

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR-KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE  
Département de Génie industrielle



جامعة عباس لغرور خنشلة  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم: .....

## Mémoire de Master

No. Réf. : ..../...../2023

Domaine : Science et technique  
Filière : Science et Génie des procédés de l'environnement  
Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Réalisé par :

**Maissa Aouragh**

**Sabrina Remili**

Thème

Élaboration d'opto-capture sélectif à base de  
zéolithes et de tétradécyltriméthylammonium  
(bromure) pour la détection du Cadmium

*Soutenu le 19/06/2023 devant la commission d'examen composée de :*

M. Mecheri Nassira

Président

Pr. Messaoud Benounis

Directeur du Mémoire

M. Nouar Abd el rahim

Examinateur



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



*Dédicaces*

*A nos chers parents*

*A nos chères sœurs et nos frères*

*A tous nos amies et proches*

*A tous nos collègues*

*Maissa & Sabrina*

# Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur **Messaoud Benounis** pour l'orientation et la confiance.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Nous n'oublions pas bien évidemment mes camarades et les remercie chaleureusement pour ces agréables moments passés ensemble.

Nous tenons enfin à remercier tout particulièrement ma famille qui nous a accordé la liberté d'action et la patience nécessaires pour réaliser ce travail ainsi que toutes les personnes qui m'ont soutenue.

Merci à tous

# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	XII
<i>Chapitre 01 : Généralités sur les opto-capteur. ....</i>	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
GENERALITES SUR LES OPTO-CAPTEUR. ....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
1.1. Introduction .....	1
1.2. Les capteurs .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
1.2.1. Définition .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
1.2.2. Caractéristiques d'un capteur .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
1.2.3. Grandeurs d'un capteur .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
1.2.4. Structure d'un capteur .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
1.2.5. Classification des capteurs selon le type de transductiion .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
1.3. Les opto-capteurs	
1.3.1. Définition	7
3.1.1. Sources de lumière	7
3.1.2. Photodétecteurs	10
3.1.3. Matériels optiques	11
3.2. Type d'opto-capteur	12
3.2.1. Capteurs passifs	12
3.2.2. Capteurs actifs	13
3.3. Principaux opto-capteur	13
3.3.1. Photodiode PIN	13
3.3.2. Photodiode à avalanche	14
3.3.3. Phototransistor	14
3.3.4. Capteur CCD et CMOS	15
3.4. Applications des opto-capteurs	15
3.5. Techniques utilisées pour la réalisation des capteurs	16
3.5.1. Capteurs à fibre optique	16
3.5.2. Capteur en optique intégrée	17
3.6. Capteurs à fluorescence	18
3.7. Capteur biologique	18
3.8. Capteur SPR	19

4. Conclusion ..... **Erreur ! Signet non défini.**

*Chapitre 02 (Cadmium et Zéolithes)* ..... 21

**CADMIUM ET ZEOLITHES** ..... 21

### 1. Les métaux lourds

1.1. Introduction.....21

1.2. Les métaux lourds et leurs effets dans l'environnement.....21

1.2.1. Origine des métaux lourds.....23

1.2.1.1. Origine naturelle.....23

1.2.1.2. Origine anthropique.....24

1.2.2. Influence du pH sur les métaux lourds.....26

1.2.3. Influence des métaux lourds dans l'environnement et leurs effets biologiques.....26

1.2.4. Influence du potentiel redox Eh.....27

1.2.5. Influence des anions.....28

### 2. Le Cadmium

2.1. Historique ..... 28

2.2. Propriétés du cadmium ..... 29

2.3. Sources de production ..... 30

2.4. Les principes dérivés du cadmium utilisés dans l'industrie sont ..... 30

2.5. Modes d'utilisation..... 31

2.6. Sources de rejets dans l'environnement.....31

2.7. Propagation et devenir du Cd dans l'environnement .....31

2.8. Sources d'exposition au Cd.....32

2.9. Evaluation des risques toxicologiques.....32

### 3. Les Zéolithes

3.1. Histoire des zéolithes.....33

3.2. Définition de zéolithe FAU.....37

3.3. Structure poreuse et sites actifs des zéolithes.....39

3.3.1. Structure poreuse.....40

3.3.2. Sites actifs.....41

4. Conclusion.....4

## ***Chapitre 03: Partie Expérimentale***

Introduction.....	44
2. Les réactives et produits utilisés.....	44
3. Matérielle .....	45
4. Spectrophotomètre ultra violette-visible.....	47
4.1. Définition.....	47
4.2. Principe de l'UV visible.....	48
4.3. Les conditions d'utilisation l'UV visible.....	48
4.4. La validité de la loi Lambert-beer.....	49
5. Membrane.....	50
5.1. Composition de membrane.....	50
5.2. Préparation de membrane.....	51
6. Préparation les Baffer.....	52
6.1. Préparation du Phosphate Baffer Solution.....	52
6.2. Baffer Acétate .....	53
7. Tétradécyltriméthyl ammonium (bromure) TTAB.....	54
7.1. Procédures de laboratoire tétradécyltriméthyl ammonium (bromure) (TABR) .....	54
7.2. Description TTTABR .....	55
8. Préparation des échantillons.....	55
9. Résultats et discussion.....	56
10. Caractérisation de obto-capteur.....	57
11. Détection optique de Cadmium et Cuivre par système TTAB/Murexide/Zéolithe.....	58
12. Interprétation.....	59
13. Conclusion.....	60
Conclusions Générales et Perspectives.....	61

---

## *Liste des figures*

---

**Figure 1.1.** Définition d'un capteur

**Figure 1.2.** Structure d'un capteur

**Figure 1.3 :** capteur optique

**Figure 1.4.** Spectre d'émission

**Figure 1.5.** Spectre d'émission

**Figure 1.6.** Diode électroluminescente

**Figure 1.7.** Processus d'émission de lumière LASAR

**Figure 1.8.** Coupe d'un Laser Rubis

**Figure 1.9.** Capteur en optique intégrée

a) Guide droit

b) Interféromètre de Mach-Zehnder

**Figure 1.10.** Comparaison de la décroissance de la fluorescence pour un

Chromophore isolé et pour un polymère

**Figure 1.11.** Principe de fonctionnement du capteur biologique développé par Zeptonnes

**Figure 2.1 :** Structure poreuse de la faujasite (FAU)

**Figure 2.2.** Structure poreuse des principales zéolithes utilisées industriellement

**Figure 3.1 :** PH mètre

**Figure 3.2 :** agitateur magnétique

**Figure 3.3 :** Une balance analytique

**Figure 3.4 :** Eléctrason

**Figure 3.5 :** Voltax

**Figure 3.6 :** Appareille la spectroscopie UV visible

**Figure 3.7 :** Cuve en quartz

**Figure 3.8.** Le spectre électromagnétique

**Figure 3.9.** Dilution de Cadmium

**Figure 3.10.** Dilution de Cuivre

**Figure 3.11.** Le modèle de capteur colorimétrique proposé TTAB/Murexide/Ziolite pour la détection des ion métallique

**Figure 3.12.** Caractérisation de capteur optique

**Figure 3.13.** Détection de cadmium par système TTAB/Murexide/Cd+2/ZSM

**Figure 3.14.** Détection de cuivre par système TTAB/Murexide/Cd+2/ZSM

---

## *Liste des tableaux*

---

**Tableau 1 .1:** Les transducteurs électrochimiques et les méthodes de mesure correspondantes

**Tableau 1.2.** Exemples de capteur passif

**Tableau 1.3.** Exemples de capteurs actifs

**Tableau 2.1 :** flux des métaux lourds dans l'environnement

**Tableau.2.2.** Quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine

**Tableau 2.3.** Concentrations ubiquitaires en cadmium.

**Tableau 2.4.** Histoire de la sélectivité de forme en catalyse

---

## *Listes des Acronymes et Symboles*

---

### **Symboles :**

Cd : Cadmium

Cu : Cuivre

I : l'intensité du faisceau émergent.

I<sub>0</sub> : l'intensité du faisceau incident.

K : coefficient d'absorption molaire)

C : concentration de la substance à analyser (mol/l).

L : l'épaisseur traversée (cm).

A : l'absorbance ou la densité optique.

$\epsilon$  : caractéristique de la molécule

e : la charge électrique élémentaire.

h : la constante de Planck

$\nu$  : la fréquence de l'onde des photons incidents.

$\alpha$  : le coefficient d'absorption.

W : la largeur de la zone d'absorption.

R<sub>f</sub> : le facteur de Réflexion de Fresnel dû à l'interface air semi-conducteur.

P : la puissance optique

### **Acronymes :**

PVC : Poly (vinyl chloride)

DOS : Dibutyle phthalate (DOS)

ZMS : Zéolites

TTAB : Tétradécyltriméthyl ammonium bromure

PBS : Phosphate Buffer Solution

# INTRODUCTION GENERALE

---

Le développement d'un opto-capteur pour la détection du cadmium est un domaine de recherche important dans le contexte de la protection de l'environnement et de la santé publique. Le cadmium est un métal lourd toxique présent dans de nombreux produits industriels, tels que les batteries, les plastiques et les pigments. En raison de sa toxicité, il est crucial de pouvoir détecter rapidement et précisément la présence de cadmium dans différents échantillons, tels que l'eau, le sol ou les aliments.

Les opto-capteurs offrent une approche prometteuse pour la détection du cadmium en raison de leur sensibilité élevée, de leur rapidité et de leur capacité à effectuer des mesures non destructives. Ces capteurs exploitent les propriétés optiques des matériaux, tels que la fluorescence, l'absorption ou la réflexion, pour détecter la présence et la concentration de cadmium.

Le développement d'un opto-capteur pour la détection du cadmium présente des avantages significatifs, tels que la sensibilité élevée, la sélectivité, la facilité d'utilisation et la possibilité de miniaturisation. Ces capteurs peuvent être utilisés dans divers domaines, tels que l'industrie, l'agriculture, l'environnement et la médecine, pour assurer une surveillance continue et une détection précoce du cadmium.

Cependant, il convient de noter que le développement d'un opto-capteur pour la détection du cadmium est un processus complexe qui nécessite une recherche approfondie, des tests rigoureux et une optimisation continue. De plus, il est important de garantir la fiabilité et la précision des résultats obtenus par ces capteurs afin de prendre des mesures appropriées pour minimiser l'exposition au cadmium et préserver la santé humaine et l'environnement.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire de recherche LCIP (Laboratoire de capteurs, Instrumentations et procédés)

Au cours de ce travail, nous sommes tout particulièrement intéressés à l'approche optique.

Le but de notre travail est d'expérimenter le développement d'un capteur optique pour détecter

---

les contaminants tels que les ions de métaux lourds Cd le dispositif développé nous permettent de continuer à détecter le cadmium.

La mémoire est organisée comme suit :

Dans le premier chapitre, le principe de base, la théorie et la méthode du opto-capteur sont écrits.

Le deuxième chapitre traite des métaux lourds en tant que polluants et de leur impact sur l'environnement. Nous sommes concentrés sur le cadmium et le cuivre. On se limite à la transmission du capteur optique.

Enfin, le dernier chapitre rassemble les différents protocoles expérimentaux et détaille les développements techniques utilisés dans le cadre de cette thèse.

Bien sûr, nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale.

# Chapitre 01

## GENERALITE SUR OPTO-CAPTEUR

---

### 1. Introduction :

Les opto-capteur remplissent leurs tâches de détection avec la lumière dans toutes ses formes. Pour toutes les applications qui peuvent être résolues de manière optique, une gamme complète de produits est disponible avec des solutions de détection fiables et efficaces. La détection d'objets en présence de différentes surfaces, dimensions d'objet et couleurs impose l'utilisation de différents principes de fonctionnement, comme ceux du barrage photoélectrique, de la cellule reflex sur réflecteur ou du détecteur à réflexion directe. En général, une série (forme) comprend tous les principes de fonctionnement. Les séries universelles sont également disponibles avec des variantes étendues et des fonctions supplémentaires. [1].

### 2. Les capteurs :

#### 2.1. Définition :

Un capteur est un dispositif qui sous l'effet d'une grandeur physique que l'on souhaite connaître et caractériser délivre une grandeur physique exploitable (signal électrique par exemple). On parle aussi de transducteur (figure 1 .1), puisque la grandeur physique d'entrée est généralement transformée en une autre grandeur physique de sortie comme un signal électrique tel qu'un courant, une tension, une charge, une impédance, etc. ... [2].

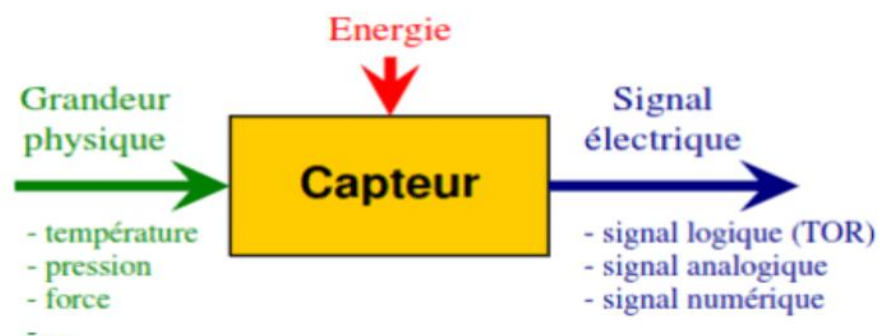


Figure 1.1. Définition d'un capteur

## 1.2. Caractéristiques d'un capteur :

Il existe un certain nombre de caractères communs à tous les capteurs lorsqu'ils sont utilisés dans un environnement donné.

- a) la sensibilité : elle change dans un signal mesuré par unité de concentration
- b) la limite de détection : la valeur la plus basse de concentration qui peut être détectée par un capteur, dans des conditions définies
- c) la gamme dynamique : la gamme de concentration entre la limite de détection et la valeur de concentration supérieure.
- d) la sélectivité : la réponse d'un capteur chimique est liée à l'espèce à détecter, la modification du signal de sortie peut être introduite par la détection d'autres espèces chimiques
- e) le temps de réponse : c'est le temps nécessaire pour que le signal de sortie soit stable pour une nouvelle valeur de concentration après la modification de la concentration initiale.
- f) la stabilité : c'est la capacité d'un capteur pour maintenir ses performances pendant un certain temps lors d'une exécution.
- g) Linéarité : un capteur est dit linéaire s'il présente la même sensibilité sur toute l'étendue de sa plage d'emploi.
- h) Réversibilité : elle définit la capacité du matériau à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation.
- i) Fiabilité : la fiabilité est définie comme la capacité d'un capteur fonctionnant correctement, c'est-à-dire, à fournir des données avec une précision annoncée.
- j) Autonomes : c'est-à-dire sa durée maximale de fonctionnement continu sans intervention humaine et sa capacité d'auto entretien.

Un capteur doit être rapide, il doit donner une réponse en temps réel, chaque essai doit être reproductible et facile à calibrer, il doit être robuste et résister aux changements de température, PH, force ionique. De plus son utilisation doit être simple, requérant un minimum de technicité. . [3]

## 2.3. Grandeurs d'influence : [4].

Les grandeurs d'influence sont des grandeurs étrangères qui, selon leur nature et leur importance,

peuvent provoqué des perturbations' sur le capteur. C'est donc une cause d'erreurs agissant sur le signal de sortie.

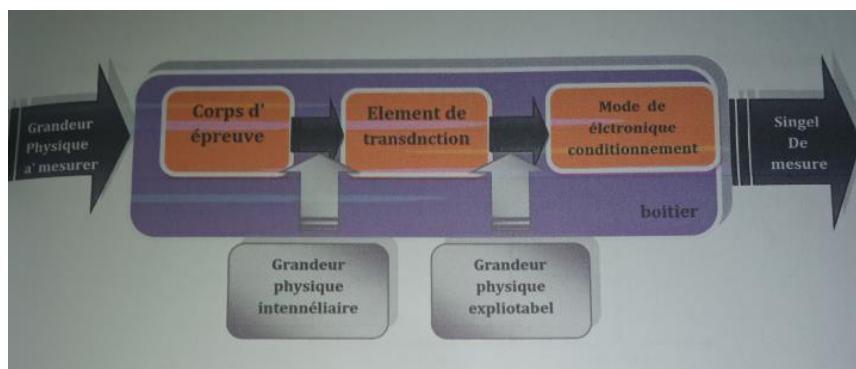
Les principales grandeurs d'influence sont :

- La température qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur.
- La pression, l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse.
- L'humidité à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles et qui risque de dégrader l'isolation électrique entre composants du capteur ou entre le capteur et son environnement.
- Les champs magnétiques variables ou statiques.
- La tension d'alimentation.

## 2.4. Structure d'un capteur : [5].

Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites ci-dessous (figure 1. 2)

- Le corps d'épreuve** : le corps d'épreuve est un élément sensible qui réagit à la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique dite mesurable.
- Le transducteur** : le transducteur est un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie.
- Le boîtier** : le boîtier est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur.
- L'électronique** : de conditionnement : c'est un dispositif qui convertit le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard. Il fait le lien entre le capteur et le système de contrôle commande. Il a pour rôle d'amplifier et de faire le traitement du signal électrique.



**Figure 1.2.** Structure d'un capteur

## 2.5. Classification des capteurs selon le type de transduction :

### 1.2.1. Transducteur thermique :

L'intérêt de la mise en œuvre des capteurs enthalpimétriques résulte du fait que la plupart des réactions biologiques s'accompagnent d'un dégagement de chaleur. Ces capteurs sont destinés à déterminer la concentration d'un substrat par la variation d'enthalpie associée à des réactions exo ou endothermiques. Leur principe est basé sur l'immobilisation des récepteurs biologiques qui sont reliés à un microcalorimètre ou à une résistance thermique capable de mesurer les changements d'enthalpie ou de température dues aux réactions avec l'analyte. Le changement de température,  $\Delta T$ , est déterminé par un microcalorimètre et est relié aux variations d'enthalpie,  $\Delta H$ , et la capacité de chaleur du réacteur,  $C_p$  par la relation suivante [6].

$$\Delta T = \frac{n\Delta H}{C_p} \quad (1,1)$$

### 1.2.2. Transducteurs mécaniques :

Les méthodes de transduction mécanique sont principalement basées sur la génération et la détection d'ondes mécaniques ou acoustiques. De nombreuses investigations sont apparues récemment avec le développement des microsystèmes. En effet, la réduction en taille, nous le verrons, va dans le sens d'une augmentation de la sensibilité, car le rapport surface/volume augmentant, les phénomènes situés en surface ont tendance à devenir prépondérants [7].

### 1.2.1. Transducteurs électrochimique :

Les transducteurs électrochimiques transforment l'interaction électrochimique entre l'analyte et l'électrode en un signal porteur d'information. Leur principe de fonctionnement est basé sur le fait que certaines molécules électro-actives en solution peuvent échanger les électrons avec la surface de l'électrode selon le potentiel auquel cet échange a lieu [8]. Les transducteurs électrochimiques restent les plus utilisés grâce à leurs principaux avantages liés à leur simplicité, leur coût de revient relativement faible et leur rapidité de réponse. Dans cette catégorie nous distinguons : les transducteurs potentiométriques, ampérométriques, impédimétriques, conductimétriques et voltamétriques (tableau I.1) [9]

**Tableau I .1:** Les transducteurs électrochimiques et les méthodes de mesure correspondantes

Type de mesure	Transducteur	Exemples d'éléments détectés
Potentiométrique	Electrode sélectives d'ions Electrode de verre Electrode à gaz Electrode métallique	$K^+$ , $Cl^-$ , $Ca^{2+}$ , $F^-$ $H^+$ , $Na^+$ ... $CO_2$ Espèces redox
Ampérométrique	Electrode métallique ou de carbone Electrode modifiée chimiquement	$O_2$ , sucre, alcools... Sucres, alcools, phénols, oligonucléotide
Conductimétrique	Electrodes inter digitées	Urée, espèces, chargées
Impédancemétriques	Electrodes métallique	Oligonucléotides, antigènes...
Effect de charge	Transistor à effet de champ sélectif aux ions (ISFET) Enzyme FET (ENFET)	$H^+$ , $K^+$ Urée, créatinine

### 3. Opto-capteur :

#### 3.1. Définition :

Un opto-capteur convertit les rayons lumineux en un signal électronique. En fait, son principe est de mesurer une quantité physique de lumière et, selon le type de capteur de la traduire ensuite sous une forme lisible par un dispositif de mesure intégré. Dans le domaine de la chimie, un capteur optique est un appareil dans lequel les propriétés optiques sont utilisées par un indicateur pour analyser la composition chimique d'un échantillon. Lorsque l'indicateur interagit avec un analyte, cela entraînera une modification de ses propriétés optiques. Cela peut signifier qu'il change de

couleur ou d'intensité de luminescence. Cette modification des propriétés optiques est utilisée pour rendre la chimie visible et mesurable. Ces capteurs peuvent avoir plusieurs formes à savoir ; des capteurs à base de fibres, des feuilles de capteurs planaires ou des capteurs à base de particules. Cela donne la flexibilité d'effectuer des mesures ponctuelles ou une analyse basée sur des images [10]. Un capteur optique est composé de :

- une source lumineuse,
- un photo-détecteur,
- un certain nombre d'éléments optiques.

L'objet vers lequel le capteur pointe fait partie du processus de mesure en traitant la lumière incidente de telle sorte que la quantité à mesurer puisse être extraite du signal du photo-détecteur (Fig. 1.3). Cependant, la propriété particulière à mesurer, les conditions environnementales, le prix cible et de nombreux autres paramètres définissent la configuration spécifique à l'application et l'ensemble adéquat de composants [10].

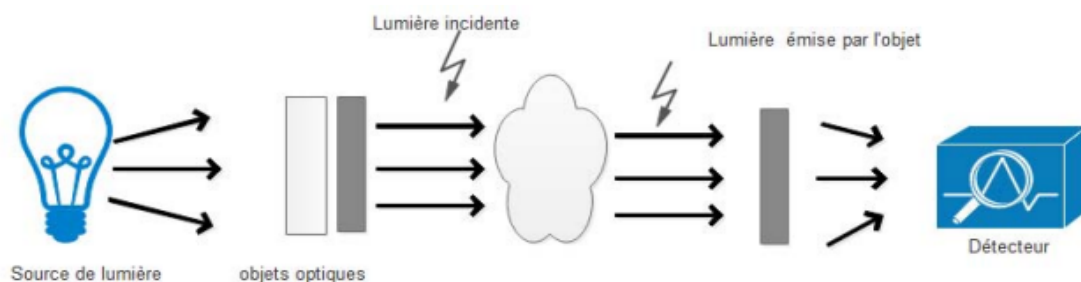


Figure 1.3 : capteur optique

Les capteurs optiques sont utilisés pour la détection, le comptage ou le positionnement de pièces sans contact. Les mesurande possibles par différents capteurs optiques sont la température, la vitesse, le niveau de liquide, la pression, le déplacement (position), les vibrations, les espèces chimiques, le rayonnement de force, la valeur du pH, la déformation, le champ acoustique et le champ électrique [10].

### 3.2.1. Sources de lumière :

Il existe de nombreux types de sources lumineuses. Le soleil et la lumière des flammes de torches brûlantes ont été les premières sources lumineuses utilisées pour étudier l'optique. En fait, la lumière provenant de certaines matières (par exemple, les ions iode, chlore et mercure) fournit toujours les points de référence dans le spectre optique. L'un des composants clés de la

communication optique est la source de lumière monochromatique. Dans les communications optiques, les sources lumineuses doivent être monochromatiques, compactes et durables. Nous allons citer les différents types de sources de lumière. [11].

### 3.2.1.1. Source lumineuse :

La source de lumière est le cœur même d'un capteur optique. Elle fournit non seulement le "support" par lequel les informations sont transférées, mais il peut aussi devenir un composant du circuit de détection lui-même, par exemple par une modulation de la lumière émise. Elle est caractérisée par plusieurs paramètres à savoir : son spectre d'émission, son degré de cohérence, son intensité radiante, sa consommation électrique, sa durée de vie [10].

L'une des propriétés les plus importantes d'une source lumineuse est son spectre d'émission. Ce spectre peut être soit large et offrir une grande variété de longueurs d'onde, soit étroit, monochromatique et, par conséquent, uniquement adapté à des applications très particulières. Dans la partie visible du spectre électromagnétique, la forme du spectre d'émission détermine la couleur de la lumière perçue par l'œil humain, qui est généralement représentée par une coordonnée dans l'espace colorimétrique le CIE bidimensionnel (Commission Internationale de l'Eclairage) [10].

### 3.2.1.2. Sources de lumière thermique :

Les sources lumineuses thermiques ou à incandescence émettent de la lumière en raison de leur température. Tout objet avec une température absolue  $T$  émet un spectre continu qui est décrit par la densité de puissance spectrale  $I_{e\lambda}$  selon la loi de radiation de Planck du corps noir (Fig1.4.) [10, 12]. Le spectre d'émission  $I_{e\lambda} = f(\lambda)$  est décrit par l'équation Eq.1.2 :

$$I_{e\lambda} = \frac{2\pi h C^2}{\lambda^5} (exp^{hc/kT} - 1) \quad (1,2)$$

Avec  $h = 6,626 \times 10^{-34}$  J.s (constante de Planck),  $c = 2,9979258 \times 10^8$  m / s (vitesse de lumière dans le vide),  $\lambda$  : longueur d'onde,  $k = 1,38 \times 10^{-23}$  J / K (constante de Boltzmann)

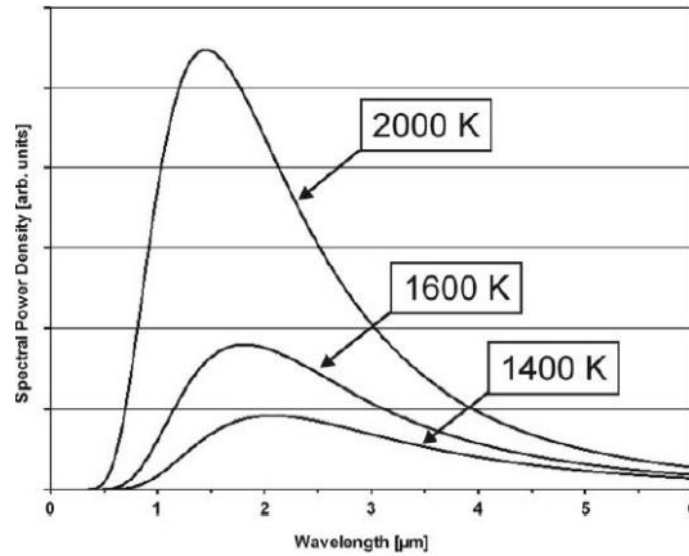


Figure 1.4. Spectre d'émission

Le spectre continu atteint un maximum et s'approche de zéro pour des longueurs d'onde plus élevées. Avec l'augmentation des températures, le maximum se déplace vers des longueurs d'onde plus petites. En effet, la longueur d'onde,  $\lambda_{max}$ , est inversement proportionnelle à la température absolue du corps lumineux, et il est décrit par la loi de Wien équation Eq.1.3 :

$$\lambda_{max} \cdot T = 2.89810^3 (mK) \quad (1,3)$$

Aussi, en intégrant Eq.1.1, la puissance rayonnante totale émise à partir de la surface de l'unité est d déterminée uniquement par la température absolue du corps Eq.1.4 :

$$I_e \cdot T = \sigma \cdot T^4 \quad (1,4)$$

Avec  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ . L'équation (Eq.1.3), connue sous le nom de loi de Stephan et Boltzmann, signifie qu'en doublant la température d'un corps lumineux, sa puissance radiante totale augmentera d'un facteur 16 [10]

### 3.2.1.3. Sources linéaires :

Les sources lumineuses capables d'émettre principalement des rayonnements avec des fréquences discrètes et bien définies sont également largement utilisées en spectroscopie. Les premières sources les raies d'émission spectrale étaient simplement des lampes à arc ou une autre forme de décharge électrique dans un tube de gaz scellé dans lequel la pression est maintenue

suffisamment basse pour qu'une partie importante du rayonnement soit émise sous la forme de lignes discrètes (Figure 1.5.)[12].

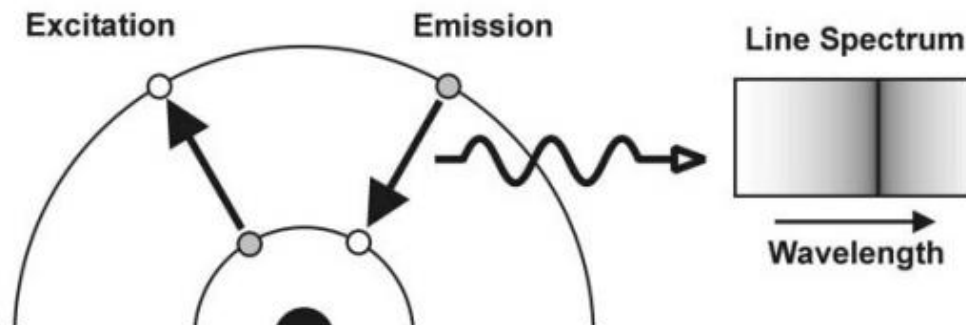


Figure 1.5. Spectre d'émission

#### 3.2.1.4. Diode électroluminescente (LED) :

Pendant le processus de recombinaison d'électrons avec des trous aux jonctions de semi-conducteurs dopés n et dopés p, de l'énergie est libérée sous forme de lumière. L'excitation a lieu en appliquant une tension externe et la recombinaison peut avoir lieu, ou elle peut être stimulée comme un autre photon. Cela facilite le couplage de la lumière LED avec un dispositif optique (Figure 1.6) [10, 12].



Figure 1.6. Diode électroluminescente

#### 3.2.1.5. LASER :

Le mot "Laser" est l'acronyme de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

Les principes fondamentaux sur lesquels s'appuie le laser ont été décrits par Albert Einstein en 1917. En effet, les différents phénomènes qui peuvent avoir lieu, celui d'absorption stimulée consiste en l'absorption d'un photon pour envoyer un 'électron dans un niveau d'énergie excité. En conte partie, l'émission spontanée est le retour au niveau d'énergie le plus stable par désexcitation non radiative. L'émission stimulée est utilisée dans l'effet laser. Son principe est simple, un photon incident sert d'onde électromagnétique permettant la désexcitation de l'atome et donc l'émission d'un second photon qui sera dans la même direction, fréquence et phase que le premier photon [10].

Un laser est donc crée, lorsque les électrons dans les atomes dans des verres, des cristaux ou des gaz spéciaux absorbent l'énergie d'un courant 'électrique, ils deviennent excités. Les électrons excités se déplacent d'une orbite d'énergie inférieure à une orbite d'énergie supérieure autour du noyau de l'atome. Lorsqu'ils reviennent à leur état normal ou fondamental, les électrons émettent des photons (particules de lumière). Ces photons sont tous à la même longueur d'onde et cohérents. La lumière visible ordinaire comprend plusieurs longueurs d'onde et n'est pas cohérente (Figure 1.7.) [10]. En 1960, la première émission laser est réalisée à l'aide d'un cristal de rubis qui conduira au laser tel qu'on le connaît aujourd'hui (Figure 1.8.).

### **3.2.2. Photodétecteurs :**

Avant de commencer toute évaluation des informations que la lumière reçue transporte, elle doit être transformée en signaux électriques. Tous les processus dans lesquels la lumière incidente sur une surface produit un courant ou une tension sont donc des processus autour desquels des photodétecteurs peuvent être conçus. Le plus important de ces processus est l'effet photo sur lequel sont basés les principes de fonctionnement de

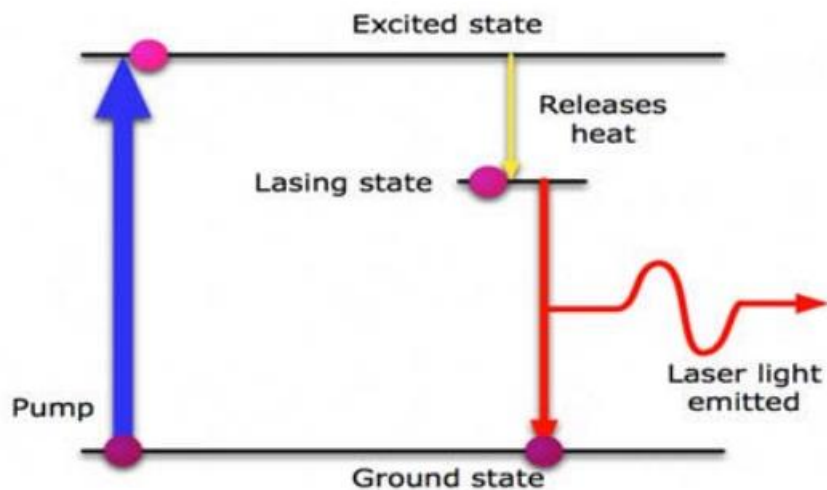


Figure 1.7. Processus d'émission de lumière LASAR

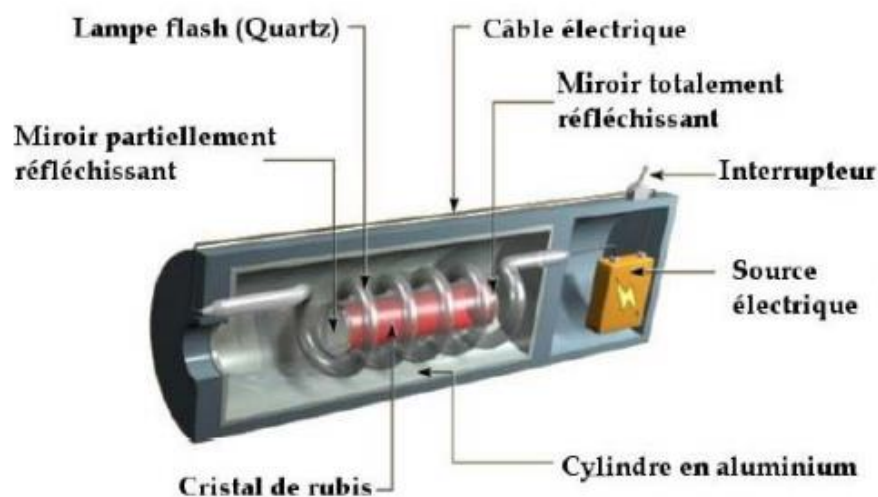


Figure 1.8. Coupe d'un Laser Rubis

Différents types de détecteurs (photomultiplicateurs, photodiodes, détecteurs d'imagerie, détecteur du Bruit...). Pour un détecteur d'imagerie, Les réseaux de détecteurs unidimensionnels sont utilisés pour les caméras dites linéaires. Fondamentalement, ils consistent en une zone sensible à la lumière et une zone de lecture. La zone sensible à la lumière est composée de simples éléments d'image (pixels) de quelques micromètres, de forme carrée ou rectangulaire. Plus les pixels sont petits, plus leur résolution est élevée, mais moins la lumière est collectée sur la zone active et plus le niveau de bruit augmente [10, 12].

### 3.2.3. Matériels optiques :

Il existe une grande boîte à outils d'éléments optiques qui peuvent être incorporés dans un opto-capteur. Parmi ces éléments : les miroirs, les lentilles, les éléments dispersifs comme les prismes et les aux filtres, fibres optiques et modulateurs optiques. Des éléments optiques sont nécessaires pour guider la lumière, pour former et transformer des images, pour manipuler des formes de faisceaux, pour limiter et sélectionner des plages de longueurs d'onde et pour moduler la lumière [10].

### 3.3. Différents types des opto-capteur

#### 3.3.1 Capteurs passifs :

Dans un premier temps, la fibre était utilisée pour le transport de la lumière d'interrogation de la source vers le transducteur, lequel modifie un des paramètres de la lumière (intensité, longueur d'onde, etc.) qui est réinjectée dans la fibre pour transmission au récepteur. C'est ainsi que sont apparus les premiers systèmes de surveillance et de contrôle à fibre optique : les capteurs fibres optiques extrinsèques [13]. Dans ce type de capteurs, la lumière sort de la fibre pour entrer dans la partie sensible. Des interférences dues à des poussières, des salissures peuvent affecter la réponse du capteur. Ce problème n'est plus rencontré dans les capteurs intrinsèques puisque la lumière ne sort plus de la fibre [14].

**Tableau 1.2.** Exemples de capteur passif

Grandeur physique à mesurer	Caractéristique sensible	Matériaux utilisés
Température	Résistivité	Métaux : platine, nickel, cuivre....
Très basse température	Constante diélectrique	verre
Flux de rayonnement optique	résistivité	Semi-conducteur
Déformation	résistivité	Alliage de Nickel, silicium dopé
Déformation	Perméabilité magnétique	Alliage ferromagnétique
Position	résistivité	Matériaux magnéto résistant
Humidité	résistivité	Chlorure de lithium

### 3.3.3. Capteurs actifs :

Ce type de capteurs analyse, à l'aide d'un réactif coloré immobilisé sur la surface du capteur, des espèces ne possédant pas de caractéristiques spectrales dans l'U.V. et le visible. Le réactif est immobilisé sur un support solide appelé phase indicatrice en contact avec la fibre [14, 15]. Ce type de capteurs fonctionne en générateur, dont une partie de l'énergie physique prélevée sur la mesurande est transformée directement en énergie électrique qui constitue le signal de sortie (tension ou courant). Les principes physiques mis en jeu sont présentés ci-dessous (tableau 1.3) [16].

**Tableau 1.3. Exemples de capteurs actifs**

<b>Grandeur physique à mesurer</b>	<b>Effet utilisé</b>	<b>Grandeur de sortie</b>
<b>Température</b>	<b>Thermoélectricité</b>	<b>Tension</b>
<b>Température</b>	<b>Pyroélectricité</b>	<b>Charge</b>
<b>Flux de rayonnement optique</b>	<b>Photoémission</b>	<b>Courant</b>
<b>Flux de rayonnement optique</b>	<b>Effet photovoltaïque</b>	<b>Tension</b>
<b>Flux de rayonnement optique</b>	<b>Effet photoélectrique</b>	<b>Tension</b>
<b>Force ou pression</b>	<b>Piézoélectricité</b>	<b>Charge</b>
<b>Accélération ou vitesse</b>	<b>Induction électromagnétique</b>	<b>Tension</b>
<b>Position (aimant) ou courant</b>	<b>Effet Hall</b>	<b>Tension</b>

## 4. Principaux opto-capteur :

### 4.1 Photodiode PIN :

Une photodiode PIN est une photodiode composée d'une superposition de 3 zones de semi-conducteurs :

- Une zone P de porteurs positifs (trous) majoritaires.
- Une zone I intrinsèques non chargés (trous et électrons en même nombre).
- Une zone N de porteurs négatifs (électrons) majoritaires. Entre les zones P et N apparaît sous l'application d'un champ électrique une zone de transition, appelée aussi zone de charge d'espace,

qui permet la création et la séparation des paires électron-trou. Une photodiode peut être utilisée en mode photovoltaïque ou en mode photoconducteur. Remarque : En mode photovoltaïque, la photodiode correspond à un capteur actif puisqu'aucune source de polarisation externe n'est associée à la diode qui, fonctionnant en convertisseur d'énergie, est équivalente à une pile. Le photo-courant  $I$  traversant la photodiode vérifie la loi suivante [17] :

$$I = \frac{e}{h\nu} \cdot [1 - \exp(-\alpha \cdot W)] (1 - R_f) \cdot P \quad (1,5)$$

Avec

- $e$  : la charge électrique élémentaire.
- $h$  : la constante de Planck
- $\nu$  : la fréquence de l'onde des photons incidents.
- $\alpha$  : le coefficient d'absorption.
- $W$  : la largeur de la zone d'absorption.
- $R_f$  : le facteur de Réflexion de Fresnel dû à l'interface air semi-conducteur.
- $P$  : la puissance optique
- 

## 4.2 Photodiode à avalanche :

La diode photovoltaïque à avalanche est une diode polarisée en inverse avec une tension inférieure de quelques dixièmes de volt à sa tension de claquage. Les porteurs créés par effet de photoconduction possèdent alors une énergie suffisante pour ioniser par collision les atomes de la zone de transition et créer une nouvelle paire électron-trou. Le processus est répété et entraîne une multiplication des porteurs de charges. On qualifie alors ce phénomène d'avalanche. Remarque : La structure de la diode photovoltaïque à avalanche est similaire à celle de la diode PIN, mais elle est utilisée dans la région d'avalanche.

## 4.3 Phototransistor :

Tous les transistors sont potentiellement des phototransistors. Pour éviter cet effet qui est généralement indésirable lorsque le transistor est utilisé en tant que composant électronique, il suffit de le recouvrir d'une paroi opaque. Dans le cas du phototransistor, la paroi est transparente. La base des transistors est le composant MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur). Le MOS est constitué de 4 éléments : la source, le drain, la grille, le substrat. La source et le drain sont constitués de semi-conducteurs très fortement dopés. La grille est constituée d'une couche isolante de très faible épaisseur surmontée d'une couche très conductrice. Le transistor MOS peut être assimilé à un

interrupteur commandé en tension par sa grille, qui laisse passer un courant entre le drain et la source. Concrètement, ce courant est créé par les charges accumulées sous l'isolant de la grille [17].

#### **4.4 Capteur CCD et CMOS :**

Les capteurs CCD (Capteur à Couplage de Charges) et CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) sont utilisés dans les caméras numériques et les appareils photo numériques. Ils sont composés d'une matrice de photodiodes miniatures qui capturent les images par pixellisation.

La différence entre les capteurs CCD et CMOS réside dans la façon dont les photodiodes sont disposées. Les capteurs CCD transfèrent la charge des cellules photosensibles vers un collecteur, qui transfère ensuite l'ensemble des charges vers le convertisseur. En revanche, les capteurs CMOS conservent la charge au sein des cellules photosensibles et la transfèrent directement au convertisseur analogique-numérique.

#### **5. Applications des opto-capteur :**

Les opto-capteurs peuvent être utilisés dans une large gamme d'applications allant de la simple détection de distance à la fourniture d'une vision artificielle en passant par un système de reconnaissance d'objets [18]. L'application de ces opto-capteur va des ordinateurs aux détecteurs de mouvement. Pour que les opto-capteurs fonctionnent efficacement, ils doivent être du type correct pour l'application, afin qu'ils conservent leur sensibilité à la propriété qu'ils mesurent. Les opto-capteurs font partie intégrante de nombreux appareils courants, notamment les ordinateurs, les photocopieurs et les luminaires qui s'allument automatiquement dans l'obscurité. Et certaines des applications courantes comprennent les systèmes d'alarme, les synchros pour flashes photographiques et les systèmes capables de détecter la présence d'objets [19, 18]. Les diverses techniques de détections associées à ces capteurs sont basées sur la variation d'une information caractérisant l'onde lumineuse comme [20] :

- La variation de l'intensité lumineuse basée sur la détection de la lumière transmise à la sortie d'un dispositif comparée à la lumière injectée dans ce dernier, l'amplitude de l'onde étant modifiée relativement à l'action d'une perturbation du milieu dans lequel le capteur est plongé.
- La variation de cohérence temporelle, reposant sur des techniques interférométriques dont le principe consiste à introduire une différence de chemin optique, donc un retard, entre les deux bras de l'interféromètre inférieure à la longueur de cohérence de la source utilisée.

La variation de la phase, fonctionnant sur le principe d'altération de la phase de l'onde se propageant dans le capteur de type interférométrique.

## 6. Techniques utilisées pour la réalisation des capteurs :

Deux techniques utilisées pour la réalisation des capteurs ; qui sont :

- Les capteurs en optique intégrée.
- Les capteurs à fibre optique

### 6.1. Les capteurs en optique intégrée :

En optique intégrée [21] la région d'interaction est généralement obtenue en recouvrant la surface du substrat avec une couche diélectrique. Ensuite une fenêtre donnant accès au guide, est gravée dans le superstrat (figure 1.9).

Dans le cas d'un guide droit le principe d'absorption différentielle au changement extérieur est détecté.

Dans le cas d'une configuration Mach-Zehnder, le bras de référence est masqué par la couche diélectrique et une partie du deuxième bras est exposée au changement d'indice du superstrat. Pour cette configuration le principe de fonctionnement du capteur se traduit par un déphasage des ondes guidées se propageant dans les deux bras.

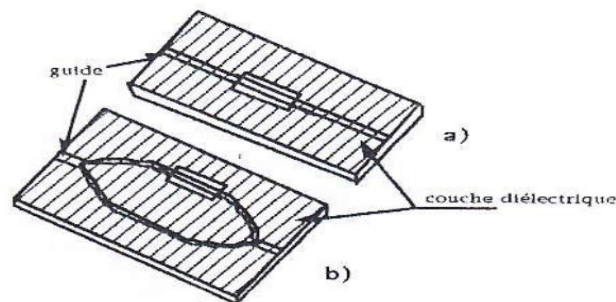


Figure 1.9. Capteur en optique intégrée (a-Guide droit, b-Interféromètre de Mach-Zehnder)

Des capteurs intégrés utilisant un réseau ont également été étudiés. Pour ces dispositifs, un réseau est réalisé sur un guide de surface [22]. Le couplage ou le découplage de la lumière dans le guide par le réseau est maximal pour un angle  $\alpha$ , donné par l'équation :

$$n_{\text{eff}} - n_s \sin \alpha = k \lambda_0 / L \quad (1,5)$$

Avec :

$n_{eff}$ , l'indice effectif du mode guide excité

$n_s$ , l'indice du milieu extérieur

$k$ , l'ordre de diffraction

$\lambda_0$ , la longueur d'onde dans le vide

$L$ , le pas du réseau

Tout changement de l'indice du milieu extérieur se traduit par un changement de l'angle  $\alpha$ .

## 6.2. Les capteurs à fibres optiques :

Un capteur à fibre optique est un dispositif dans lequel l'information est créée dans un chemin optique par réaction de la lumière à la grandeur à mesurer, avant d'être acheminée vers le récepteur optique par l'intermédiaire d'une ou plusieurs fibres optiques [23]

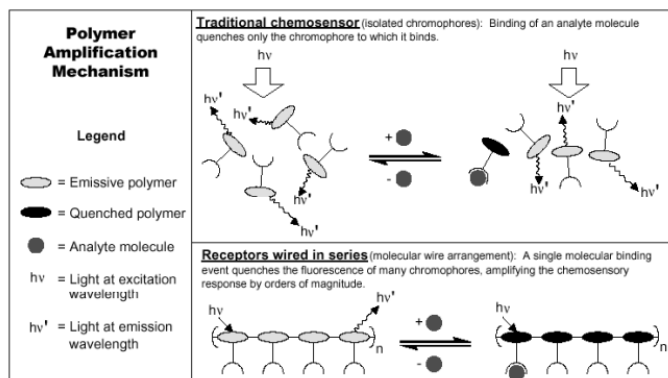
Il existe actuellement plusieurs capteurs optiques, tels que les capteurs de température, de pression, d'humidité, de déplacement et de position. Les capteurs optiques à base de fibres optiques, à plasmon de surface, à guides d'ondes plans ou de cristaux photoniques sont idéaux pour leur haute sensibilité et leur analyse non destructive [23]. Les diverses techniques de détection associées à ces capteurs sont basées sur la variation d'une information caractérisant l'onde lumineuse comme :

- La variation de l'intensité lumineuse [24], basée sur la détection de la lumière transmise à la sortie d'un dispositif comparée à la lumière injectée dans ce dernier. L'amplitude de l'onde étant modifiée relativement à l'action d'une perturbation du milieu dans lequel le capteur est plongé.
- à variation de cohérence temporelle [25], reposant sur des techniques interférométriques dont le principe consiste à introduire une différence de chemin optique, donc un retard, entre les deux bras de l'interféromètre inférieure à la longueur de cohérence de la source utilisée.
- La variation de phase, fonctionnant sur le principe d'altération de la phase de l'onde qui se propage dans le capteur de type interférométrique par exemple [26].

## 7. Capteurs à fluorescence:

La fluorescence d'une molécule est une énergie  $h\nu$  émise sous forme de lumière suite à une excitation extérieure (pouvant être aussi sous forme lumineuse  $h\nu'$ ). Ce phénomène est dû à un retour radiatif indirect d'un état excité à l'état fondamental par des niveaux d'énergie intermédiaires. Une telle molécule (aussi appelée chromophore) soumise à une excitation peut voir sa fluorescence fortement décroître lorsqu'elle se lie avec une autre molécule ou un gaz. C'est sur

ce principe que la société Nomadics développée un capteur pour la détection de nitroaromatiques souvent présents dans les explosifs. Le matériau fluorescent utilisé est un polymère qui présente l'avantage de ne plus émettre de lumière dès que l'un de ses motifs est lié à une molécule de gaz, comme indiqué en (figure.1.12)



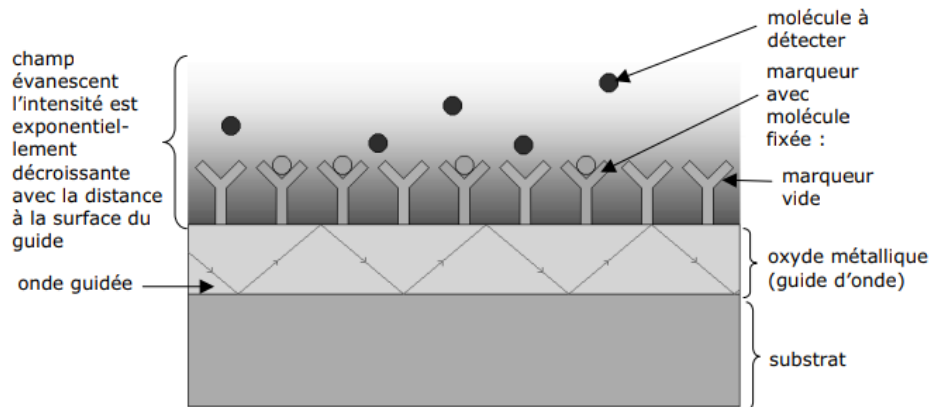
**Figure 1.12.** Comparaison de la décroissance de la fluorescence pour un Chromophore isolé et pour un polymère

Une cellule de mesure transparente recouverte de polymère est éclairée en incidence normale par une lumière excitatrice. La fluorescence des chromophores est collectée par un photomultiplicateur via un filtre interférentiel pour séparer la longueur d'onde d'excitation de la fluorescence. Ce système permet de détecter des concentrations de TNT de l'ordre de 10–15 g/mm<sup>3</sup>, soit 10–5 ppm. Ceci correspond à une sensibilité 10 000 fois plus importante que le flair d'un chien qui est encore actuellement largement utilisé pour la détection d'explosifs. [27]

## 8. Capteur biologique :

La société suisse Zeptosens a développé un analyseur optique de protéines et de gènes dont la méthode de détection permet d'obtenir une analyse fiable en un temps réduit avec de très faibles quantités de substances à analyser. Le principe physique repose sur la technologie des guides d'ondes planes [28]. Un film d'oxyde métallique à haut indice de réfraction d'une épaisseur de 150 à 300 nm est déposé sur un substrat. Un dispositif diffractant permet de confiner un faisceau laser dans la couche d'oxyde qui se comporte comme un guide d'onde. Il existe alors un champ évanescent de quelques centaines de nm de part et d'autre de la couche. Or, certains colorants présentent une fluorescence quand ils se lient avec des protéines en présence d'un champ électromagnétique excitateur. La surface supérieure de l'oxyde est recouverte par un colorant se

fixant sélectivement sur la substance à détecter. Il devient alors possible de quantifier les protéines ou fragments d'ADN recherchés. L'épaisseur réduite du champ évanescent permet de ne prendre en compte que des molécules effectivement fixées sur le système. Les molécules libres de l'échantillon ne sont pas fluorescentes et ne viennent pas perturber le signal (Figure. 1.13)



**Figure 1.13.** Principe de fonctionnement du capteur biologique développé par Zeptoses

Le signal lumineux est collecté par une caméra CCD via un filtre qui sélectionne la longueur d'onde de fluorescence. L'intensité lumineuse est proportionnelle au nombre de molécules qui ont réagi. Si on dispose d'une grille de microcellules comportant chacune un type de colorant différent, on peut obtenir un capteur à la fois ultra-sensible et matriciel.

## 9. Capteurs à " résonance plasmonique de surface " (SPR) :

La résonance de plasmon de surface est une oscillation de la densité de charge à l'interface de deux milieux de permittivité d'électriques opposées, comme par exemple un métal (principalement l'or et l'argent) et un d'électrique (un polymère) [29]. La constante de propagation  $\beta$  de l'onde électromagnétique est directement liée au nombre d'onde d'espace libre  $k$ , aux permittivités  $\epsilon_m$  du métal et  $n_s^2$  du d'électrique, comme le montre l'Eq.1.6 :

$$\beta = k \sqrt{\frac{\epsilon_m n_s^2}{\epsilon_m + n_s^2}} \quad (1, 6)$$

## Conclusion:

Dans ce chapitre nous avons présenté les capteurs en générale leurs caractéristiques, les grandeurs d'influence, la structure et leurs classifications selon le type de transduction. Ensuite nous avons parlé sur les capteurs optiques leur définition, les types, principaux et leurs applications et techniques.

# Chapitre 02

## CADMIUM ET ZEOLITHES

---

### 1.1.Introduction :

Les activités industrielles ont contribué au développement des pays mais ils ont aussi générés plusieurs types de pollutions. Un grand nombre d'industries utilisent et rejettent des quantités importantes de métaux lourds, ce qui les rend une véritable menace pour l'environnement. Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur nos sources hydriques Parmi ces métaux toxiques, on peut citer : le plomb, le mercure, le chrome, le cadmium et l'arsenic. Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel, et par conséquent la présence de ces derniers dans l'environnement peut être nuisible à plusieurs variétés d'espèces vivantes. Pour cela des recherches scientifiques ont été développées afin de minimiser leurs concentrations. Dans ce chapitre sont données quelques généralités sur les métaux lourds, notamment leurs origines, leurs effets sur l'environnement et la santé. Quelques procédés d'élimination de ces métaux et en particulier le cadmium sont également évoqués [30].

### 1.2. Les effets sur l'environnement :

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux, la liaison entre la pollution de ces compartiments.

Les écosystèmes sont constitués de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent leur structure, leur fonctionnement et leur évolution :

- La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, la biodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds, et influence considérablement la présence et l'activité des populations.
- La biocénose qui réunit l'ensemble des populations vivant au sein d'un même biotope selon un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes entre elles et entre le biotope.

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur les tests éco toxicologiques terrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophiques différents. Les essais réalisés sur des insectes pollinisateurs (*Apis mellifica*). (Des oiseaux *coturnixjaponica*,

colinusvirginiatus, Anas platyrhynchos) ou des mammifères estiment l'inhibition de la germination, de la croissance des plantes ou de la reproduction des animaux. Ces effets atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire [31].

### 1.2.1. Généralités sur les métaux lourds :

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme

- ✓ Tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm.
- ✓ Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (2-11).
- ✓ Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, Considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N). Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), et le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le Zinc (Zn).

Enfin, en général, dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement Et/ou pour l'homme.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en de Très faibles quantités. Certain de ces éléments comme le cuivre, le zinc et le sélénium, sont Essentiels à l'ensemble des organismes vivants ou à de grands groupes d'organismes.

D'autres ont des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'urée, mais aussi l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Enfin, certains n'ont pas de fonctions biologiques reconnues (oligo-élément), mais ils peuvent pour des teneurs élevées et sous forme chimique bio disponible, devenir toxique [32]. Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit : Hg>Cr>Ti>Mo> Cu>Ni> Pb> Zn [33]. La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions en fixant des teneurs. L'annexe 1, donne les normes de rejet des métaux lourds. Donc, il est important de doser ces éléments avec précision afin de s'assurer que les normes sont Respectées.

Dans le cas contraire, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les

éliminer [34]

### 1.2.2. Origine des métaux lourds [35] :

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques.

#### 1.2.2.1. Origine naturelle :

On peut souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte terrestre, qui sont souvent inférieures à celles du fond géochimique observé dans certaines formations. Elle dépend en premier lieu de la teneur dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrer l'élément en question.

**1.2.2.1.1. Les roches primaires :** Sont désignées ainsi les roches indemnes de toute oxydation ou altération ultérieures, notamment celles des agents météorologiques.

**1.2.2.1.2. Roches ignées (magmatiques) :** L'incorporation des éléments en traces dans les roches ignées est largement contrôlée par leur état de valence et leur rayon ionique. Les similitudes de ces paramètres avec ceux des ions majeurs vont déterminer l'affinité des éléments traces à se substituer dans les minerais des roches. Cependant d'autres paramètres comme l'électronégativité et le type de coordination sont également importants. Ainsi les éléments de transition de la première rangée sont principalement incorporés dans les minéraux ferromagnésiens des roches ultrabasiques (Cr, Ni) ou basiques (Co, V). Les roches plutoniques (granites, diorites) ou effusives (andésites, basaltes), les plus riches en métaux de transition du groupe du fer (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) sont précisément les roches contenant beaucoup de fer. Le plomb ( $Pb^{2+}$ ) se substitue préférentiellement au potassium et plus abondant dans les roches potassiques & (syénites, granites).

**1.2.2.1.3. Roches sédimentaires et métamorphiques :** Il existe de fortes contrastes de fond géochimique entre les faciès sédimentaires qui en dehors de tout phénomène minéralisateur contiennent généralement peu d'éléments traces (grès, calcaires, etc.), alors que les sédiments associés à une phase organique détritique (black shales) peuvent concentrer de nombreux éléments traces et atteindre des teneurs économiques (terre rares, Ge, Pb, Zn, V, etc...). Au cours de la diagenèse, les circulations de fluides dans les séries sédimentaires peuvent également permettre des concentrations élevées en Zn, Cu, Pb, U, V, Mo, Se, etc. Dans des sites pièges conduire à la formation de gisements. Si les roches contiennent du soufre, beaucoup de métaux lourds vont s'associer à ce dernier plutôt qu'aux silicates ou oxydes. Les métaux ayant une affinité particulière pour le soufre sont dits chalcophiles par opposition aux éléments lithophile qui se lient aux silicates, même en présence de soufre. Cette distinction est importante non seulement au plan fondamental, mais aussi pour les problèmes d'environnement : parmi les chalcophiles se trouvent la quasi-totalité

des éléments toxiques, Hg, Cu, Pb, Mo, Ni, Zn, Cb, Sb, etc. Le chrome est l'un des rares éléments toxiques à ne pas être associé à la géochimie du soufre,

**1.2.2.1.4. Les roches de la zone d'oxydation :** On désigne ainsi les roches situées à peu de distance de la surface du sol, une à quelques dizaines de mètres au maximum, et qui sont le siège de circulation d'eaux météorologiques chargées en oxygène. Cette zone d'oxydation correspond à la partie supérieure des nappes phréatiques, ainsi qu'à la couche comprise entre le niveau de l'eau et le sol (zone dite non saturée).

**1.2.2.1.5. Les sols :** Les sols se développent au sommet de la zone d'oxydation des substrats rocheux et doivent aux roches une bonne part de leur composition minéralogique et géochimique.

Deux cas se présentent :

- Les roches primaires sont dépourvues de sulfures.
- Il y a des sulfures dans les roches primaires : dans ce cas, on peut rencontrer dans les sols des minéraux très riches en métaux lourds, et les sols eux-mêmes sont plus ou moins fortement enrichis : ce sont les zones d'anomalies géochimiques.

### 1.2.2.2. Origine anthropique :

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments. Les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses, le tableau 1.1 nous renseigne sur les flux naturels (altération des roches,...) et anthropogénique (lié aux activités humaines)

Tableau 2.1 : flux des métaux lourds dans l'environnement

Eliment	Flux anthropogénique (1)	Flux naturel (2)	Rapport(1) / (2)
<b>As</b>	<b>150</b>	<b>90</b>	<b>1,7</b>
<b>Cd</b>	<b>43</b>	<b>4,5</b>	<b>9,6</b>
<b>Cr</b>	<b>7810</b>	<b>810</b>	<b>9,6</b>
<b>Cu</b>	<b>9162</b>	<b>375</b>	<b>24,4</b>
<b>Pb</b>	<b>3665</b>	<b>180</b>	<b>20,4</b>
<b>Hg</b>	<b>17,8</b>	<b>0,9</b>	<b>19,8</b>
<b>Ni</b>	<b>1134</b>	<b>255</b>	<b>4,4</b>
<b>Zn</b>	<b>7467</b>	<b>540</b>	<b>13,8</b>

On constate que les rapports (flux anthropogénique / flux naturel) sont tous supérieurs à 1 c'est-à-dire que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celles-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux pH habituels des eaux (5 à 9)). Dans le sol, la pollution est plus sournoise puisque ce compartiment a la propriété de fixer les métaux. On risque donc d'observer des effets de bioaccumulation.

**1.2.2.2.1. L'industrie :** Les combustions de charbon engendrent des effluents gazeux qui peuvent contenir (As, Hg, Mo, Se). D'autres émissions gazeuses viennent des fonderies : (Ta, Cr, Pb). Les industries de traitement de surface (cadmiage, zingage, galvanisation, chromage, étamage, nickelage, anodisation de l'aluminium) peuvent rejeter des effluents liquides contenant du (Cr, Zn, Cd, etc.). Les sites de traitement du bois peuvent rejeter du Cu et du Cr notamment. Les pigments pour peintures et encres peuvent contenir du (Cd, Pb, Zn, Cr). Les tanneries peuvent rejeter des effluents chargés de (Cr). Notons que la plupart des industries font des efforts d'épuration des eaux et des gaz. Il est également possible de modifier les procédés de fabrication pour les rendre moins polluants (technologies propres).

**1.2.2.2.2. Les transports :** On observe, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus : On peut observer une contamination en Pb et Cd sur une bande de 10 à 20 m le long de l'axe routier. [37]. Les eaux de ruissellement des chaussées urbaines et autres peuvent être assez chargées en polluants. En milieu urbain, les eaux de pluie peuvent également emporter les métaux des toitures (Pb, Zn, Cu).

**1.2.2.2.3. L'agriculture :** L'épandage d'engrais peut amener des métaux (Sr, Ba, Mn, F, Zn, Cd) provenant des craies phosphatées, phospho-gypse. Les effluents d'élevage peuvent également apporter du

Cu, Zn, et Mn. En effet, les rations alimentaires des porcs, volailles et des bovins sont enrichies en Cu (35 à 175 ppm) et en Zn (150 à 250 ppm) qui se retrouvent intégralement dans les lisiers et fumiers. Les produits phytosanitaires peuvent également apporter du cuivre (cas bien connu de la bouillie bordelaise : sulfate de cuivre additionné de chaux). Ce composé est utilisé comme fongicide (vigne, pomme de terre...) L'étain et l'arsenic peuvent également entrer dans la formulation de certains pesticides.

**1.2.2.2.4. Les décharges de déchets ménagers :** Les métaux lourds sont régulièrement présents dans les décharges. Des études ont montré qu'il restait 99.9% du stock des métaux dans la décharge

au bout de 30 ans. On a déterminé un ordre de mobilité» (facilité de transfert dans la phase aqueuse): Ni>Zn Cd Cr-Pb>Cu. Le pH, le potentiel redox, la présence de sulfures, la complication sont des facteurs qui influencent grandement la possibilité de retrouver ces métaux dans les milieux aquatiques.

**1.2.2.2.5. Les exploitations minières :** Les éléments métalliques sont en concentration très importante sur les sites miniers. Lorsque les métaux sont inclus dans les minerais, ils sont peu altérables donc peu mobiles : Les risques résultent de l'érosion des sulfures qui. Par oxydation à l'air, forment de l'acide sulfurique qui solubilise ainsi le métal.

**1.2.2.2.6. Corrosion des canalisations :** Il s'agit ici des canalisations qui amènent l'eau potable vers le robinet. Certaines canalisations en cuivre se recouvrent intérieurement de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et de  $\text{CuCO}_3$ , Les soudures (Pb-Sn) peuvent s'oxyder en carbonate de plomb. Les tuyaux de plomb sont éliminés de plus en plus en raison de la toxicité de ce métal.

### **1.2.2.3. Influence du pH sur les métaux lourds :**

Les métaux lourds sont généralement plus solubles et plus mobiles à pH acide qu'à des pH basiques. En milieu acide, ils se trouvent sous forme d'ions libres, alors qu'une augmentation progressive du pH (donc des concentrations en ions hydroxydes) provoque la formation de complexes métalliques hydroxylés dans l'ordre suivant :  $\text{M}^2\text{MOH}$ ,  $\text{M}(\text{OH})^+$ ,  $\text{M}(\text{OH})_2$ , et  $\text{M}(\text{OH})_3^-$ , ( $\text{M}^2$  représentant des cations divalents tels que  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ ). Le mercure n'augmentant pas sa coordination au-delà du complexe neutre  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  La spéciation des métaux peut également changer considérablement avec une augmentation de pH et en présence de certains anions. Par exemple, le carbonate et le sulfate, qui sont omniprésents dans l'environnement, précipitent les métaux lourds à des pH alcalins. Les rendant ainsi indisponibles aux organismes. Par ailleurs, des composés organiques chargés négativement en milieu alcalin peuvent également renforcer la complexation des cations métalliques environnants [36].

### **1.2.2.4. Influence des métaux lourds dans l'environnement et leurs effets biologiques :**

Bien qu'ils soient largement répandus dans l'environnement. Les métaux lourds existent généralement sous une forme inoffensive pour les organismes vivants. En effet, la forme chimique d'un métal conditionne sa disponibilité et donc sa toxicité vis-à-vis des organismes. En concentration appropriée, de nombreux métaux sont essentiels à la survie. Par contre, en quantité excessive, ils peuvent être toxiques. Même une faible exposition à ces métaux, si elle est chronique, peut avoir de graves répercussions sur la santé. Du fait qu'il est impossible de dégrader ou de détruire les métaux lourds, ils ne sont pas décomposés etc. accumulent dans le corps humain ils se concentrent dans le foie, les reins, le cerveau, le squelette et les tissus kératinisés tels que les cheveux et les ongles. L'exposition aux métaux lourds a été liée aux troubles du développement, à

divers cancers, à l'atteinte rénale et même dans certains cas, à la mort [37-38]. Quelques impacts des métaux sur la santé humaine sont donnés dans le tableau (2.2).

Tableau.2.2. Quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine

<b>Particules</b>	<b>Toxicité</b>
<b>Plomb</b>	<b>Troubles du système nerveux, affection du foie et des reins</b>
<b>Cadmium</b>	<b>Affections respiratoires, troubles rénaux</b>
<b>Mercure</b>	<b>Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)</b>
<b>Nickel</b>	<b>Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers</b>
<b>Chrome</b>	<b>Cancers, troubles dermatologiques, anémie</b>

Les organes cibles des métaux lourds sont différents : les ions métalliques se fixent sur les globules rouges (Pb, Cd, CH Hg). Les métaux s'accumulent dans le foie et les reins (organes très vascularisés), les dents et les os fixent le plomb. D'autre part, les métaux solubles dans les lipides comme le plomb tétraéthyl ou le méthyl mercure peuvent pénétrer dans le système nerveux central. Le danger est encore plus grand pour les enfants car chez eux la barrière hémato-encéphalique n'est pas entièrement développée (intoxication au plomb possible). Par diffusion passive et grâce à leur solubilité dans les lipides, le cadmium, le plomb. Le nickel, le méthyl-mercure, traversent le placenta et peuvent s'y concentrer.

#### **1.2.2.5. Influence du potentiel redox Eh :**

Le potentiel redox (Eh) est une mesure de la disponibilité en électrons dans un milieu. Des valeurs d'Eh, positives (jusqu'à 700 mV) indiquent un environnement oxydant et des valeurs d'Eh, négatives (jusqu'à -400 mV) un environnement réducteur. Le potentiel redox est fonction du pH et varie d'environ-59 mV par unité de pH [39]. Certains métaux lourds peuvent exister dans différents états d'oxydation stables, comme par exemple les couples redox Cr/C, Pb/Pb ou encore Hg /Hg. Le potentiel redox peut modifier directement leur degré d'oxydation. Comme le transport des cations à travers les membranes biologiques dépend fortement de leur niveau d'oxydation, la biodisponibilité

des métaux est directement influencée par le potentiel redox du milieu [40]. Petrilli et de Flora (1977) [41], ont montré par exemple que le chrome trivalent  $\text{Cr}^{3+}$  ni toxique ni mutagène envers *Salmonella typhimurium*, tandis que le chrome hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) est toxique et mutagène pour cette espèce. Le potentiel redox d'un environnement conditionne donc la biodisponibilité des métaux lourds directement et indirectement. Comme les effets du Eh et du pH sont interdépendants la forme ionique du métal est modifiée conjointement par la disponibilité des électrons et des ions H dans un environnement particulier. Par exemple, le cuivre devient insoluble à tous les Eh si le pH est supérieur à 6, et à un Eh inférieur à +200 mV si le pH est inférieur à 6 [42].

#### 1.2.2.6. Influence des anions :

Certains anions, tels que  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , ou  $\text{PO}_4^{3-}$ , forment des composés insolubles avec les métaux lourds, toujours en fonction du pH et du Eh du milieu. Inversement, d'autres anions forment des complexes solubles avec les métaux lourds ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ). La complexation des métaux lourds varie en fonction de la concentration en ligand : par exemple les complexes  $\text{MCl}$ ,  $\text{MC}_2$ ,  $\text{MC}_3$  ; et  $\text{MC}$  (M-Cd, Hg, Pb, Zn) se forment en présence des concentrations croissantes de chlorure, selon la nature du métal et de son affinité pour le ligand. La nouvelle spéciation du métal (charge négative) modifie sa réactivité chimique. En effet, l'ion métallique libre  $\text{M}^{2+}$  peut s'adsorber sur les constituants minéraux d'un sol. Mais en présence de chlorure, des complexes de charge négative se forment, provoquant une désorption du métal et une augmentation de sa biodisponibilité [43-44]. Le niveau de coordination des complexes métalliques peut affecter leur toxicité.

## 2. Le Cadmium

### 2.1. Historique :

Le cadmium fut découvert en 1817, est un élément relativement rare, il se répartit de façon uniforme dans la croûte terrestre, il a une grande résistance à l'oxydation et une bonne conductibilité électrique (Juste et al. 1995).

Il a été classifié dans la catégorie des éléments très toxiques et relativement accessibles au même titre que l'argent, le zinc, le mercure et le plomb (Wood, 1976).

Le cadmium est de symbole Cd (Masse molaire atomique = 112,4 g/mol) (Adriano, 1986) et de numéro atomique 48 ; c'est un élément métallique malléable, inodore et d'aspect blanc bleuâtre, non essentiel à l'organisme (Mensi et al, 2008), naturellement présent dans l'environnement sous forme de trace (Fassett ; Rosenthal & Sperling, 1974), est un polluant ubiquitaire classé 7<sup>ème</sup> parmi les 20 principaux toxiques, en raison de son influence négative sur les systèmes enzymatiques

cellulaires (Sanita di Toppi & Gabbrielli, 1999), ayant des propriétés physiques proches de celles du Zn et du calcium lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus (Sarkar,2002)

Le cadmium est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières 9/9plastiques et des alliages (Hamza-Chaffai, 1993).

En milieu marin, la chimie du cadmium est dominée par la complexation par les chlorures. Ainsi, Byme et al. (1988) ont déterminé que 97% du cadmium total était sous forme de complexe cadmium-chlorure ( $CdCl^+$  et  $CdCl_2$  en prédominance). Pour leur part, Millero & Hawke (1992) ont mesuré une plus grande proportion (8,7 %) du cadmium total qui était sous forme libre en milieu marin. [45]

## **2.2. Propriétés du cadmium :**

Le cadmium est un métal blanc, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air. [46]

### **2.2.1. Nucléaires :**

Le cadmium compte 14 isotopes radioactifs. Les isotopes  $^{109}Cd$ ,  $^{113m}Cd$  et  $^{155m}Cd$  présentent les périodes les plus longues : 1,3 an (462,6 jours), 14 ans et 44 jours respectivement.

L'isotope radioactif  $^{109}Cd$  est utilisé comme traceur isotopique et comme source d'irradiation pour l'analyse du plomb. La désintégration du  $^{109}Cd$  (capture électronique) conduit à la formation de l'argent- $^{109m}$  (métastable) puis de l'argent-109, [47]

### **2.2.2. Propriétés physiques :**

Le cadmium est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à 320,9 °C et bout à 767 °C. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique (densité) est de 8 650 kg/m.

Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux.

### **2.2.3. Propriétés chimiques :**

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est remplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre  $CdO$ , insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases.

Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. La masse molaire atomique du Cadmium (Cd) est de 112,4g/mol. [46]

## **2.3. Sources de production :**

### **2.3.1. Les sources naturelles :**

Le cadmium est un élément naturel présent dans la croûte terrestre à concentration moyenne de 0.2 partie par million. Il se trouve associé généralement avec le Zn dans les minerais des carbonates et des sulfures. Il peut se constituer suite à une altération et une érosion des roches cadmifères et constituer également un produit de raffinage des autres métaux : Cu, Pb, Zn. [46]

Le cadmium contenu dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air au cours des éruptions volcaniques. [49]

### **2.3.2. Les sources anthropiques :**

Le cadmium est très utilisé en électronique : sa forte résistance contre la corrosion et son apparence brillante lui confèrent une large utilisation dans l'industrie des automobiles, des avions, des navires, dans le domaine des constructions et des moyens de communications...etc.

Les sulfures de Cd sont utilisés comme colorants dans les diverses industries : plastiques, céramique, peintures et textiles. Le Cd est aussi un produit de base dans l'industrie des batteries grâce à sa parfaite réversibilité lors des réactions électrochimiques sur un large intervalle de température, sa faible vitesse d'autodécharge et sa récupération facile à partir des batteries usées. [48]

## **2.4. Les principaux dérivés du cadmium utilisés dans l'industrie sont :**

- Le chlorure de cadmium : utilisé dans la préparation de sulfure de cadmium pour applications en photographie et dans la production de textile.
- L'oxyde de cadmium : employé principalement dans l'élaboration de batteries. Il est utilisé également dans la fabrication du PVC.
- Le sulfate de cadmium : utilisé dans la fabrication de pigments et de matériaux fluorescents
- Le sulfure de cadmium : que l'on retrouve dans l'industrie électronique.
- Les concentrations moyennes en cadmium dans différents milieux. [49]

**Tableau 2.3.** Concentrations ubiquitaires en cadmium.

<b>Milieu</b>	<b>Concentration</b>
<b>Air</b>	<b>&lt; 5 ng .m-3</b>
<b>Océans</b>	<b>&lt; 1 ng.L -1</b>
<b>Sols limoneux</b>	<b>&lt; 0,1 mg.Kg-1</b>
<b>Sols argileux</b>	<b>&lt; 0,2 mg.Kg-1</b>

## 2.5. Modes d'utilisation :

Le cadmium entre dans la fabrication des accumulateurs au nickel-cadmium, dans le revêtement Appliqué par électrodéposition sur d'autres métaux, comme des produits en fer et en acier pour en améliorer l'apparence et les protéger contre la corrosion ainsi que dans la production des pigments jaunes et rouges.

## 2.6. Sources de rejets dans l'environnement :

Le cadmium est introduit dans l'environnement à partir des :

### 2.6.1. Les sources naturelles :

Par libération d'une grande partie du cadmium dans les rivières lors de l'usure de la roche ou par sa libération lors des feux de forêts.

### 2.6.2. Les sources anthropiques : Peuvent être

- Les rejets des industries métallurgiques, industries chimiques, centrales thermiques, etc.
- L'élimination des déchets solides
- Le transport

## 2.7. Propagation et devenir du Cd dans l'environnement :

Le cadmium ne se dégrade pas dans l'environnement, mais des processus physiques et chimiques peuvent modifier sa mobilité, sa biodisponibilité et son temps de séjour dans différents milieux

Dans l'atmosphère, les composés du cadmium (p. ex., l'oxyde de cadmium) sont surtout présents sous forme ; ils ont un temps de séjour relativement bref dans la troposphère et ils sont extraits de l'air sous forme de dépôts humides et secs. Dans les milieux aquatiques, la mobilité et la biodisponibilité du cadmium s'accroissent lorsque le pH, la dureté, la concentration de matières en suspension et la salinité sont faibles et lorsque le potentiel d'oxydoréduction est élevé. Dans les sols,

le déplacement du cadmium et son accumulation potentielle par les organismes vivants augmentent lorsque le pH et la teneur en matières organiques sont faibles, lorsque les particules sont de grande taille et lorsque la teneur en humidité est élevée.

Les composés inorganiques du cadmium présents dans l'atmosphère (l'oxyde, le chlorure, le sulfure et le sulfate de cadmium) ont un temps de séjour relativement bref dans la troposphère, et ils n'absorbent aucune quantité appréciable de rayonnement infrarouge. On ne s'attend donc pas à ce qu'ils contribuent aux changements climatiques planétaires. De plus, ces composés ne devraient pas réagir avec l'ozone, on ne s'attend donc pas à ce qu'ils contribuent à l'appauvrissement de la couche d'ozone stratosphérique.

## **2.8. Sources d'exposition au Cd :**

L'exposition au Cd constitue un risque pour la santé. Les sources d'exposition à ces substances peuvent être professionnelles ou extra-professionnelles

### **2.8.1. Expositions professionnelles au Cd :**

- Industrie du zinc (minerais de Cd étroitement liés à ceux du Zn).
- Extraction du Cd à partir de ses résidus.
- Cadmiage des métaux.
- Production de batteries Ni-Cd.
- Pigments pour peintures, plastiques, verres, céramique -Stabilisant dans l'industrie des matières plastiques.
- Production d'alliages, soudage, découpage,
- Fabrication de bâtons de soudure, de cellules solaires.
- Industrie atomique (capte l'excès de neutrons).

### **2.8.2. Expositions extra-professionnelles au Cd :**

- Contamination par les engrais phosphates.
- Pollution environnementale.
- Tabagisme.

## **9.2. Evaluation des risques toxicologiques :**

### **9.2.1. Toxicité aiguë due au Cd :**

Une exposition de courte durée à de fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de cadmium est responsable de troubles gastro-intestinaux (nausées, vomissements, diarrhée). Ces troubles peuvent dans les cas sévères, se compliquer d'une déshydratation grave de l'organisme. De

même qu'elle peut provoquer des troubles pulmonaires graves.

### **9.2.2. Toxicité chronique due au Cd :**

Des expositions prolongées et à de faibles doses survenant suite à une ingestion du cadmium dans l'alimentation, le tabagisme ou l'exposition professionnelle engendrent l'accumulation Du cadmium dans les reins et l'augmentation du risque de cancérogénicité des sels de cadmium. [48]

## **3. Les Zéolithes :**

### **3.1. Histoire des zéolithes :**

L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans, par le minéralogiste suédois Cronstedt d'un minéral (la stilbite) qui, par suite de sa grande teneur en eau.

Gonflait quand on le chauffait dans une flamme. [50] A cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydrates). Crönstedt donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs zéo et lithos : la pierre qui bout. Pendant près de 200 ans, les zéolithes furent encore essentiellement utilisées pour la beauté de leurs cristaux (Goaillerie). C'est l'avènement de zéolithes synthétiques et simultanément la découverte de larges bassins sédimentaires qui ont permis leur utilisation pour de nombreuses applications. Notons que la quasi-impossibilité de disposer de lots de zéolithes naturelles, homogènes en composition et propriétés, limite considérablement leur utilisation industrielle les réservant pour des usages particuliers en relation directe avec l'homme et son environnement (matériaux de construction isolants, pisciculture, élevage, etc.).

Les spécialistes en synthèse des zéolithes ont été (et continuent à être) particulièrement créatifs : ainsi alors que seulement une quarantaine de zéolithes différentes ont été trouvées dans la nature, plus de 130 ont été synthétisées. Par ailleurs, le champ de la synthèse reste largement ouvert, des considérations théoriques suggérant la possibilité d'un nombre bien plus élevé de structures zéolitiques [51].

Les premières zéolithes synthétiques (appelées X. Y. A) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines (Tableau 2.3).

- L'adsorption d'abord pour le séchage des gaz réfrigérants et du gaz naturel puis pour la séparation n'isobutane sur la zéolithe A (procédé Isosiv, 1959)

<b>1930 - 1940</b>	<b>Travaux pionniers de Barrer en synthèse et adsorption</b>
<b>1949 - 1954</b>	<b>Découverte et synthèse des zéolithes A, X, Y (Milton, Breck</b>
<b>1954</b>	<b>Commercialisation des zéolithes A, X, Y, (Union Carbide)</b> <b>Application en :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Séchage, séparation n-isoalcanes (union carbide, 1959)</li> <li>▪ Catalyse : isomérisation Y (union carbide, 1959), craquage X (mobile, 1962)</li> <li>▪ Echange d'ion : zéolithe A en remplacement des phosphates dans les détergents (Henkel, 1974</li> </ul>
<b>1967 - 1969</b>	<b>Synthèses de zéolithes (MFI, BEA) riches en silice (Mobil)</b> <b>Application de la zéolithe MFI dans des procédés à sélectivité de forme :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Conversion du méthanol en essence (années 1970, MTG Nouvelle-Zélande, 1986)</li> <li>▪ Déparaffinage(1981)</li> <li>▪ Isomérisation des xylènes (1974)</li> </ul>
<b>1980 (années)</b>	<b>Synthèse secondaire (désalumination, substitution isomorphique)</b>
<b>1982 - 1986</b>	<b>Synthèse d'aluminophosphates, SAPO ? MeAPO, etc. (union carbide) application en :</b> <b>Isodéparaffinage (SAPO11, chevron, 1997)</b>
<b>1983</b>	<b>Synthèse de titanosilicalites TSI (Enichem)</b> <b>Application en hydroxylation du phénol(1986)</b>
<b>1992</b>	<b>Synthèse de tamis moléculaires méporeux MCM41 (mobil)</b>
<b>1994 - 1998</b>	<b>Zéolithes nanocristallines, délamination (corma)</b>

- **La catalyse** avec l'utilisation des zéolithes X et Y en isomérisation (1959) et craquage(1962),
- **l'échange d'ions** avec le remplacement dans les détergents des polyphosphates polluants (1974) par la zéolithe A

Pour ces trois principaux domaines d'applications, la taille des cristallites de zéolithes doit être petite : généralement  $\leq 1$  um pour l'adsorption et la catalyse, la taille optimale pour l'échange d'ions dans les détergents permettant d'éviter qu'ils soient retenus dans le linge étant de 3-4 um. Un des avantages essentiels des zéolithes synthétiques sur les zéolithes naturelles est de permettre l'ajustement précis de leurs propriétés : taille et forme des cristallites mais aussi composition.

Une autre étape clé dans l'application des zéolithes fut la démonstration par P.B. Weisz et collaborateurs [52-53]. De la sélectivité de forme des catalyseurs zéolitiques provoquée par tamisage moléculaire (1900), qui a eu pour conséquence un développement rapide de la recherche de nouvelles zéolithes synthétiques et d'applications industrielles. Le Selectoforming, développé par Mobil en 1968, fut le premier procédé commercial basé sur ce concept de sélectivité de forme par tamisage moléculaire [54]. Ce procédé, actuellement abandonné, permettait l'augmentation de l'indice d'octane des essences légères par élimination sélective des composants n-alcanes par craquage, soulignons qu'une zéolithe naturelle (l'érieronite était utilisée, ce qui ne se reproduira plus par la suite dans les procédés catalytiques. Les deux autres grands types de sélectivité de forme :

- ✓ sélectivité due aux contraintes stériques exercées par les parois des pores sur la formation des intermédiaires et états de transition des réactions (transition state selectivity)
- ✓ sélectivité provoquée par la concentration des réactifs dans les pores avec augmentation préférentielle des vitesses des réactions biomoléculaires

Furent démontrés une dizaine d'années plus tard.

Les grandes étapes qui ont jalonné l'histoire de la sélectivité de forme sont répertoriées dans le (tableau 2:2). Par ailleurs, un chapitre entier est consacré à la sélectivité de forme et à ses applications. Cet aspect de la catalyse sur zéolithes le mérite bien car, de façon générale la taille et la forme des pores des zéolithes et de leurs ouvertures jouent un rôle déterminant dans les réactions qu'elles catalysent, au niveau de la sélectivité mais aussi de l'activité et de la stabilité.

Par ailleurs, l'utilisation de structurants organiques a permis la synthèse de nombreuses zéolithes de rapport Si/Al élevé et notamment celle de la zéolithe ZSM, ou MFI (1967-1969 par Mobil), stimulant de nombreuses recherches et conduisant à la découverte, parfois par hasard, (ex. conversion remarquablement sélective et stable du méthanol en essence sur HZSM, [55]. de

réactions très sélectives. C'est la synthèse de la zéolithe MFT, mais aussi celle d'autres zéolithes et le développement de traitements post-synthèse (dés lumination notamment) permettant d'ajuster les caractéristiques physicochimiques des zéolithes (porosité, sites actifs) qui ont fait de ces solides une des familles de catalyseurs industriels les plus importantes.

Au cours des 20 dernières années, des progrès spectaculaires ont encore été accomplis avec la synthèse de tamis moléculaires microporeux non aluminosiliciques (silicoaluminosilicates [56], titanosilicates [57], etc.) et de tamis mésoporeux [58-59]. Tableau 2.4). La taille des canaux de ces tamis moléculaires mésoporeux (2 nm) permet d'envisager leur utilisation pour la transformation de molécules très encombrées tout en profitant d'une sélectivité de forme. Toutefois ces solides ne présentent généralement pas les sites actifs adéquats et ne peuvent donc être utilisés tels quels. Augmenter l'accessibilité des sites des zéolithes constitue une alternative très largement exploitée au cours de la dernière décennie avec la synthèse de zéolithes nanocristallines [60]. Ou la délamination des zéolithes en feuillets [61]. Un effort de recherche important a été réalisé pour introduire les zéolithes dans de nouveaux domaines membranes, optoélectronique, nanomatériaux fonctionnels, etc., mais les applications restent pour l'instant limitées à quelques cas particuliers [62].

**Tableau 2.4.** Histoire de la sélectivité de forme en catalyse

<b>1925</b>	<b>Mise en évidence du tamisage moléculaire (adsorption sur chabazite, Weigel, Stenhoff)</b>
<b>1932</b>	<b>« Tamis moléculaire » : matériau poreux qui agit comme un tamis à l'échelle moléculaire (Mac Bain)</b>
<b>1960</b>	<b>Sélectivité de forme en catalyse par tamisage moléculaire (Weisz-Frilette)</b>
<b>1966</b>	<b>Introduction dans l'Encyclopédie de la chimie (Reynolds Publ. Co) du terme sélectivité de forme en catalyse</b>
<b>1967</b>	<b>Synthèse de la zéolithe ZME5 ou MFI (mobil) Développement de nombreux procédés commerciaux sélectifs : Conversion du méthanol en essence (MTG), déparaffinage, isomérisation des xylènes, etc.)</b>

<b>1986</b>	<b>Premier procédé commercial basé sur la sélectivité de forme Selectoforming (érionite naturelle, Weisz, Chen)</b>
<b>1968</b>	<b>Sélectivité de forme sur la formation d'intermédiaires ou états de transition (transition State Selectivity, Cuisery)</b>
<b>1970 (années)</b>	<b>Effet de concentration (Venuto, Rabo, Poutsma, etc.)</b>
<b>1984</b>	<b>Effet de nid confinement (1986, Poutsma, 1988, Derouane)</b>
<b>1991</b>	<b>Catalyse en bouche de pores (Martens et al)</b>
<b>1995</b>	<b>Catalyse clé-serrure (Martens et al)</b>

L'intérêt économique d'un domaine de recherche est souvent reflété par le nombre de brevets déposés et dans une moindre mesure par le nombre de papiers publics. Ces deux nombres ont connu une progression soutenue, se stabilisant toutefois, mais à un niveau très élevé, à partir de 1995 : ainsi le nombre de brevets est passé en 30 ans d'environ 100 à 1 400, celui des autres publications de 300 à 2 400 [62]. Le dynamisme du domaine est également attesté par le développement dans de nombreux pays notamment en Europe d'associations regroupant les chercheurs travaillant sur les zéolithes et l'assistance nombreuse à la Conférence Internationale sur les Zéolithes organisée tous les trois ans (plus de 1:200 participants à Montpellier en 2001) et aux nombreux symposiums ou sessions de congrès organisés sur des aspects spécifiques de la science des zéolithes: synthèse, adsorption, catalyse, etc.

## **2.2. Définition de zéolithe FAU (Y) :**

La forme acide de la zéolithe Y utilisée en craquage résulte du traitement de la zéolite sodique obtenue par synthèse hydrothermale (formule de maille  $\text{Na}_{58} \text{Al}_{58} \text{Si}_{134} \text{O}_{384} \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$ ): les cations sodium sont échangés par des cations de terres rares ( $\text{RE}^{3+}$ ), par des protons (via des cations  $\text{NH}_4^+$ ) ou par les deux, des atomes d'aluminium sont extraits de la charpente et remplacés par des atomes de silicium.

La structure poreuse de la zéolithe FAU comprend des super cages (cages a) de 13 Å de diamètre connectées à quatre autres super cages par des fenêtres circulaires d'environ 74 Å de

diamètre. Au contraire des cages sodalites (cages) et des prismes hexagonaux (Figure 3.4). D'ouverture étroite, ces super cages sont donc accessibles à de nombreuses molécules organiques. La surface externe des cristallites de zéolithe est négligeable par rapport à la surface des pores (<2%) ce qui fait que l'essentiel des réactions se produisent sur les sites acides des super cages. Ces super cages peuvent donc être considérées comme de véritables nano réacteurs. Notons cependant que les sites externes peuvent, avec ceux de la matrice, jouer un rôle important dans la conversion des molécules les plus lourdes de la charge, celles-ci ne pouvant accéder aux sites internes.

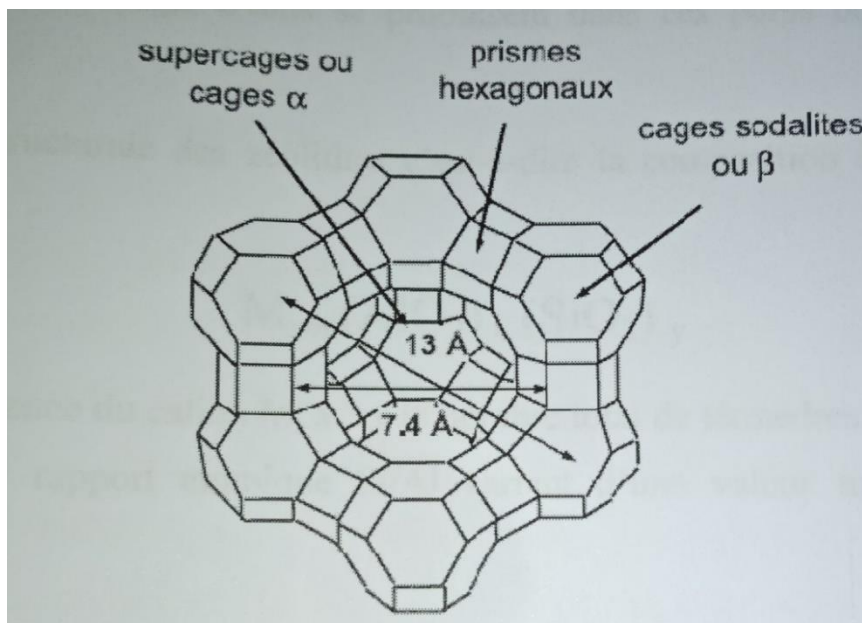


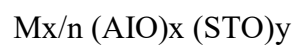
Figure 2.1 : Structure poreuse de la faujasite (FAU)

Le nombre total de sites acides protoniques (qui sont considérés comme les sites actifs) est, dans le cas des zéolithes protoniques, égal au nombre d'atomes d'aluminium de la charpente zéolitique (toutefois, une partie d'entre eux, situés dans les prismes hexagonaux, ne sont pas accessibles aux molécules de réactifs). Plus le rapport Si/Al de charpente est élevé, plus la densité des sites acides sera donc faible. De plus, la force acide augmente avec Si/Al, devenant maximale lorsque les sites protoniques sont isolés [63-64]. Les espèces aluminiques extra réseau très diverses formées dans les pores des zéolithes au cours de la désalumination de la charpente (généralement réalisée par traitement à la vapeur d'eau) peuvent affecter notablement l'acidité protonique accessible: les espèces cationiques prennent la place des protons, diminuant leur densité, l'interaction d'espèces non polymériques avec les sites protoniques de charpente exalte leur force acide, les espèces polymériques peuvent bloquer l'accès des molécules de réactifs aux centres protoniques

### 2.3. Structure poreuse et sites actifs des zéolithes :

Les zéolithes sont des aluminosilicates parfaitement cristallisés de formule générale  $MO_n$ ,  $ALO_n$ ,  $2SiO_n$ , où  $n$  est la valence du cation  $M$  et où  $z$  peut varier de 2 (règle de Lowenstein) à l'infini. Structurellement, les zéolithes sont des polymères cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdres  $TO_4$ , ( $SiO_4$ , ou  $AlO_4$ ) liés par leurs atomes d'oxygène pour former des sous-unités et finalement de larges réseaux constitués de blocs identiques (les mailles élémentaires). Il en résulte une structure très aérée constituée d'un réseau très régulier de canaux et cages avec des ouvertures inférieures à 10 Å (micropores). Pour l'essentiel, les processus intervenant en absorption, catalyse et échange d'ions se produisent dans ces pores de taille très voisine des molécules.

La formule structurale des zéolithes c'est-à-dire la composition des mailles est



Où  $n$  est la valence du cation  $M$ ,  $x+y$  le nombre total de tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4$  par maille élémentaire et  $y$  le rapport atomique  $Si/Al$  varie de la valeur minimale (voir règle de Lowenstein) à l'infini

#### 2.3.1. Structure poreuse :

La séparation par adsorption mais aussi les réactions catalytiques (la très grande majorité des sites actifs sont situés dans les micropores) nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes. C'est pourquoi seuls les micropores ayant des ouvertures d'au moins 8 atomes  $T$  ( $Al$  et  $Si$ ) et  $O$  suffisamment larges pour autoriser cette diffusion sont généralement considérés. La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes  $T$  (8, 10 ou 12 atomes). [66] dans les ouvertures de pores les plus larges :

- ✓ Zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes  $T$  qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3-4,5 Å)
- ✓ Zéolithes de taille de pore intermédiaire : ouvertures à 10 atomes  $T$ . diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (4,5-6 Å),
- ✓ Zéolithes à larges pores : ouvertures à 12 atomes  $T$ . diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å)

Notons toutefois que des tamis moléculaires non aluminosilicates ayant des ouvertures à plus de 12 atomes  $T$  (donc plus larges) ont été récemment synthétisés.

La comparaison des ouvertures de pores des Zéolithes et du diamètre cinétique des molécules (ex. n-butane 0,43 nm, isobutane 0,50 nm, benzène 0,585 nm. etc. [65].) montre clairement que les Zéolithes peuvent être utilisées pour le tamisage moléculaire. Il faut toutefois remarquer que ces dimensions dépendent de la température, ce paramètre augmentant à la fois la flexibilité des molécules organiques et la respiration du réseau et de la bouche des pores des Zéolithes.

Pour désigner les zéolitiques, la commission de l'association internationale des zéolithes (IZA) a défini un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, FAU correspond à la structure Faujasite à laquelle les zéolithes bien connues X et Y appartiennent. La cinquième édition de l'Atlas des types de zéolithes récemment publiée par l'IZA décrit [66]. 133 structures zéolithes. Des mises à jour régulières peuvent être trouvées sur le site web de l'IZA ([http:// www.iza-structure.Org/databases/](http://www.iza-structure.Org/databases/)). Une notation courte donne une description du système poreux : direction des canaux, nombre d'atomes T (en gras) dans les ouvertures de pore, diamètre cristallographique libre de l'ouverture (en Å), 1, 2 ou 3 astérisques indiquant si le système est mono-, bi- ou tridimensionnel, Cette notation courte doit cependant être complétée par la représentation graphique du système poreux, celle-ci montrant la présence de cages ou/et de canaux et leur taille, information essentielle pour les applications catalytiques. Les principales applications industrielles sont également indiquées. La structure poreuse de ces zéolithes, tirée du site de l'association internationale des zéolithes, est présentée dans la (figure 2.2).

### 2.3.2. Sites actifs :


Chaque type de zéolithes peut être obtenu avec une large gamme de composition, directement par synthèse et/ ou après traitement post-synthèse (échange, désalumination, etc.). De plus divers composés peuvent être introduits dans les micropores ou même y être synthétisés (ship in a bottle synthèses). Ceci explique pourquoi les zéolithes peuvent être utilisées comme catalyseurs acides, basiques, acido-basiques, redox, bi fonctionnels, les principales applications étant toutefois en catalyse acide et en catalyse bi fonctionnelle.

- **Catalyse acide sur zéolithes. Sites actifs**

La plupart des réactions d'hydrocarbures et beaucoup de transformations de composés fonctionnels ne sont catalysées que par les sites protoniques. Les sites de Lewis n'interviennent pas directement dans ces réactions mais peuvent augmenter la force acide des sites protoniques voisins (comme cela se produit quand on mélange  $AlCl_3$  et HCl). En catalyse acide, l'activité d'une zéolithe dépend évidemment du nombre de sites protoniques et de leur activité. L'activité des sites protoniques dépend de leur localisation (accessibilité), de leur force-plus un site

- **Zéolithes à larges pores :**

**FAU**



Prismes hexagonaux

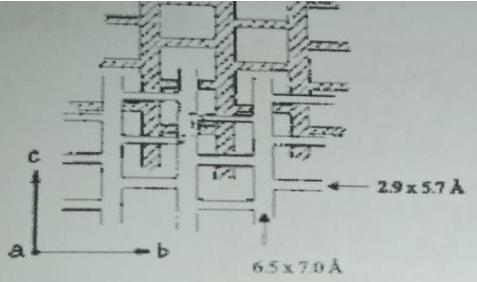
Supercages

127.4 x 7.4 \*\*\*

X → Séchage, purification, séparation (p-xylène)

Y → Séparation, catalyse (FCC, hydrocraquage ...)

**MOR**




2.9 x 5.7 Å

6.5 x 7.0 Å

126.5 x 7.0\* ↔ 82.6 x 5.7\*

→ Catalyse (Isom. C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> alcanes, C<sub>8</sub> aromatiques)


**BEA**



→ Catalyse (cumène, acétylation anisole)

126.6 x 6.7\*\* ↔ 125.6 x 5.6\*

**LTL**

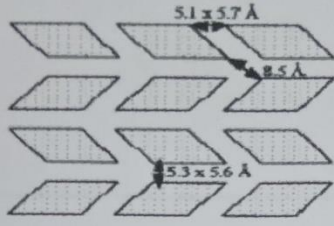


→ Catalyse (aromatisation)

127.1 x 7.1\*

➤ Zéolithes à taille de pore intermédiaire :

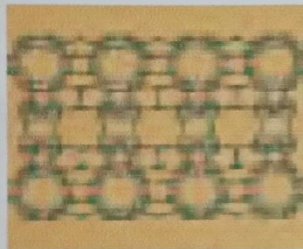
**MFI**



→ Catalyse (MTO, MTG, FCC, Aromatiques ...)

[  $\underline{10} \ 5.1 \times 5.5 \leftrightarrow \underline{10} \ 5.3 \times 5.6$  ]\*\*\*

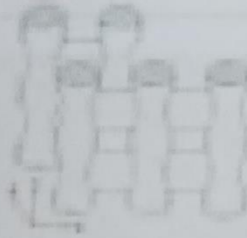
**MWW (MCM22)**



→ Catalyse (éthylbenzène, cumène)

$\underline{10} \ 4.0 \times 5.5^{**} \perp \underline{10} \ 4.1 \times 5.1^{**}$


**FER**



→ Catalyse (Isomérisation C<sub>4</sub><sup>=</sup>)

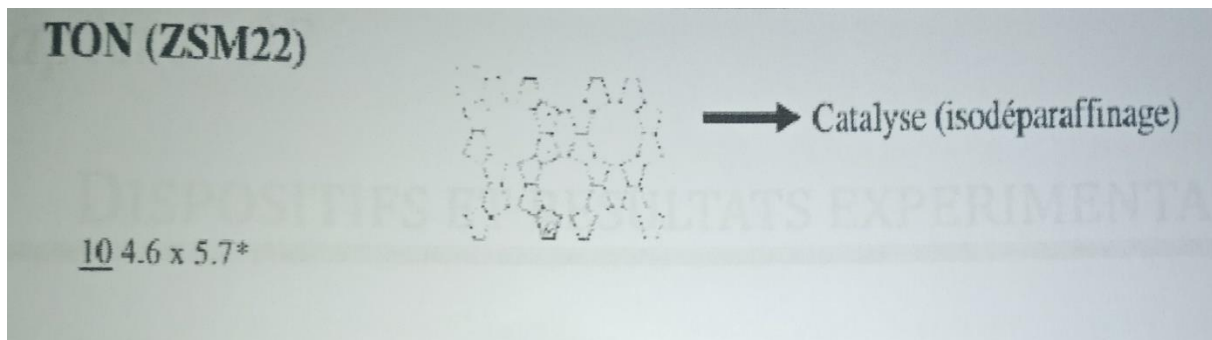
$\underline{10} \ 4.2 \times 5.4^* \leftrightarrow \underline{8} \ 3.5 \times 4.8^{**}$

**SAPO 11 (AEL)**



→ Catalyse (isodéparaffinage)

$\underline{10} \ 4.0 \times 6.5^*$



### Zéolithes à petite pores :

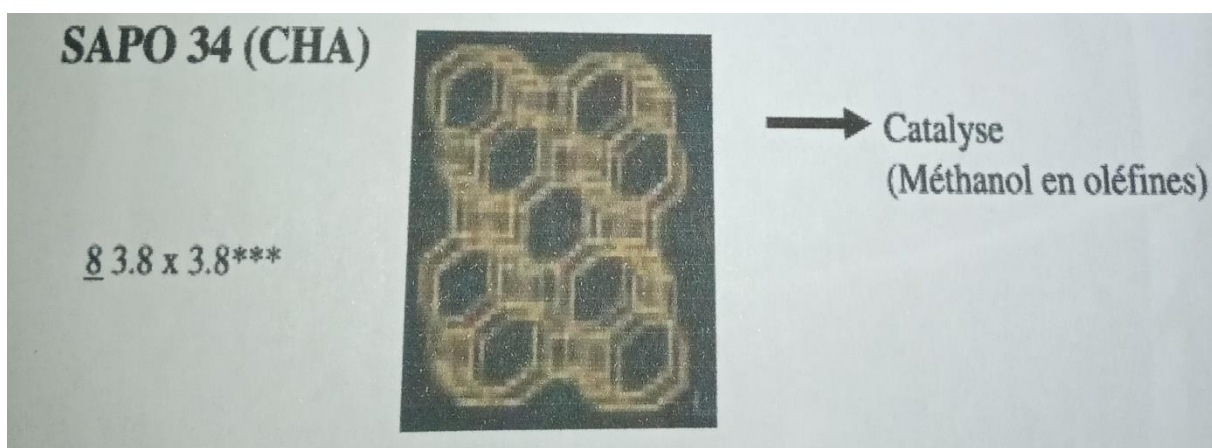
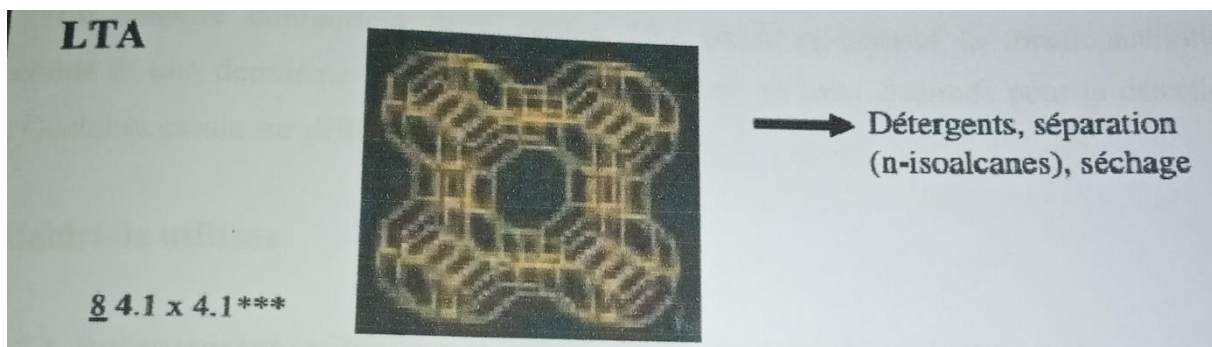


Figure 2.2 : Structure poreuse des principales zé industriellement

### Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les métaux lourds leurs origine (naturelle et anthropique) et leurs influence du PH et des métaux lourds dans l'environnement et du potentiel et des anions. Ensuite nous avons parlé sur Cadmium leur historique, propriétés, sources, les principes dérivés, modes d'utilisation, sources de rejets et leur évaluation des risques toxicologiques.

Enfin, nous avons présenté les Zéolithes leur historique, définition et leurs structure (poreux et sites actifs).

# Chapitre 03

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'ensemble des dispositifs expérimentaux permettant l'étude et la caractérisation de capteur optique pour la détection des ions de Cadmium et le protocole expérimental utilisé.

### 2. Les réactives et produits utilisés :

#### 2.1. Les solvants :

Dans notre étude nous avons utilisé les solvants suivants :

**Tableau 1.** Les propriétés physicochimiques des solvants utilisés

Nom IUPAC	Famille	Formule brute	Masse Molaire	T° Fusion	T° Ebullition	Solubilité dans eau	Apparence
Méthanol	Alcools	CH <sub>4</sub> O	32.04g /l	-98	65	Oui	Liquide incolore, d'odeur caractéristique

- Phosphate Buffer Solution (PBS)
- Acétate Buffer
- Tetrahydrofuran (THF)
- DMOS

#### 2.2. Les produits utilisés :

Dans notre étude nous avons utilisé les produits suivants :

Poly (vinyl chloride) ; Dibutyle phthalate (DOS) ; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (MW : 177.99 g/ml), NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (MW : 120 g/ml) ; Acétate de Sodium (CH<sub>3</sub>COO Na ; MW : 82, 03g/ml) ; Acide Acétique (CH<sub>3</sub>COOH ; C : 0,1M ; d : 1,05Kg /l) ; Cadmium (MW : 308, 48g /l) ; Zéolites ; Murexide

(MW : 284,19g/l) ; Tétradécyltriméthyl ammonium bromure (TTAB) ; cuivre (MW : 241,60 g /l).

### 3. Matérielle :

- Un PH mètre a été utilisé pour mesurer le PH.



Figure 3.1 : PH mètre

- Un agitateur magnétique



Figure 3.2 : agitateur magnétique

- Une balance analytique

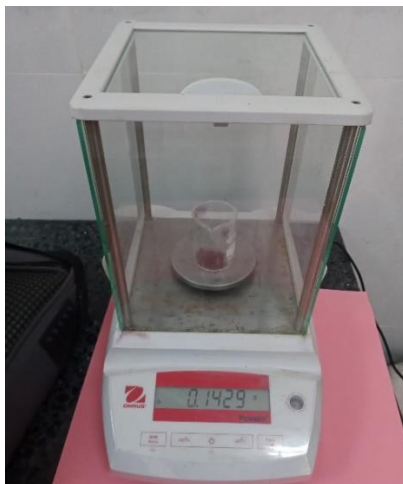


Figure 3.3 : Une balance analytique

➤ Eléctrason



Figure 3. 4 : Eléctrason

➤ Voltax



Figure 3.5 : Voltax

4. Spectrophotomètre ultra violette-visible :

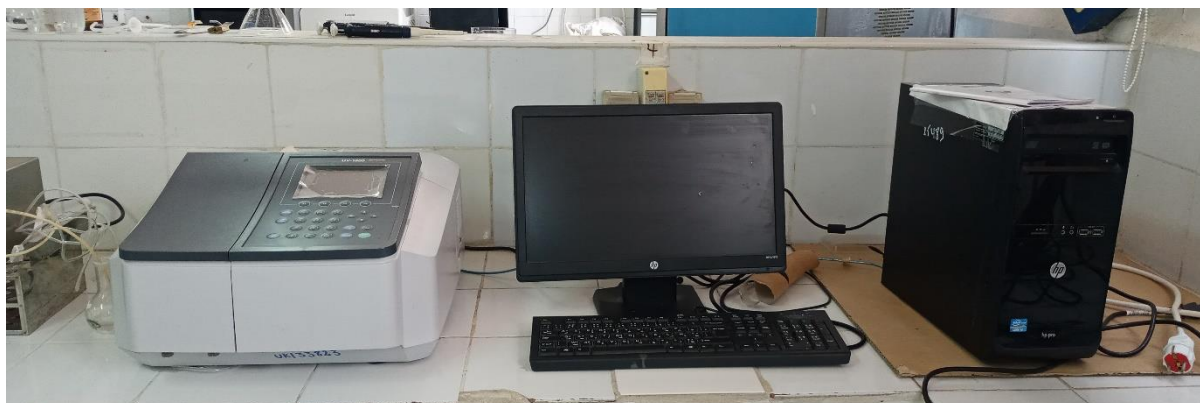


Figure 3.6 : Appareille la spectroscopie UV visible



Figure 3.7 : Cuve en quartz

4.1. Définition :

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode physique non destructive basée sur l'interaction matière/rayonnement. Sa plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très Infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm.

Cette technique nécessite l'utilisation d'un spectrophotomètre et permet de caractériser des molécules, de déterminer des concentrations d'espèces chimiques en solution et par extension de réaliser des suivis cinétiques. [67]

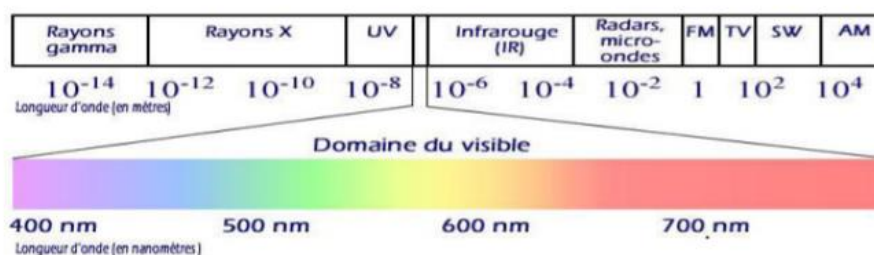


Figure 3.8. Le spectre électromagnétique

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 200 nm.

- Visible: 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- Proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

#### 4.2.Principe de la spectrophotométrie UV-visible :

L'UV-visible s'applique à des produits contenant un groupement chromophore, surtout les molécules contenant au moins noyau aromatique ou un radical, aussi sur les composés hétérocyclique. Lorsqu'un faisceau de radiation monochromatique parallèle traverse sous incidence normale un milieu absorbant homogène et constitué d'une solution de N composés dissous ne réagissent pas les uns sur les autres, l'absorbance de l'ensemble est égale à la somme des absorbances spécifiques. Lors de ce processus, la molécule passe de l'état fondamentale à l'état excité.

La spectrophotométrie UV-visible s'occupe des électrons de valence, les transitions possibles seront les électrons des orbitaux moléculaires liants ou non liants et orbitaux moléculaires anti-liants [68]

#### 4.3.Les conditions d'utilisation de la spectrophotométrie UV-visible :

- La substance à analyser doit être dissoute dans un solvant convenablement choisi, ce dernier ne doit pas absorber dans la même région étudiée.
- La solution doit être placée dans une cellule convenable, transparente à la lumière dans la bande de fréquences étudiées [68]

#### La loi de Lambert-beer : [68]

La loi de Lambert-Béer exprime la fraction d'énergie qui est absorbée lorsqu'un rayonnement traverse une substance dans une solution en fonction d'une part :

1. D'une part de l'épaisseur traversée (L).
2. D'autre part de la concentration (C).

##### ➤ Loi de Lambert :

Cette loi affirme que l'intensité de la lumière transmise traversant un milieu homogène décroît géométriquement quand l'épaisseur traversée augmente arithmétiquement.

##### ➤ Loi de Beer :

La loi de béer affirme que dans un milieu non absorbant, chaque molécule de produit dissout absorbe la même quantité de lumière, et cela quel que soit la concentration.

- Les lois de Lambert béer peuvent se résumer par la formule :

$$I=I_0 (-K*C*L). \quad (3,1)$$

**I** : l'intensité du faisceau émergent.

**I<sub>0</sub>** : l'intensité du faisceau incident.

**K** : coefficient d'absorption molaire (c'est une constante de proportionnalité de la substance absorbante qui dépend de la longueur de l'indice).

**C** : concentration de la substance à analyser (mol/l).

**L** : l'épaisseur traversée (cm).

- La relation fondamentale utilisée en spectrophotométrie est présentée sous la forme :

$$A=DO=\log I/I_0=\epsilon* c*l \quad (3, 2)$$

Avec :

**A** : l'absorbance ou la densité optique.

**ε** : caractéristique de la molécule, plus ce dernier est grand plus la solution absorbe plus, cette relation est utilisée pour réaliser des dosages ou des suivis cinétiques.

Lorsque l'absorbance et concentration sont proportionnelles le rapport de l'intensité transmise et l'intensité incidente est traduit par

$$T= (I/I_0) \text{ tel que ; } \text{Log } T=-A.$$

#### 4.4.La validité de la loi Lambert-beer :

Cette relation de proportionnalité n'est confirmée que dans certaines conditions

Parmi ces conditions :

$$A=DO=\log (I/I_0) =\epsilon* c*L \quad (3, 3)$$

- ✓ La lumière doit être monochromatique.
- ✓ Elle est valable que pour les concentrations peut élever.
- ✓ Elle est valable que pour les solutions limpides.
- ✓ La substance à analyser ne doit pas donner lieu à des réactions chimiques sous l'effet du rayonnement incident
- ✓ La substance à analyser ne doit pas donner lieu à des associations variables avec le solvant.
- ✓ L'influence de la température car son augmentation déplace généralement les bandes d'absorption vers des longueurs d'ondes plus élevées. [69]

## 5. Membrane :

### 5.1.Composition de membrane :

La membrane de notre travail est composée de trois composés de trois principales :

Polymère (polyvinyle chlorure), Plastifiant (dibutylphtalate), solvants (tétrahydrofurane), inophore (zéolithes).

#### a) Le polychlorure de vinyle(PVC) :

Le chlorure de polyvinyle est un polymère thermoplastique, connu généralement sous le nom PVC, de forme  $-(CH_2-CHCl)_n-$ , il est obtenu par polymérisation des monomère de chlorure de vinyle,  $CH_2=Cl$ , Il est très soluble dans le THF.

#### Les propriétés de PVC :

Poudre blanche

Inodore

Matière thermoplastique

Densité entre 1,2 à 1,3g/cm<sup>3</sup>

Température de fusion 180C°

Polymère amorphe de masse moléculaire élevée

Le PVC constitué de longue chaîne

La cohésion des atomes assurés par des liaisons fortes

Fragile au choc à basse température (-10C°)

Le chauffage provoque la fabrication de double liaison

Provoque la fabrication de double liaison.

#### a) Tétrahydrofurane (THF) :

Il est composé organique hétérocyclique, c'est l'une des éthers les plus polaire utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne, il a une température d'ébullition plus grand que la plupart des éthers.

On peut obtenir par déshydratation du butane-1.4-diol. Il est difficile de le conserver sec car il est relativement miscible à l'eau.

THF est utilisée comme solvant ou comme monomère dans le cas de polymériser pour former le polyéther.

#### Les propriétés de THF :

Propriétés physicochimique de THF

Nomenclature : THF

Nomenclature : THF

Apparence : liquide incolore

Densité : 889Kg/m<sup>3</sup>

Formule : C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O

Point d'ébullition : 66C°

Masse molaire : 72,11g/mol

Point de fusion : -108,4C°

### b) Le phthalate de Dibutyle (DOS) :

Est un composé organique qui consiste en l'ester n-butylique de l'acide phtalique. il est souvent utilisé comme plastifiant.

#### ➤ Les propriétés de DOS :

Formule chimique : C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>

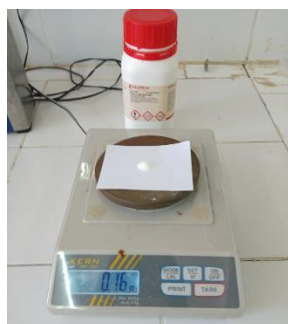
Masse molaire : 278,3435g/mol

T° fusion : 35C°

T° ébullition : 340 C°

### 5.2.Préparation de membrane :

Pour préparer la membrane nous pesons : PVC (160 mg), DOS (320 mg), THF (3ml)



PVC



DOS



Puis on le mélange dans le voltax



## 6. Préparation les Buffers :

### 6.1. Préparation du Phosphate Buffer Solution :

Pour préparer PBS nous pesons  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (17,79 g) et  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (12g) ensuite, nous le remplissons d'eau distillée jusqu'à un certain



$\text{Na}_2\text{HPO}_4$

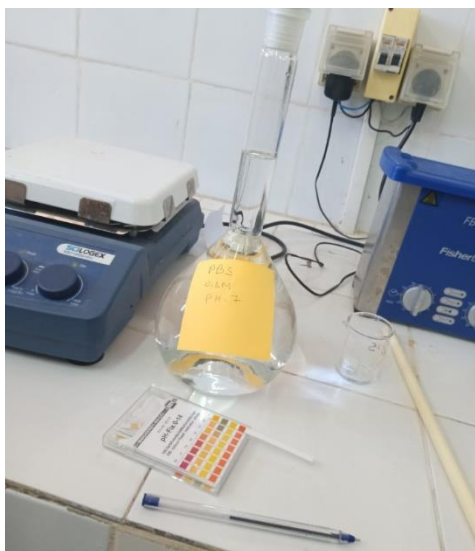


$\text{NaH}_2\text{PO}_4$

Puis on mixe ce mélange à l'agitateur magnétique



Ensuite, la solution préparée a été à une concentration de 0,1 mol /l et son pH ajusté à PH 7

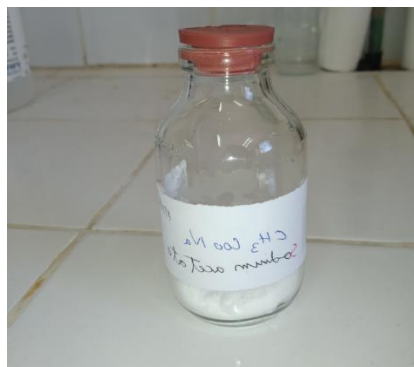


### 5.1. Buffer Acétate :

Pour préparer Buffer Acétate nous pesons Acétate de sodium (8,20 g) et (5,75ml) Acide Acétique ensuite, nous le remplissons d'eau distillée jusqu'à un certain, Puis on mixe ce mélange à l'agitateur magnétique. Ensuite, la solution préparée a été à une concentration de 0,1 mol /l et son pH ajusté à PH 4,5



Acide Acétique



Sodium acétate



Baffer Acétate

## 7. Tétradécyltriméthyl ammonium (bromure) TTAB

### 7.1. Procédures de laboratoire tétradécyltriméthyl ammonium (bromure) (TABR) :

Est fournie comme un solide cristallin. Une solution mère peut être faite en dissolvant le TABR dans le solvant de choix, qui doit être purgé avec un gaz inerte. TTABR est soluble dans les solvants organiques tels que l'éthanol, le DMSO et le diméthyle formamide. La solubilité de TTABR dans ces solvants est d'environ 33, 16 et 2 mg / ml, respectivement. De nouvelles dilutions de la solution d'actions en tampons aqueux ou à une solution saline isotonique doivent être effectuées avant d'effectuer des expériences biologiques. Assurez-vous que la quantité résiduelle de

solvant organique est insignifiante, car les solvants organiques peuvent avoir des effets physiologiques à des concentrations faibles. Des solutions aqueuses de TTABR sans solvant organique peuvent être préparées en dissolvant directement le solide cristallin dans des tampons aqueux. La solubilité de TTABR dans PBS (pH 7,2) est d'environ 5 mg / ml. Nous ne recommandons pas de stocker la solution aqueuse pendant plus d'un jour.

### 5.1. Description TTABR :

Est un élément organique de bâtiment et un tensioactif cationique contenant du quaternaire contenant de l'ammonium. 1,2 Il forme des hémimicelles et est utilisé comme une aide active de surface dans la séparation capillaire des espèces anioniques dérivées de l'acide.

## 6. Préparation des échantillons :

Les ions que nous avons détectés sont les ions de Cadmium, Cuivre, premièrement on prend la solution de Cadmium à différents concentrations.

La figure (3.9) suivante présente les différentes concentrations de la solution de Cd ( $10^{-1}$  mol/l à  $10^{-12}$  mol/l)



Figure 3.9. Dilution de Cadmium

## 7.2. Cuivre :

La figure (3.10) suivante présente les différentes concentrations de la solution de Cd ( $10^{-1}$  mol/l à  $10^{-12}$  mol/l)



Figure 3.10. Dilution de Cuivre

## 7.3. Mode opératoire :

- Nettoyer la cuve en quartz avec de l'acétone puis avec du PBS(le solvant)
- Remplir la cuve de référence avec du PBS, l'introduire dans le spectromètre UV et appuyer sur zéro
- Remplir à nouveau la cuve avec du PBS et mettre dedans échantillons essentielle à analyser
- Mettre la cuve pleine dans le spectromètre UV, où elle est traversée par le faisceau lumineux.

## 8. Resultats et discussion :

Le système de capteur optique est illustré à la Figure(3.11) Dans un premier temps, la sonde colorimétrique (TTAB/Murexide/Zéolithe) a été préparée comme suit : zéolithe 4000  $\mu$ L, 100 mg/L murexide (900  $\mu$ L) et 10 mM TTAB (1000  $\mu$ L) ont été ajoutés dans un tube à centrifuger . Deuxièmement, une solution standard contenant du Cd<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> 480  $\mu$ M a été ajoutée dans la sonde puis diluée jusqu'à 10 ml avec une solution de tampon phosphate 100 mM (pH 7,0). La

solution a été soigneusement mélangée par agitation manuelle. La solution colloïdale obtenue (TTAB/[Cd<sup>2+</sup> Murexide]/ziolite ) a été auto-assemblée

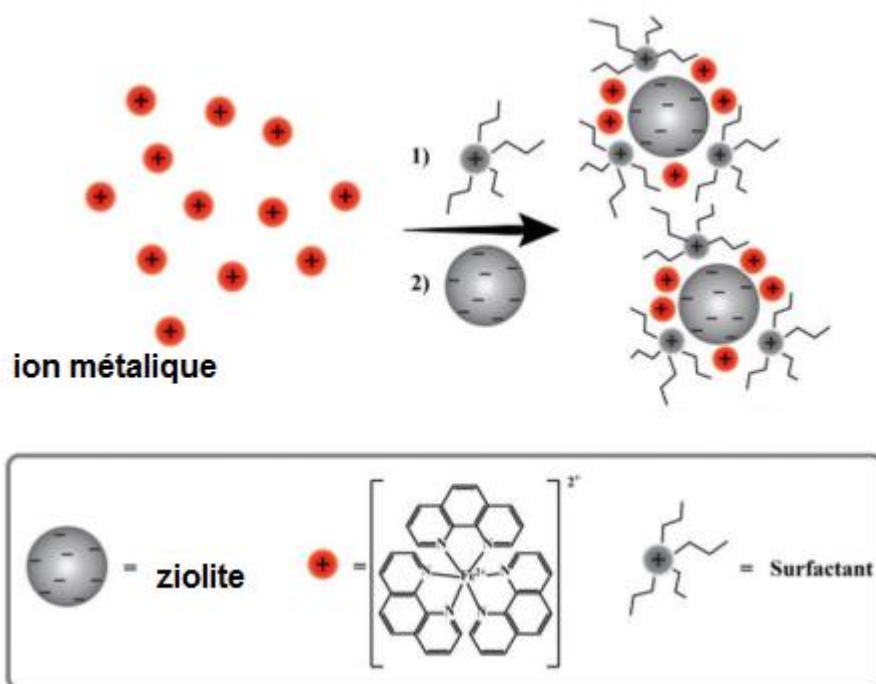


Figure 3.11. Le modèle de capteur colorimétrique proposé TTAB/Murexide/Ziolite pour la détection des ion métallique

### 9. Caractérisation de capteur optique :

On remarque dans la caractérisation représenté au figure que l'absorbance augmenté avec le zéolithe par rapport l'ionophre TTAB

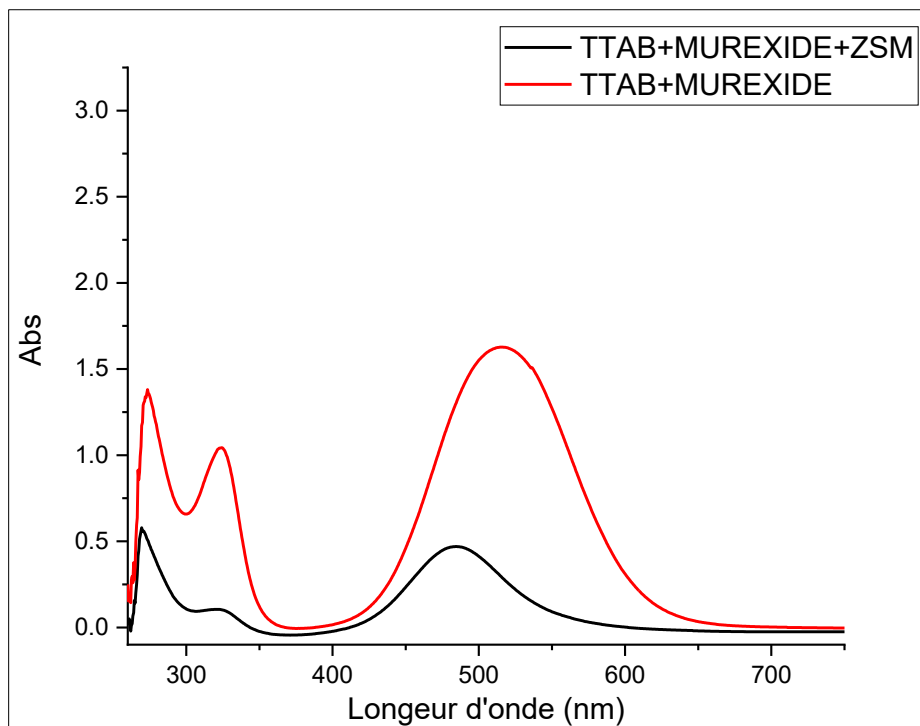
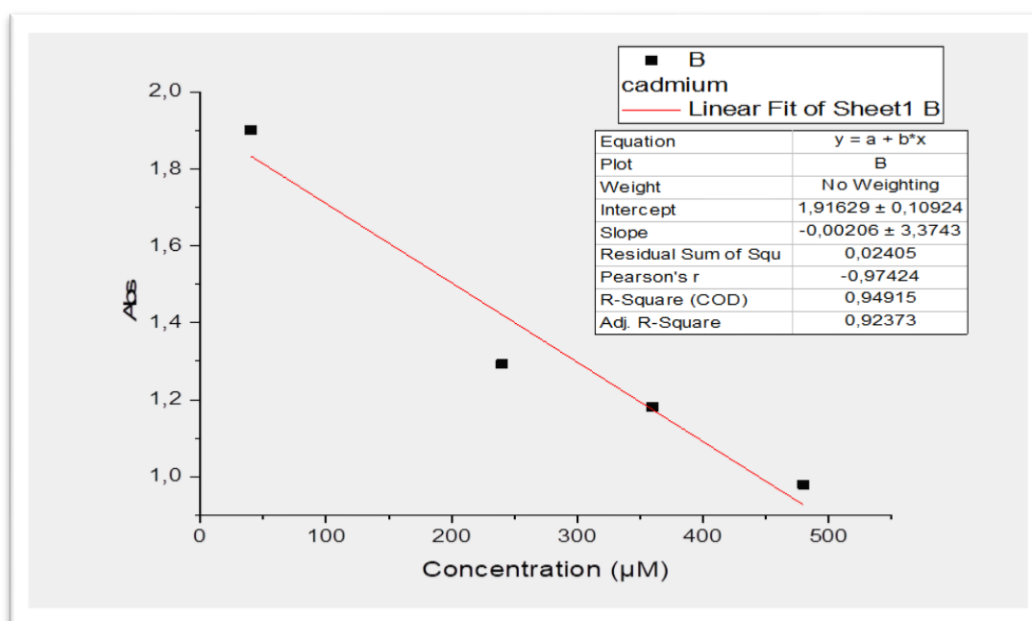


Figure 3.12. Caractérisation de capteur optique

### 10. Détection optique de cadmium et cuivre par système TTAB/Murexide/Zéolithe :

#### ➤ La courbe d'étalonnage



La courbe d'étalonnage a été tracée entre les concentrations de Cd<sup>2+</sup> et l'absorbance, R<sup>2</sup> de 0,970.

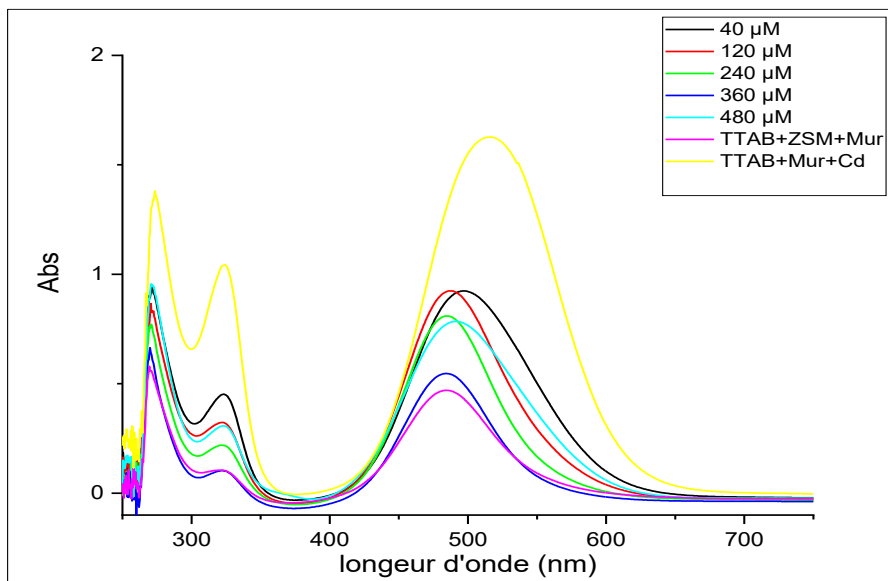
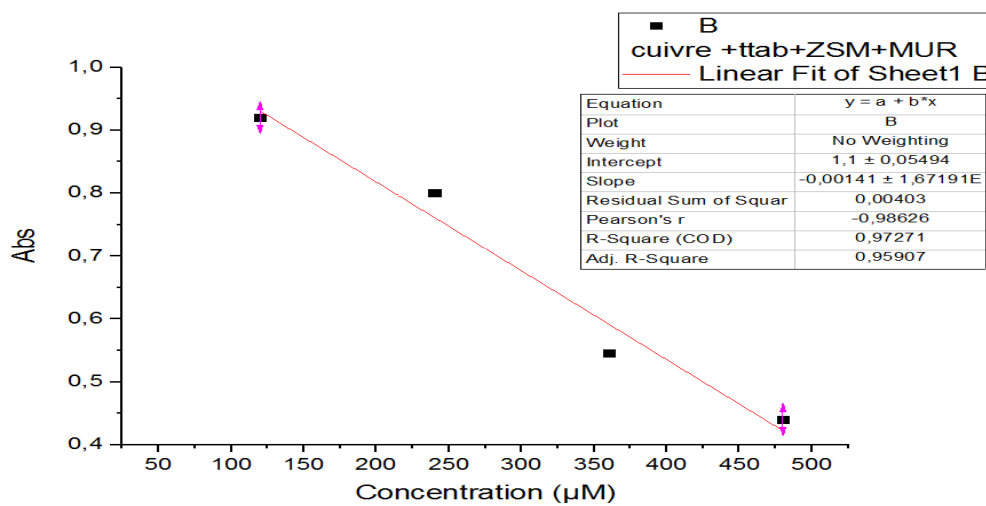


Figure 3.13. Détection de cadmium par système TTAB/Murexide/Cd+2/ZSM

### 10.1. Détection de cuivre :

#### ➤ La courbe d'étalonnage



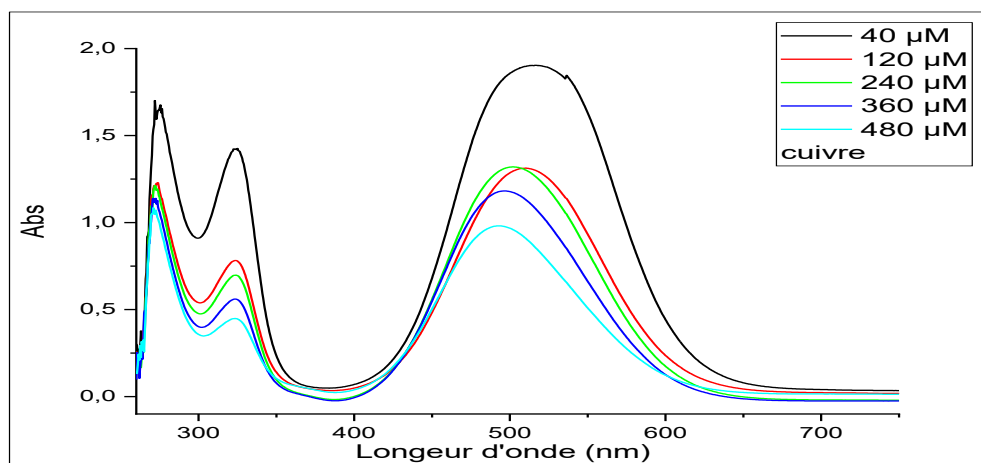
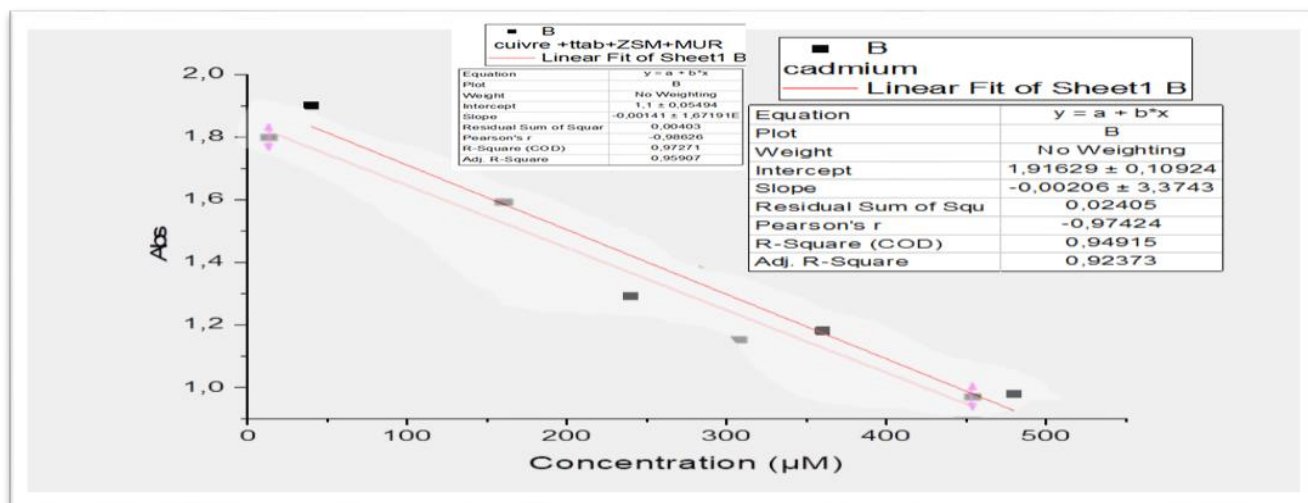


Figure 3.14. Détection de cuivre par système TTAB/Murexide/Cd+2/ZSM

➤ **Comparaison entre Cadmium et Cuivre :**



## 11. Interprétation

La Figure 3.13 : Montrer la détection de cadmium on remarque que la variation d'absorbance avec la variation de concentration on constate que il ya une détection de cadmium avec une petite variation dans les zone concentration 120  $\mu\text{M}$  et 240  $\mu\text{M}$ .

La figure 3.14 : Montrer la détection de cuivre dans le même système de cadmium on remarque que la meilleur variation d'absorbance dans les zone de concentration 240  $\mu\text{M}$  jusqu'à 480  $\mu\text{M}$

On conclure que la meilleur linéarisation de détection est le cadmium par rapport le cuivre on conclure que le système TTAB/Murexide/ZSM sélective a la détection de cadmium

La courbe d'étalonnage a été tracée entre les concentrations de  $\text{Cd}^{2+}$  et l'absorbance, ce qui a donné l'équation de régression  $y=1.9162-0.00141*x$  et  $R^2$  de 0,970. La limite de détection (LOD) a été évaluées à partir des équations ( $n = 3$ ) et  $m$  la pente de la courbe d'étalonnage. Pour la méthode proposée sont de 40  $\mu\text{M}$  et 480  $\mu\text{M}$ , LOD a été trouvée 6.6  $\mu\text{M}$

La sélectivité du capteur, vis-à-vis du cuivre a été étudiée. On constate que le système membranaire proposée Les performances de notre capteur a été comparé à ceux rapportées dans la littérature

Ces performances sont suffisantes pour permettre un suivi du Cadmium dans le milieu réel

## Conclusion

- Nos travaux ont été consacrés au développement de capteur optique à base des membranes appliquées à la détection du cadmium.
- Le capteur élaboré est caractérisé par une basse limite de détection (LOD) de **6.6  $\mu\text{M}$**

Ce capteur a le potentiel d'être portable, rentable et rapide pour la détection sur site du  $\text{Cd}^{2+}$



# CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Le travail qu'on a effectué au sein des laboratoires du département de Génie des procédés - université de khenchela, a pour objectif détection de cadmium fraîchement récolte et d'étudier les propriétés physico-chimiques de cadmium.

- Cadmium obtenue par détecter avec l'appareil spectroscopique UV visible
- l'absorbance augmenté avec le zéolithe par rapport l'ionophre TTAB
- la détection de cadmium on remarque que la variation d'absorbance avec la variation de concentration on constate que il ya une détection de cadmium avec une petite variation dans les zone concentration 120  $\mu\text{M}$  et 240  $\mu\text{M}$ .
- la détection de cuivre dans le même système de cadmium on remarque que la meilleur variation d'absorbance dans les zone de concentration 240  $\mu\text{M}$  jusqu'à 480  $\mu\text{M}$
- la meilleur linéarisation de détection est le cuivre par rapport le cadmium on conclure que le système TTAB/Murexide/ZSM sélective a la détection de cuivre
- La courbe d'étalonnage a été tracée entre les concentrations de  $\text{Cu}^{2+}$  et l'absorbance, ce qui a donné l'équation de régression  $y=1.9162-0.00141*x$  et  $R^2$  de 0,970. La limite de détection (LOD) a été évaluées à partir des équations :  $\text{LOD} = 3 s/m$ . ( $n =$  . ( $n = 3$ ) et  $m$  la pente de la courbe d'étalonnage. La limite de détection ( . Pour la méthode proposée sont de 40  $\mu\text{M}$  et 480  $\mu\text{M}$ , LOD a été trouvée 6.6  $\mu\text{M}$
- Nos travaux ont été consacrés au développement de capteur optique à base de la membrane appliquée à la détection du cuivre.
- Le capteur élaboré est caractérisé par une basse limite de détection (LOD) de 6.6  $\mu\text{M}$
- Ce capteur a le potentiel d'être portable, rentable et rapide pour la détection sur site du  $\text{Cu}^{2+}$

---

---

---

## Références Bibliographiques

---

- [1].C:\Users\ali\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\IE\FCJ6X923\Capteurs\_optiques\_\_Leuz [1].mhtml
- [2].J.W.Schultze, T.Osaka, M.Datta, « Electrochemical microsystem technologies », Taylor and Francis, pp384, 2002.
- [3].S.Borgmann, A.Schulte, S. Neugebauer and W. Schuhmann: “Advances in Electrochemical Science and Engineering”, Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2011
- [4].Geoges Hasch, Les capteurs en instrumentation industrielle
- [5].SBARTAI Amei, Conception et développement de nouveaux microcapteurs chimiques pour la détection des métaux lourds dans les eaux, L'Université BADji Mokhtar ANNABA, 09/11/2014
- [6]. Randa AROUSSI et Khadidja NABGHA, « Etude de faisabilité d'un micro biocapteur hyperfréquences », Electronique des Systèmes Embarqués, Université Kasdi Merbah Ouargla, 15/10/2020
- [7].Boukarkar Wafa &Keziz Hocine, « Préparation d'un capteur chimique à base de polyaniline pour détecter l'acide urique, mémoire de master, département Génie des procédés, Abbes laghrour khenchela, 9,2020
- [8].] Mouna MARRAKCH I, « Développement et optimisation de biocapteurs à base de biomolécules et de micro-organismes sur microélectrodes interdigitées », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, Décembre 2006.
- [9] Thévenot D.R., Toth K., Durst R.A., and Wilson G.S., Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification, Biosensors and Bioelectronics, 16:121-131. 200
- [10]. HAUS J. Optical Sensors: Basics and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH; Co. KGaA Weinheim; 2010
- [11]. BOUARAR Zouina ; HABET Sabrina, « Etude de films dérivés du procédés Sol Gel - Capteurs chimiques optiques », Département de Génie des Procédés, Université Akli MOHAND OULHADJ-Bouira, 12 / 2020
- [12] LAMKIN-KENNARD KA; POPOVIC MB. 4. In: Sensors: Natural and Synthetic Sensors. Biomechatronics ed. Elsevier; 2019. p. 81-107
- [13] GAUGLIT G. Direct optical sensors: principles and selected applications. Anal Bioanal Chem. 2005; 381:141-155.
- [14] DESFOURS C. Elaboration et caractérisation de films ultra-poreux de silice par voie sol-gel : Application à des systèmes de bio-détection et de micro-chauffage [PhD]. Université Montpellier II ; 2009.
- [15] ARNOLD MA. Fiber optic Chemical Sensors. Analytical chemistry. 1992 ; 64(1) :1015-1024.
- [16] HAFALD I. Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales [PhD]. INSA de Lyon. France ; 2009
- [17]. [http://fr.wikiversity.org/wiki/Capteur/Capteurs\\_optiques](http://fr.wikiversity.org/wiki/Capteur/Capteurs_optiques)
-

- 
- [18] LAMKIN-KENNARD KA; POPOVIC MB. 4. In: Sensors: Natural and Synthetic Sensors. Biomechatronics ed. Elsevier; 2019. p. 81-107.
- [19] MACCRAITH BD. Optical chemical sensors based on sol-gel derived films. Sol-Gel and Polymer Photonic Devices. 1997 ; CR68 :64-89.
- [20] GOJON C. Préparation par procédé Sol-Gel et évaluation des performances analytiques d'un capteur chimique Spécifique de l'hydrazine [PhD]. University Montpellier; 1996
- [21] A. Brandenburg, R Edelhauser. F. Hutter. SPIE Vol. 1510 Chemical and Medical Sensors, (1991), 148-159
- [22] A. Brandenburg and A. Gombert, Sensors and Actuators B, 17 (1993) 35-40
- [23]: HARHOUZ Ahlam, « Contribution à l'étude et la conception des capteurs à base de cristaux photoniques ». Thèse de doctorat, Faculté de Technologie Département d'Electronique de Université Mohamed Boudiaf - M'sila, "2017"
- [24]: N. Lagakos, J. H. Cole, J. A. Bucaro, « Microbend fiber-optic sensor », Appl. Opt., vol. 26, n°11, pp. 2171-2180, 1987.
- [25]: D. Inaudi, S. Vurpillot, S. Lloret, « In-line coherence multiplexing of displacement sensors: a fiber optic extensometer », Proceedings of SPIE 'Smart Structures and Materials', San Diego, USA,
- [26]: W. Yunming, D. Jingcao, Z. Mingde, S. Xiaohan, « Theoretical and experimental study on multimode optical fiber grating », Opt. Commun., vol. 250, pp. 54-62, 2005."1996
- [27]. Thomas MAZINGUE, « Conception et élaboration d'un capteur optique à ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques », Ecole Doctorale Physique et Science de la Matière, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, septembre 2005
- [28] G. L. Duveneck, A. P. Abel, M. A. Bopp, G. M. Kresbach, and M. Ehrat. Planar waveguides for ultra-high sensitivity of the analysis of nucleic acids. Analatyca Chemica Acta, 469(1):49–61, September 2002
- [29] J Homola, S. Yee, and G Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors: review. Sensors and Actuators, B54:3–15, 1999
- [30] GHALI SOUAD, ÉTUDE DE LA CARBONISATION D'UN PRÉCURSEUR VÉGÉTAL. LES NOYAUX D'OLIVES. UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES EAUX., 2008. P.9.
- [31]Recherches google. Les effets des métaux lourds sur l'environnement.
- [32] <http://www.senat.fr/rap/100-2611.pdf> 14 décembre 2007.
- [33]:J.BERTHELIN.PAUL-HENRI BOURRELIER. Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, 1998.
-

- [34] : C. TIFFREAU, Sorption du mercure II à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg, Juin 1996.
- [35] Matias Miguel Salvarredy Aranguren, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydro chimique. Le 29 avril 2008.p.9.
- [36]: R. MOREL. Les sols cultivés. Lavoisier, Paris (1996).
- [37]: Ingersoll, C.G., MacDonald, D.D., Wang, N., Crane, J.L., Field, L.J., Haverland, P.S., Kemble, N.E., Lindskoog, R.A., Severn, C. et Smorong, D.E... Prediction of sediment toxicity using consensusbased freshwater sediment quality guidelines, U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Chicago (2000).
- [38]: Alloway, B.J. Ayres, D.C... Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 (1997).
- [39]: Schmitt, H.W. Sticher H. Heavy metal compounds in the soils and: Metals and their compounds in the environment. Merian, E (ed.), VCH Verlags Gesell chmafbt H V/einheim, New York, Basel Cambridge 3, 325-331 (1991).
- [40]: Sposito G, The chemical of rmso f trace metals in soils. And: Applied e nvironmental geochemistry Thornton. I. (Ed.). Academic Press London, 1, 23-170 (1983)
- [41]: Petrilli, F.L, de Flora, S. Toxicity and mutagenicity of hexavalent chromium Salmonelltay phimurium A. ppl. Environ Microbiol3. 3, 8 05-809 (1977).
- [42]: Gadd, G M., G Griffiths, A J. Microorganismes and heavy metal toxicity.Microb. Ecol.4, 303-309 (1978).
- [43]: Babich, H. Stotzki, G. Effects of cadmium on funga indo n interactions between fungi and bacterian soil influence of clay minerals and pH. Appl. Env. Microbiol3. 1059- 1063 (1977).
- [44]: Krenkel, P A. Mercury: Environmental considérations part I LCRCC rit. Rev Environ Control 4, 251-264 (1974)
- [45] Mme Soumeya BELABED, Thèse de Doctorat Toxicité aiguë du cadmium à l'égard de *Donax trunculus* en condition de laboratoire paramètres de létalité, pharmacocinétique et mesure de biomarqueurs durant l'exposition et la restauration, 2012/2013. p23.
- [46] A.Martin-Garin, O.simon, Direction de l'environnement et de l'intervention -service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes.
- [47] Melle GHALI SOUAD, Mémoire de Magister, Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olivère. Utilisation dans le traitement d'eaux.
- [48] ROYAUME DU MAROC, Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Eau et de

- l'Environnement, Rapport relatif au Plomb et Cadmium, Octobre 2005.
- [49] Marc ESSI, Thèse: Elaboration et caractérisation de membranes chalcogénures ionosensibles. Réalisation d'un module de pré-concentration d'ions lourds en solution, juin 2006, p26 et 27.
- [50] AF. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm, 18 (1756) 120.
- [51]. A. Dwyer, an Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Wiley, Chichester, 1988.
- [52]] P.B. Weisz, VJ. Frilette, J. Phys. Chem., 64 (1960) 382.
- [53] P.B. Weisz, Erdoel und Kohle, 18 (1965) 525.
- [54]. N...Y. Chen, J. Mazuik, A.B Schwartz, P.B. Weisz, Oil and Gas J., 66 (1968) 154.
- [55]. C.D. Chang, A.J. Silvestri, J. Catal., 47 (1977) 249.
- [56]. S. T.Wilson, B.M.Lok.C.A.Messina, T.R.Cannan, E.M.Flanigen, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 1146.
- [57]. M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent 4410501 (1983). M. Taramasso, G. Manara, V. Fattore, B. Notari, US Patent 4666692 (1987).
- [58]. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature, 359 (1992) 710.
- [59]. S. I. nagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1993) 680,
- [60]. BJ. Shoeman, J. Sterte, J.E. Otterstedt, Zeolites, 14 (1994) 110.
- [61]A. Corma, V. Formés, Stud. Surf. Sci. Catal., 135 (2001) 73.
- [62]. C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson (Eds.), Atlas of zeolite Framework types, 5th Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [63].A. R. abo, G.J. Gajda, Guidelines for mastering the properties of molecular sieves, NATO ASI Series B: Physics Plenum Press, New-York and London, 221 (1989) 273.
- [64] D. Barthomeuf. Mat. Chem. Phys., 39 (1987) 92.
- [65] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, J. Wiley, 1974, 634.
- [66] T. Maesen, B. Marcus, Stud. Surf. Sci. Catal., 137 (2001) 1.
- [67] -R.M. Silverstein., G.C. Bassler, C. Morrill, Identification spectrométriques de composés organiques.5ème édition, 1991.
- [68]. Yahiatene Djazia, Mise au point et validation d'une méthode de dosage de la Méthylprédnisolone par spectrophotométrie UV/Visible, MASTER, Département de Génie des Procédés, Université A. M. OULHADJ – Bouira, 6, 2016
- [69]. Validation des méthodes d'analyse /1996/INH.

## ملخص:

لتحديد الكادميوم بناء على غشاء تهدف هذه الدراسة إلى تصنيع مستشعر الألوان الانتقائي وتوعية الكادميوم. الألوان الانتقائية التجميع الذاتي، يتم ملاحظة اختيار الكادميوم الكمي بواسطة الطيف الطيفي للأشعة فوق البنفسجية. الغرض من الدراسة المنهجية هو البحث عن مقابلة في مجال طيف الإشعاع الأشعة فوق البنفسجية في هذه الدراسة وسنركز على طريقة مقياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية

**كلمات مفتاحية:** مستشعر، الكادميوم، الطيف الطيفي للأشعة فوق البنفسجية،

## Résumé :

Cette étude vise à fabriquer un capteur de couleur sélectif et de sensibiliser le CD2 +. Colorimètre sélectif et sensation Pour déterminer le CD2 + basé sur la membrane d'auto-assemblage, la sélection quantitative de CD2 + est observée par le spectre spectral de UV. L'étude systématique a pour objet de rechercher une interview dans le domaine du spectre des rayonnements ultraviolets dans cette étude et nous nous concentrerons sur la méthode d'échelle de spectre UV visible

**Mots Clés :** capteur, le CD2 +, le spectre spectral d'UV

## Abstract:

This study aims to manufacture a selective color sensor and sensitize the CD2 +. Selective colorimer and sensation to determine the CD2 + based on the self-assembly membrane, the quantitative CD2 + selection is observed by the spectral spectrum of UV. The purpose of the systematic study is to look for an interview in the field of the spectrum of ultraviolet radiation in this study and we will focus on the Visual UV spectrum scale method

**Key Words :** sensor, the CD2 +, the spectral spectrum of UV