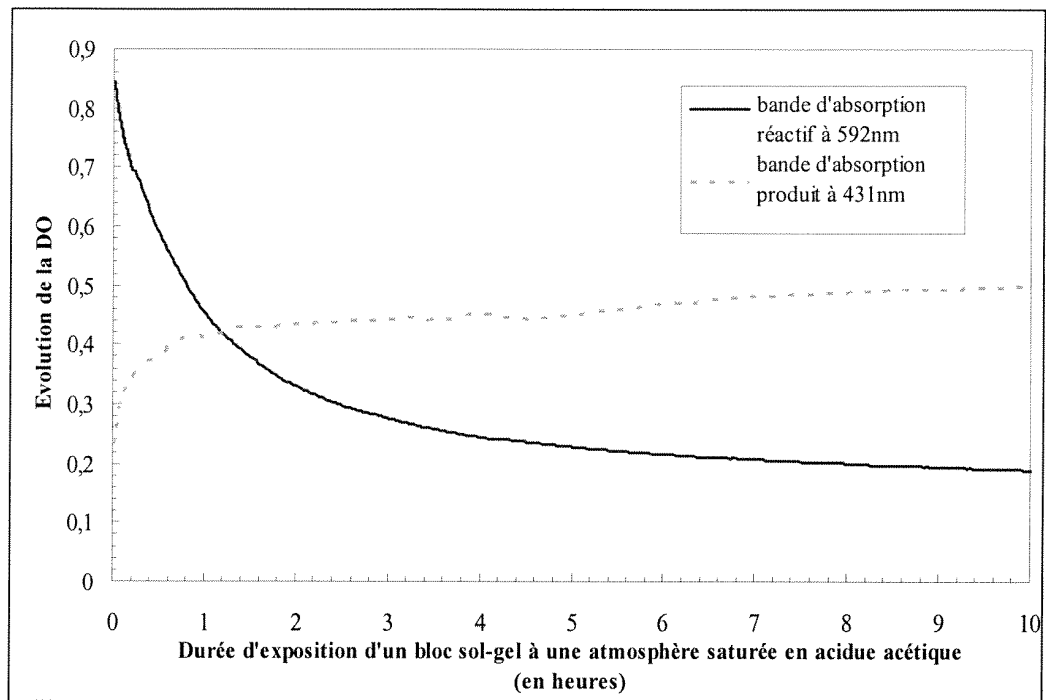


Fig. 8b



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 711212
FR 0854755

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	MARIA-LUISA CALVO-MUÑOZ, CÉCILE ROUX, FRANCINE BRUNET, JEAN-PHILIPPE BOURGOIN, ANDRÉ AYRAL, ABDESLAM EL-MANSOURI, THU-HOA TRAN-THI: "Chemical sensors of monocyclic aromatic hydrocarbons based on sol-gel materials: synthesis, structural characterization and molecular interactions" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, [Online] vol. 12, 24 janvier 2002 (2002-01-24), pages 461-467, XP002509988 Extrait de l'Internet: URL: http://dx.doi.org/10.1039/b105910f [extrait le 2009-01-13]	1-13,15	C08J3/075 C08L83/04 B01J20/26 G01N1/22 G01N33/00
A	* abrégé * *pages 461-462, alinéa 2.2, "synthesis of monoliths and thin films" *	14	
X	EP 1 566 213 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 24 août 2005 (2005-08-24) * exemple 2 * * page 2, alinéa 1 * * page 5, alinéas 26,32 * * page 6, alinéa 40 * * page 10, ligne 43 - ligne 46; tableau 8 *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) G01N C08J C08L C03B C03C B01J
X	US 4 436 823 A (BLUEMCKE ALFRED [DE] ET AL) 13 mars 1984 (1984-03-13) * exemple 3 * * colonne 1, ligne 19 - ligne 22 *	1-13,15	
A	----- -/--	14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 janvier 2009		Barrère, Matthieu	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant			

4

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 711212
FR 0854755

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	MARKUS JANOTTA, ABRAHAM KATZIR, BORIS MIZAIKOFF: "Sol-Gel-Coated Mid-Infrared Fiber-Optic Sensors" APPLIED SPECTROSCOPY, [Online] vol. 57, no. 3, 2003, pages 823-828, XP002509989 Extrait de l'Internet: URL: http://www.s-a-s.org/awards/v57n7p823.pdf [extrait le 2009-01-13] * page 824, partie expérimentale * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	T. SCHARNWEBER, D. KNOPP, R. NIESSNER: "Application of sol-gel glass immunoadsorbents for the enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from wet precipitation" FIELD ANALYTICAL CHEMISTRY & TECHNOLOGY, [Online] vol. 4, no. 1, 16 février 2000 (2000-02-16), pages 43-52, XP002509990 Extrait de l'Internet: URL: <a href="http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1520-6521(2000)4:1<43::AID-FACT5>3.0.CO;2-I">http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1520-6521(2000)4:1<43::AID-FACT5>3.0.CO;2-I [extrait le 2009-01-13] * page 44, partie expérimentale * -----	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 janvier 2009		Barrère, Matthieu	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

4

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0854755 FA 711212**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **20-01-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1566213 A	24-08-2005	FR 2866341 A1	19-08-2005

US 4436823 A	13-03-1984	DE 2829091 A1	17-01-1980
		FR 2430258 A1	01-02-1980
		GB 2025047 A	16-01-1980
		IT 1164107 B	08-04-1987
		JP 55010490 A	24-01-1980
		NL 7905143 A	07-01-1980
		US 4301027 A	17-11-1981
