

Détection et suivi de petites molécules polluantes dans l'air ambiant

Résumé Dans le cadre de l'évaluation des risques encourus dans les atmosphères confinées, l'étude du transport de molécules polluantes dans l'air et leur détection via des capteurs est d'autant plus performante qu'elle repose sur des méthodologies de modélisation et d'expérimentation à des échelles d'espace différentes. La mise au point d'un dispositif de détection sélectif et sensible fait ainsi intervenir l'interaction molécule-capteur à l'échelle atomique, tandis que le transport des particules dans l'air est analysé à des échelles plus grandes.

Mots-clés Capteurs, qualité de l'air, transport, nanotubes de carbone fonctionnalisés, CNTFET, fonctionnalisation de surface, imidazole, porphyrines, phtalocyanines, gaz polluants, simulation numérique multi-échelle, caractérisation.

Abstract Detecting and monitoring of small pollutants in ambient air

In the context of the assessment of the risks incurred in confined atmospheres, the study of the transport of polluting molecules in the air and their detection via sensors is all the more effective as it is based on modeling and experimentation methodologies at different space scales. The development of a selective and sensitive detection device thus involves molecule-sensor interaction at the atomic scale, while the transport of particles in the air is analyzed on larger scales.

Keywords Sensors, air quality, transport, functionalized carbon nanotubes, CNTFETs, surface functionalization, imidazole, porphyrins, phtalocyanines, polluting gases, multi-scale simulation, characterization.

Pourquoi développer de nouveaux capteurs ?

En ce qui concerne la santé au travail, le Code du travail (art. R4222-1 à R4222-17) prévoit explicitement le déploiement de mesures de prévention en adéquation avec la nature et la concentration des polluants émis dans les locaux ; le respect de ce code n'est donc possible que si des moyens de diagnostics et de contrôles appropriés sont développés. Dans les locaux, les molécules polluantes peuvent provenir de l'air extérieur ou être libérées par des matériaux ou des activités humaines (combustion, production d'énergie, processus industriels, transports...). Selon un rapport européen de 2017, la pollution atmosphérique a tué plus de 500 000 personnes en Europe [1].

La conception de nouveaux capteurs pour la détection des polluants de l'habitat et des locaux du tertiaire, avec une sélectivité et une sensibilité élevées, devrait permettre la démocratisation de l'équipement individuel et des diagnostics in situ. La mise au point de ces capteurs pour l'analyse de la qualité de l'air ambiant et leur utilisation avec un maximum de performance requièrent la complémentarité des approches expérimentales et de modélisation à des échelles différentes. C'est le projet de développement de capteurs suivant cette méthodologie qui sera décrit ici, notamment pour la détection de petites molécules gazeuses (NO_x, CO, CO₂).

À terme, ce projet de recherche doit aussi apporter des réponses à des questions permettant l'utilisation la plus performante de capteurs pour l'analyse de l'air ambiant : quels types de capteurs utiliser pour quelles molécules polluantes ? Comment optimiser la position et le nombre de capteurs dans une pièce avec une température spécifique, des entrées froides, des refroidisseurs et/ou des chauffages ? Comment les mécanismes de capture des particules dépendent-ils de la concentration en particules ? Etc.

Transistors à base de nanotubes de carbone pour la détection de gaz

L'idée est de développer une nouvelle génération de capteurs fiables et sélectifs afin de détecter et de quantifier les molécules de gaz polluants avec une grande sensibilité et dans différents environnements. Ces capteurs doivent être intégrés dans des systèmes communicants et démontrer leurs performances dans la vie réelle.

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des matériaux prometteurs pour cette application. En effet, ils présentent un grand rapport surface/volume (c'est-à-dire un grand nombre de sites potentiels d'adsorption), une conductivité électrique élevée et un faible bruit électrique (une petite variation d'adsorption sur la surface lors de l'exposition à un gaz induit un changement significatif dans la conductivité électrique). Par ailleurs, les nanotubes de carbone peuvent fonctionner à température ambiante, ce qui est impossible dans le cas des semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques. L'intérêt de l'utilisation de ces nanomatériaux par rapport aux capteurs dits « classiques » est l'excellente caractéristique de détection qu'ils possèdent : une sensibilité élevée (quelques ppb), une réponse rapide (en quelques secondes) et une bonne stabilité [2].

NO₂ et NH₃ ont été les premiers gaz détectés par des NTC, car ces composés sont respectivement fortement accepteurs et donneurs d'électrons [3]. Cette ultra sensibilité est due au fait que chaque atome du nanotube de carbone peut interagir avec une molécule de gaz (grâce à son grand rapport surface sur volume), et que la conductance des NTC change après exposition aux gaz (la concentration des électrons augmente ou diminue en fonction du type de gaz donneur ou accepteur). Par la suite, différentes molécules ont été détectées, à savoir : O₂, O₃, NO₂, NO, NH₃, H₂, H₂S, H₂O, le méthylphosphonate de diméthyle (DMMP), l'acétone, l'éthanol, les nitrotoluènes dont le trinitrotoluène (TNT), et divers composés

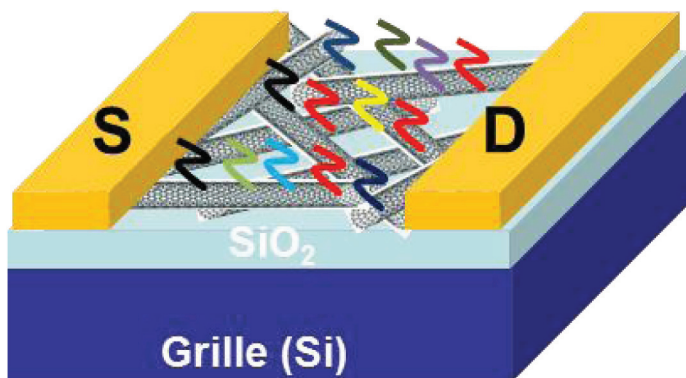


Figure 1 - Schéma d'un capteur à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés de type transistor à effet de champs (CNTFET). S : source (émetteur) ; D : drain (collecteur).

organiques volatils dont le formaldéhyde et des hydrocarbures [2]. Plusieurs familles de capteurs à base de NTC ont été développées. On trouve, à titre d'exemple, les capteurs de gaz à base de NTC :

- en mode résistif [4] : ces capteurs présentent l'avantage d'être simples à utiliser, faciles à fabriquer et reproductibles ; ils ne sont toutefois pas sélectifs ;
- en mode transistor [5] : le principe de fonctionnement de ce type de capteurs est basé sur la variation du courant de drain (I_{ds}) après exposition au gaz ;
- ou à base d'ondes acoustiques de surface [6] : ces dispositifs reposent sur la variation de la fréquence entraînée par l'adsorption de molécules de gaz. Cette variation est proportionnelle à la masse des molécules absorbées sur la surface.

Dans le cadre de ce travail, nous sommes intéressés par le développement d'une nouvelle génération de capteurs à base de NTC de type transistor (figure 1). Dans ce cas, les NTC utilisés sont des nanotubes de carbone mono-parois (en anglais « single-walled carbon nanotubes », SWNT ou SWCNT, un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé ou non

à ses deux extrémités par une demi-sphère) de type semi-conducteurs (en général, la synthèse de NTC donne deux tiers de nanotubes de type semi-conducteurs et un tiers de type métallique). Parmi les différentes méthodes de synthèse de NTC, la décomposition d'un gaz hydrocarboné sous température modérée, à la surface d'un catalyseur actif, est particulièrement étudiée [7]. Cette technique, communément appelée CVD (« chemical vapor deposition »), est en effet la seule à pouvoir synthétiser des nanotubes avec un contrôle sélectif de leur alignement et de leur diamètre sur un substrat solide et à des températures beaucoup plus basses [8]. Il a été montré que la synthèse de plus de 98 % de NTC semi-conducteurs est possible par l'utilisation d'une approche basée sur le contrôle de la taille et de la densité de catalyseur par l'auto-assemblage d'une monocouche de catalyseurs couplés par d-HFCVD (« double hot filament CVD ») [9].

Ces capteurs présentent certaines limitations de fonctionnement, à savoir la sélectivité, le temps de réponse ou le temps de recouvrement long. En particulier, les capteurs à base de NTC ne sont pas sélectifs pour un gaz spécifique. Ils ont tendance à mesurer la variation de la teneur globale en gaz. Dans la plupart des applications de la vie réelle, en particulier dans l'air urbain, l'utilisation de NTC bruts n'est pas pertinente car les polluants sont nombreux. Diverses stratégies ont été appliquées pour améliorer la sélectivité des NTC vis-à-vis de gaz spécifiques par des techniques d'empreinte digitale [5] et de fonctionnalisation [10] (voir figure 1). Plusieurs types de fonctionnalisation de surface sont possibles, de manière covalente ou non. L'idée est de modifier la surface des NTC avec des molécules, certaines ayant une forte affinité pour différents ions métalliques. Ces derniers servent d'éléments actifs dans la détection sélective des polluants gazeux (figure 2). Les dérivés d'imidazole et les structures cycliques riches en azote, à savoir les porphyrines et les phthalocyanines, sont bien connus pour présenter une forte affinité pour une série d'ions métalliques [11] et de gaz (par exemple le CO_2).

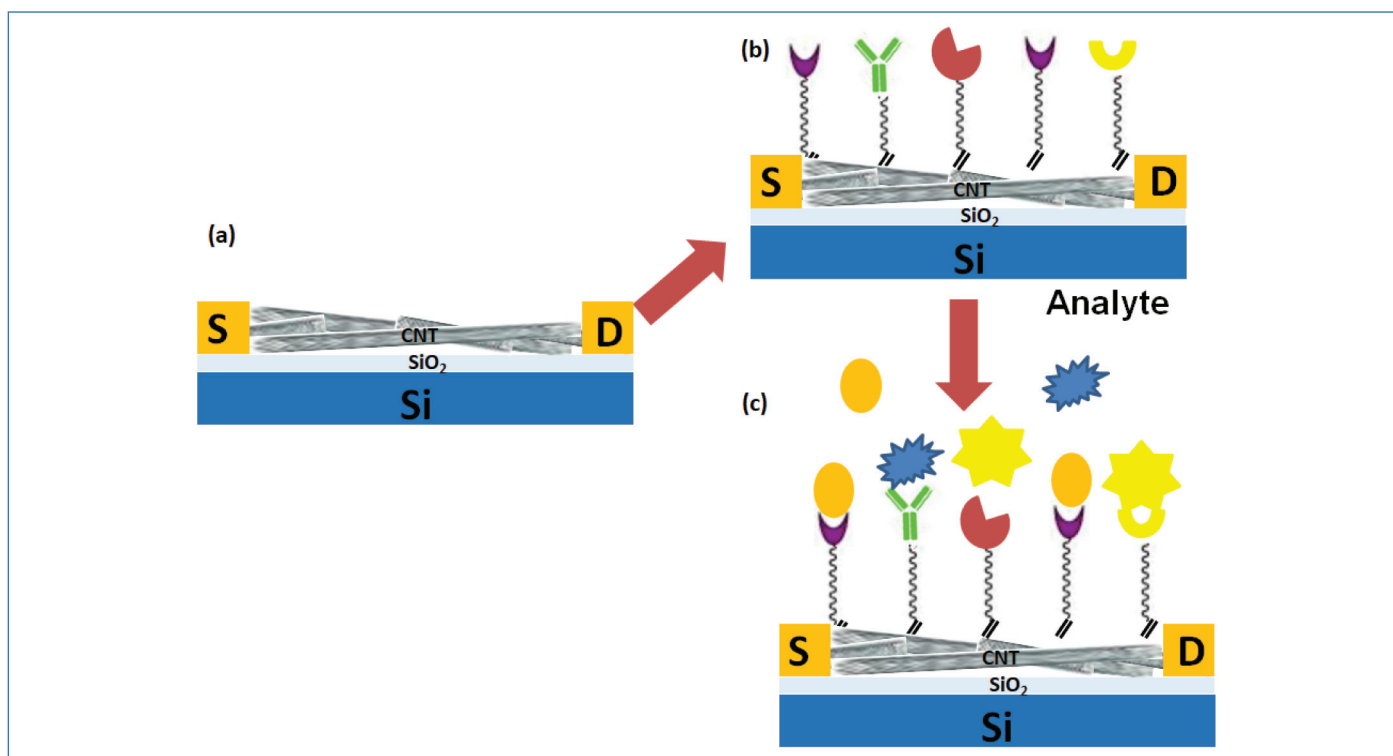


Figure 2 - (a) Capteur à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés de type transistor à effet de champs (CNTFET). (b) CNTFET fonctionnalisés de manière non covalente par des porphyrines, phthalocyanines... (c) Détection sélective de polluants grâce aux CNTFET fonctionnalisés.

La fonctionnalisation non covalente de complexes métalliques

La fonctionnalisation non covalente via l'interaction π - π stacking permet une immobilisation fiable des complexes métalliques sur la surface des NTC sans endommager ces derniers, ce qui garantit une détection des gaz extrêmement sensible et spécifique. Le principe de cette approche repose sur la versatilité de la chimie de coordination qui permet d'inclure des centres métalliques de natures différentes au sein d'une même architecture moléculaire, conduisant à une sélectivité de la fonction « capteur » du dispositif difficilement réalisable aussi simplement par une autre méthode (figure 2). Chaque analyte s'adsorbe de manière différente sur chacun des complexes. Cette méthode permet d'avoir un faible coût de réalisation et une implémentation facile. Dans ce projet, deux types de composés vont principalement être testés : les porphyrines et les phthalocyanines, composés ayant démontré une stabilité chimique élevée et des propriétés physiques et structurales uniques [12]. Leur synthèse est simple et versatile. De plus, ces composés présentent l'avantage d'avoir une structure plane avec un grand système π étendu, ce qui facilite l'interaction π - π avec la surface des NTC sans détruire la structure électronique de ces derniers.

La preuve d'un transfert de charges entre le centre métallique et les nanotubes a déjà été apportée [13], en raison d'un important déficit en électrons affectant la partie organique en contact avec le NTC. Différents complexes métalliques sont donc utilisés pour fonctionnaliser les NTC (figure 2), car chaque molécule de gaz va interagir de manière spécifique avec un métal donné, en modifiant de manière spécifique les caractéristiques électriques de l'ensemble du dispositif et en améliorant la sélectivité. Le métal joue ainsi le rôle d'empreinte digitale pour identifier le type de gaz ciblé. Cette nouvelle stratégie permettra d'envisager un meilleur contrôle de la sélectivité des analytes absorbés.

Le greffage covalent de la surface du NTC par des entités imidazole

Une fonctionnalisation chimique covalente de la surface des nanotubes de carbone permet de fixer une grande variété de molécules d'intérêt présentant une affinité remarquable avec les molécules de gaz ciblées, et cela par des liaisons fortes permettant ainsi d'éviter leur désorption. Cependant, un fort taux d'une telle fonctionnalisation induit une modification de la structure électronique des NTC suite à une transformation de carbone sp^2 en carbone sp^3 et ainsi une perte de leurs propriétés électroniques, ce qui réduit leur conductivité

électrique [14]. Le greffage covalent peut être réalisé en deux étapes en couplant la chimie interfaciale d'aryldiazonium avec la chimie « clic » (cycloaddition [3 + 2] de Huisgen ($-N_3 + C\equiv CH$) ou additions thiol-yne ($SH + C\equiv CH$) et thiol-ène ($SH + C=CH$)). En effet, cette approche de fonctionnalisation directe des NTC par réduction des sels d'aryldiazonium offre la possibilité de contrôler la densité de greffage, et donc de trouver le bon compromis entre les propriétés électriques et la fonctionnalité/réactivité de la surface des NTC avec les gaz polluants. Cette méthode simple et relativement douce de modification de surface consiste en la réduction d'un radical aryldiazonium sur la surface des NTC. Cet aryldiazonium est généré à partir d'un sel de diazonium issu d'une aniline en présence d'un nitrite en milieux aqueux ou organique qui, en captant un électron provenant du NTC, va subir une perte d'une molécule de diazote. Divers précurseurs de sels d'aryldiazonium peuvent être utilisés lors de la première étape de fonctionnalisation des NTC (le 4-éthynylaniline, le 4-aminobenzénethiol, le 4-azido aniline), ce qui leur confère une grande réactivité vis-à-vis des entités imidazole portant la fonction antagoniste, le 1-azidoimidazole, le 2-mercaptoimidazole, le 1H-imidazole-1-carboxylate de propargyle ou l'allyl 1H-imidazole-1-carboxylate.

L'utilisation, par exemple, du 1-azidoimidazole pour l'étape « clic » conduit à la fonctionnalisation de la surface des NTC par des motifs triazole et des unités imidazole (figure 3). L'efficacité de la combinaison des deux approches décrites précédemment a déjà été démontrée pour la conception de catalyseurs à base de nanostructures de NTC décorées avec des nanoparticules [15]. Les hétérocycles azotés greffés sur la surface des NTC sont connus pour leur affinité avec les ions métalliques pour former des complexes métalliques [16]. Comme la fonctionnalisation non covalente, le principe de fonctionnement de ces systèmes repose sur l'extrême sensibilité de ces complexes à la présence du gaz.

Il s'agit donc de tester les performances des dispositifs après exposition à différents gaz polluants comme NO, NO₂, CO ou CO₂, certains pouvant être nocifs pour la santé. Pour évaluer la sélectivité des dispositifs fonctionnalisés vis-à-vis des différents gaz, il faut d'abord définir la configuration appropriée du dispositif sous flux de gaz. Ensuite, les différents capteurs mis au point doivent être testés sous différentes expositions au gaz (NOx ou CO) ou à des mélanges de gaz. Pour la mise en place d'un tel dispositif, les approches expérimentales sont complétées par des calculs de chimie quantique à l'échelle des molécules afin : de mieux comprendre la nature et la force de la liaison entre la molécule fonctionnalisante et le NTC,

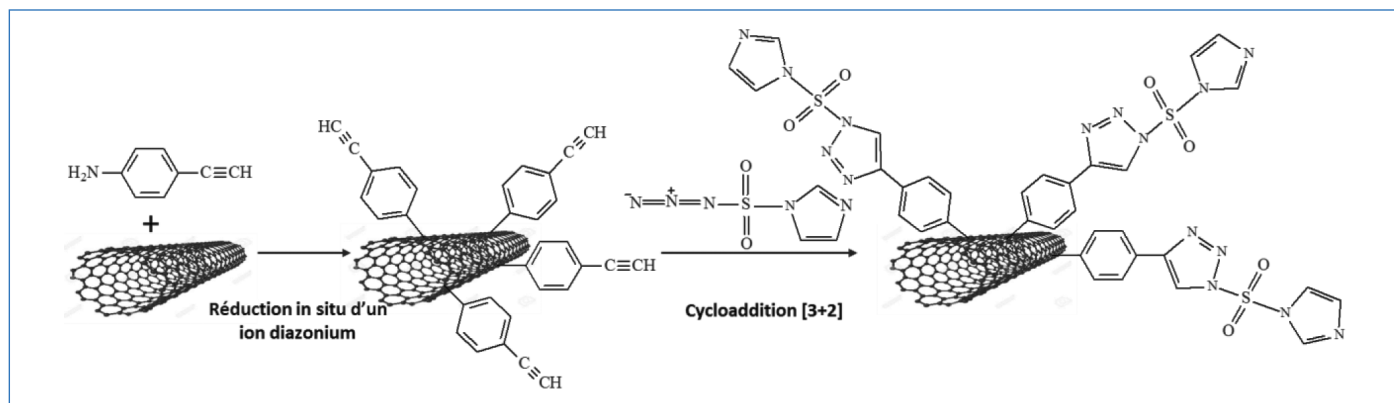


Figure 3 - Exemple de fonctionnalisation chimique de la surface des NTC par des hétérocycles azotés (triazole et imidazole) via la combinaison de la chimie des sels d'aryldiazonium et la chimie « clic ».

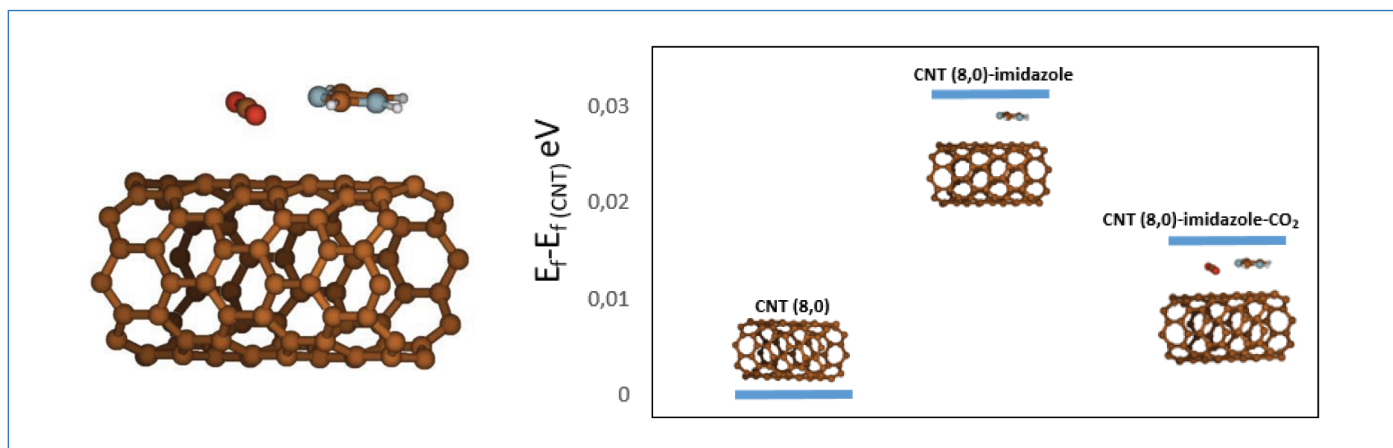


Figure 4 - Modélisation d'un dispositif simple : un nanotube semi-conducteur simple couche (8,0) en présence d'une molécule d'imidazole et d'une molécule de CO₂ en interaction (à gauche) et les niveaux de Fermi associés (à droite). La notation (n,m) permet de définir l'axe selon lequel le feuillet de graphène s'enroule pour former le NTC à partir des vecteurs de maille du graphène. L'enroulement (8,0) conduit à un NTC de type « zig-zag », semi-conducteur. Le niveau de Fermi correspond à la plus haute énergie occupée par les électrons à T=0 K. Ce niveau monte après fonctionnalisation ; l'imidazole est donc donneur d'électrons par rapport au NTC. Ce niveau diminue après la fixation de CO₂ ; CO₂ est donc accepteur d'électrons par rapport au complexe NTC-imidazole.

et entre la molécule de gaz et la molécule greffée ; d'identifier le rôle du NTC et de la molécule fonctionnalisante sur les propriétés d'adsorption ; d'identifier les sites d'adsorption préférentiels sur les NTC et les molécules greffées ; et d'analyser les effets de la fixation de la molécule de gaz sur la structure électronique du NTC fonctionnalisé (figure 4). Dans l'exemple présenté dans la figure 4, la molécule d'imidazole est connue pour interagir efficacement avec le CO₂. La molécule de CO₂ va se fixer préférentiellement en face de l'atome d'azote portant un doublet non liant dans le plan de l'imidazole, tout en ayant une interaction non covalente avec le NTC. Le résultat de la fixation du CO₂ sur le complexe NTC-imidazole va modifier la position du niveau de Fermi et pourra donc être mesuré par un dispositif électronique.

À l'échelle atomique, la caractérisation de l'interaction entre un gaz et un substrat solide est essentielle pour comprendre et contrôler les processus physico-chimiques impliqués au niveau du capteur. Cela peut être fait en modélisant les entités séparées et l'ensemble en interaction. Les calculs gaz-molécule-surface doivent aider à comprendre la nature intime des interactions entre les différents partenaires. Des études récentes ont montré que malgré la nature faible des interactions de type van der Waals et/ou des liaisons hydrogène, ces systèmes sont soumis à des contraintes environnantes (effet de la matrice, chiralité) qui peuvent induire des effets sur les conformations d'équilibre. Les derniers développements théoriques et expérimentaux soulignent l'importance de ces effets à l'échelle des atomes [17]. Certains aspects de ces effets ne sont pas entièrement compris. Les méthodes de chimie théorique modernes fondées en particulier sur la DFT apportent des réponses fiables sur les énergies de liaison, les paramètres structurels et les spécificités des sites d'interaction. Ces informations sont nécessaires pour modéliser le dispositif à des échelles supérieures via des calculs de dynamique moléculaire, par exemple.

Suivi du transport des molécules polluantes

À l'échelle macroscopique, le transport des polluants dispersés et des particules solides dans l'air ambiant peut aussi bien être modélisé et simulé via des modèles eulériens (équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement)

que lagrangiens (suivi des trajectoires des particules de gaz ou solides) couplés à des approches numériques efficaces. La principale question est le développement de modèles et de méthodes numériques permettant de caractériser les concentrations faibles de polluants dans n'importe quel emplacement d'un bâtiment donné, en particulier dans les zones de passage d'usagers ou de travail d'opérateurs. On peut tirer parti des modèles de turbulence existants (simulation des grandes échelles, dans ce travail par le code Fugu [18-19]) pour représenter les grandes échelles des mouvements des concentrations de polluants. Le code Fugu s'appuie sur la résolution sur des maillages fixes dits eulériens des équations de Navier-Stokes incompressibles avec modélisation des grandes échelles LES de la turbulence pour la dynamique du gaz et des approches mixtes eulériennes (diffusion) et lagrangiennes (advection) pour le transport des concentrations de polluants. La combinaison des approches lagrangiennes d'advection, permettant le suivi des faibles concentrations de polluants, et la qualité des schémas eulériens de diffusion des concentrations de polluants sur des périodes de temps longues permettent de réaliser des statistiques de présence de polluants. Les schémas lagrangiens réduisent la diffusion numérique à une erreur presque informatique. Ces modèles sont appliqués à l'échelle du bâtiment. La validation des modèles et des simulations se fait à travers des collaborations avec des partenaires mettant au point les dispositifs expérimentaux, tels que le CSTB et l'INRS, afin de fournir une vue d'ensemble des concentrations de polluants représentatives dans les bâtiments.

Du point de vue de la modélisation, il s'agit de construire un modèle macroscopique (à l'échelle des bâtiments) dédié à la simulation de l'évolution des polluants (produits chimiques, particules solides) dans des situations réalistes dans lesquelles la qualité de l'air doit être analysée. La prise en compte de géométries réelles de pièces ou de bâtiments est possible grâce au développement de méthodes numériques spécifiques dites de pénalisation [20-21]. L'intérêt de ces méthodes est de prendre en compte la géométrie réelle des pièces, des obstacles, etc., sans avoir à réaliser des maillages de calcul adaptés à ces géométries, d'où une facilité de mise en œuvre et une souplesse d'utilisation pour des configurations réelles. Si on se réfère à un exemple de simulation numérique réalisée

(figure 5), on peut décrire, par exemple, les transferts de polluants dans une pièce contenant une sorbonne de laboratoire et détecter les zones de faible ou forte concentration de polluants pouvant être respirés par un opérateur. Les objets ou les mouvements de personnes à l'intérieur des bâtiments peuvent aussi être pris en compte dans ces simulations.

Du point de vue expérimental, des enceintes à échelle réduite (1 m^3) et réelle pilote (100 m^3) ont été instrumentées afin de mesurer l'évolution de concentrations de polluants soumis à des flux d'air turbulents. Les techniques de mesures utilisées vont de la vélocimétrie laser (PIV), qui permet l'obtention des vitesses du fluide, à l'utilisation de capteurs de concentrations. Ces mesures sont locales et instantanées; elles permettent de remonter à des grandeurs statistiques de l'écoulement comme le temps de résidence du polluant dans l'enceinte. Ces résultats de mesure sont par exemple décrits dans la référence [22].

Premiers résultats et perspectives pour le développement et l'utilisation de ces nouveaux capteurs

Le développement de capteurs proposé ici est donc hautement interdisciplinaire. Il implique des théoriciens, des modélisateurs à des échelles très différentes et des expérimentateurs. Les activités de recherche concernent les domaines de la chimie théorique, des transports de matériaux, des calculs scientifiques, et de la chimie analytique et des surfaces. L'approche multi-échelle présentée ici est une approche unique en son genre. Elle couple des échelles d'espace allant de la taille d'une molécule à celle d'une pièce; elle repose sur la mise en commun de résultats issus de la synthèse de nano-objets, d'observations expérimentales, ainsi que des développements méthodologiques et de la modélisation informatique.

Les travaux se mènent en parallèle selon les axes présentés précédemment. Dans l'état actuel du projet, l'étude de la

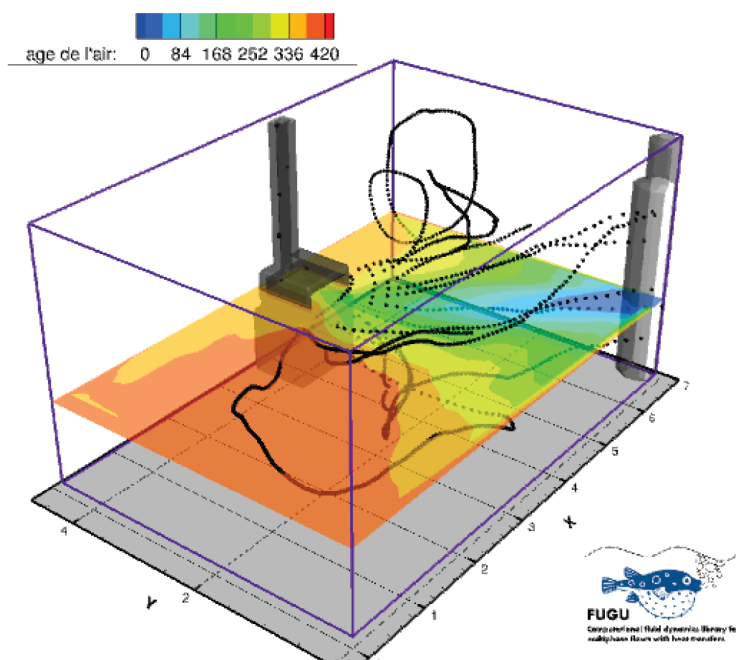


Figure 5 - Simulation numérique de la qualité du renouvellement de l'air dans un local de travail où est placé un dispositif de captage enveloppant une zone d'émission de polluants. L'air frais arrive par le coin droit et le captage se situe sur la face gauche de la pièce. La qualité de l'évacuation des polluants est caractérisée en simulant pour chaque point du local le temps nécessaire pour évacuer un polluant initialement présent (concept d'âge de l'air). En couleur, temps de vie du polluant dans la pièce (i.e. âge de l'air) dans une coupe horizontale, et en points noirs, quelques trajectoires de molécules d'air frais. Les calculs sont réalisés avec Fugu, code développé par MSME, en collaboration avec l'INRS [18].

fonctionnalisation de NTC par des molécules de types porphyrines et phtalocyanines indique que ces molécules s'assemblent parfaitement sur la surface des nanotubes suivant une liaison π - π . En effet, les méthodes de caractérisations microscopiques et spectroscopiques montrent que ces molécules sont bien dispersées sur la surface des nanotubes de carbone et qu'elles adhèrent bien (figure 6). De plus, les résultats de mesures électriques confirment l'existence d'une interaction

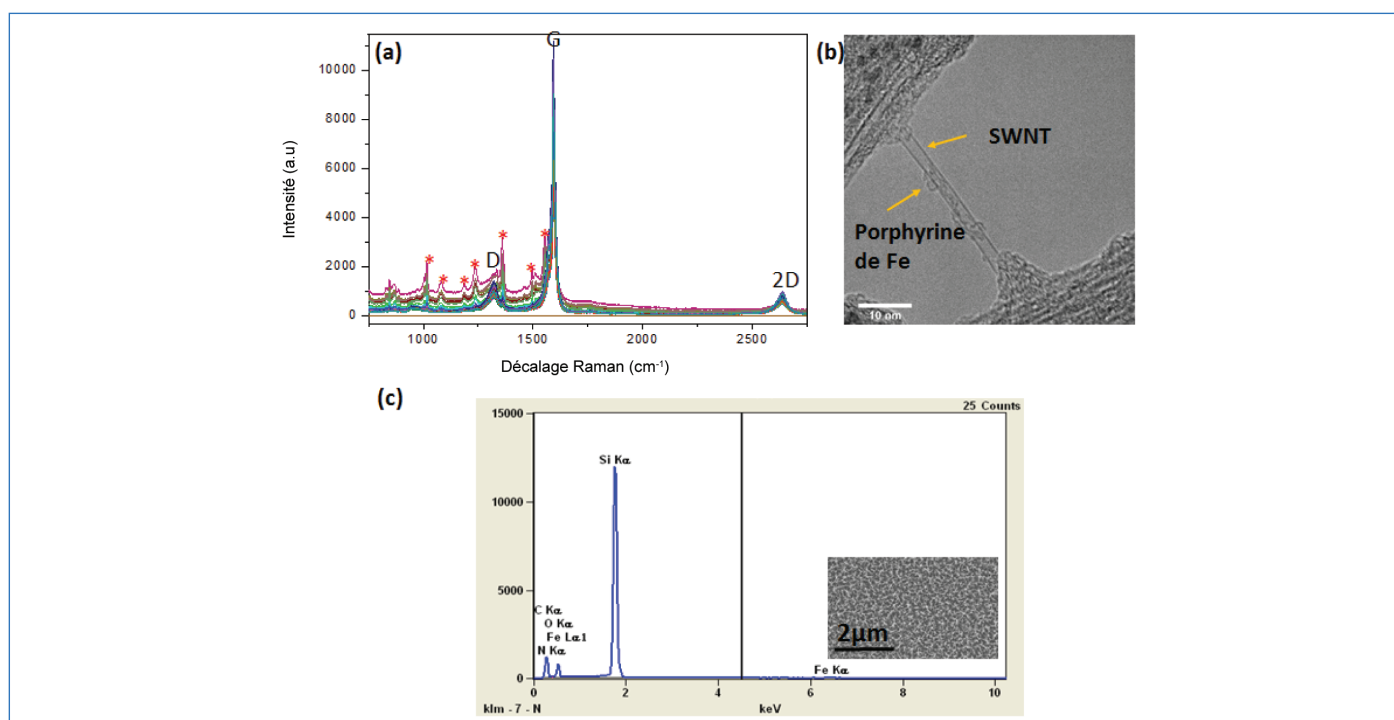


Figure 6 - (a) Cartographie Raman de NTC fonctionnalisés par une porphyrine de fer. Les spectres montrent l'apparition de nouveaux pics caractéristiques (identifiés par des étoiles dans la figure). (b) Image MET de NTC fonctionnalisés par des porphyrines de fer. (c) Spectre EDX de NTC fonctionnalisés par des porphyrines de fer. Le spectre montre la présence de Fe et N, deux éléments caractéristiques des porphyrines de fer.

entre la molécule et le tube par la présence d'un transfert de charge entre ce couple.

Au niveau de la simulation à l'échelle microscopique, les premiers résultats ont été obtenus pour la détection du CO₂ par un NTC semi-conducteur fonctionnalisé par l'imidazole. L'étape suivante consistera à remplacer cette dernière par des porphyrines et des phtalocyanines comme agents détectant de NO_x et CO. À l'échelle macroscopique, nous avons pu montrer qu'il était possible de caractériser des concentrations de polluants avec précision et sensibilité (quelques ppm), ce qui permet d'envisager le positionnement de capteurs dans des zones d'intérêt au voisinage d'une sorbonne de laboratoire, par exemple au niveau du chemin de la tête d'un opérateur, afin de voir si l'air qu'il respire est sain.

À terme, un prototype de capteur fonctionnant dans les conditions de la vie réelle basé sur les éléments de détection les plus performants à base de NTC doit être mis en place. Nous souhaitons intégrer nos dispositifs de détection innovants dans un réseau de capteurs sans fil conçu et dédié à une utilisation en milieu résidentiel et professionnel intérieurs. L'intégration des dispositifs dans des conditions d'air extérieur à l'échelle de la ville peut aussi se faire à l'aide de l'Equipex « Sense City » [23] afin de réaliser une démonstration à l'échelle réelle du fonctionnement et de l'évaluation des performances des capteurs développés, puisque les polluants gazeux (NO_x, CO, CO₂) sont également présents dans l'air urbain. Ensuite, les capteurs pourront être adaptés à la détection de molécules gazeuses plus complexes, telles que des composés organiques volatils (COV), des organismes vivants (moisissures...), ou des particules solides telles que les fibres d'amiante, polluantes pour nos maisons.

Les résultats et les descriptions scientifiques décrits dans cet article s'inscrivent dans le cadre du projet CAPTEUR qui a bénéficié de l'aide de l'État gérée par l'Agence Nationale pour la Recherche au titre du Programme d'Investissement d'Avenir via la COMUE UPE et l'Isite FUTURE (contrat n° ANR-16-IDEX-0003). Les auteurs remercient E. Belut et S. Lechêne de l'INRS pour leurs suggestions.

[1] EEA, Report No 13/2017, « Air quality in Europe - 2017 report », www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017

[2] J. Li, Y. Lu, H. Ng, J. Han, M. Meyyappan, Methane detection using palladium doped single-walled carbon nanotube sensors, *Chem. Sen.*, **2004**, *20*, p. 710-711.

[3] J. Kong *et al.*, Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science*, **2000**, *287*, p. 622-625, <https://doi.org/10.1126/science.287.5453.622>.

[4] J. Li *et al.*, Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection, *Nanolett.*, **2003**, *3*, p. 929-933, <https://doi.org/10.1021/nl034220x>.

[5] P. Bondavalli, P. Legagneux, D. Pribat, Carbon nanotubes based transistors as gas sensors: state of the art and critical review, *Sens. Actuat. B-Chem.*, **2009**, *140*, p. 304-318, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.025>.

[6] M. Penza, F. Antolini, M.V. Antisari, Carbon nanotubes as SAW chemical sensors materials, *Sens. Actuat. B-Chem.*, **2004**, *100*, p. 47-59, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.019>.

[7] V. Vinciguerra, F. Buonocore, G. Panzera, L. Occhipinti, Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes, *Nanotech.*, **2003**, *14*, p. 655-660, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/6/317>.

[8] J. Gavillet *et al.*, Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *87*, art. 275504, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.275504>.

[9] F.Z. Bouanis *et al.*, Direct synthesis and integration of individual, diameter-controlled single-walled nanotubes (SWNTs), *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, p. 5074-5082, <https://doi.org/10.1021/cm502282x>.

[10] T. Zhang, S. Mubeen, N.V. Myung, M.A. Deshusses, Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors, *Nanotech.*, **2008**, *19*, art. 332001, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/33/332001>.

[11] N. Behera, V. Manivannan, Selective recognition of Zn²⁺ ion using 2,4-bis(2-pyridyl)-5-(4-pyridyl)imidazole: spectra and molecular structure, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, p. 4016-4023, <https://doi.org/10.1002/slct.201600799>.

[12] M. Biesaga, K. Pyrzyńska, M. Trojanowicz, Porphyrins in analytical chemistry: a review, *Talanta*, **2000**, *51*, p. 209-224, [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00291-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00291-X).

[13] G. Magadur *et al.*, Electrical-field-induced structural change and charge transfer of lanthanide-salophen complexes assembled on carbon nanotube field effect transistor devices, *Chem. Comm.*, **2012**, *48*, p. 9071-9073, <https://doi.org/10.1039/c2cc34134d>.

[14] A. López-Bezanilla, F. Triozon, S. Latil, X. Blase, S. Roche, Effect of the chemical functionalization on charge transport in carbon nanotubes at the mesoscopic scale, *Nano Letters*, **2009**, *9*, p. 940-944, <https://doi.org/10.1021/nl802798q>.

[15] Z. Salmi *et al.*, Multiwalled carbon nanotube-clicked poly(4-vinyl pyridine) as a hairy platform for the immobilization of gold nanoparticles, *J. Colloid Sci. Biotechnol.*, **2013**, *2*, p. 53-61, <https://doi.org/10.1166/jcsb.2013.1034>.

[16] M. Andersson Trojer, A. Movahedi, A. Blanck, M. Nydén, Imidazole and triazole coordination chemistry for antifouling coatings, *J. Chem.*, **2013**, art. 946739, <https://doi.org/10.1155/2013/946739>.

[17] M. Hochlaf, Advances in spectroscopy and dynamics of small and medium sized molecules and clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, p. 21236-21261, <https://doi.org/10.1039/C7CP01980G>.

[18] G. Halim Atallah, B. Trouette, E. Belut, S. Vincent, S. Lechêne, à paraître dans *Notes Numer. Fluid Mech. Multidisciplinary Design*, **2020**.

[19] B. Trouette, G. Halim Atallah, S. Vincent, soumis à *Acta Mechanica*, **2020**.

[20] S. Vincent *et al.*, Augmented Lagrangian and penalty methods for the simulation of two-phase flows interacting with moving solids: application to hydroplaning flows interacting with real tire tread patterns, *J. Comput. Phys.*, **2011**, *230*, p. 956-983, <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2010.10.006>.

[21] S. Vincent *et al.*, A Lagrangian VOF tensorial penalty method for the DNS of resolved particle-laden flows, *J. Comput. Phys.*, **2014**, *256*, p. 582-614, <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2013.08.023>.

[22] E. Belut, T. Christophe, A new experimental dataset to validate CFD models of airborne nanoparticles agglomeration, 9th International conference on multiphase flow (ICMF 2016), Florence, mai **2016**.

[23] <https://sense-city.ifsttar.fr>

Fatima BOUANIS, chercheuse^{a,b}, **Benjamin CARBONNIER**, professeur^c, **Daniel GRANDE**, directeur de recherche au CNRS et directeur de l'ICMPE^c, **Samia MAHOUCHE-CHERGUI**, maître de conférences^c, **Mohamed BENSIFIA**, doctorant^d, **Céline LÉONARD***, professeure et directrice de MSME^d, **Alexander MITRUSHCHENKOV**, ingénieur de recherche^d, **Xavier NICOLAS**, maître de conférences^d, **Benoit TROUETTE**, maître de conférences^d, **Georges HALIM ATALLAH**, doctorant^d, **Stéphane VINCENT**, professeur^d.

^aCOSYS-LISIS, Université Gustave Eiffel, IFSTTAR, Marne-la-Vallée.

^bLaboratory of Physics of Interfaces and Thin Films, UMR 7647 CNRS/École Polytechnique, IPParis, Palaiseau.

^cInstitut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE), UMR 7182 UPEC/CNRS, Thiais.

^dMSME, Université Gustave Eiffel, UPEC, CNRS, Marne-la-Vallée.

* celine.leonard@univ-eiffel.fr