

# RÉALISATION D'UN CAPTEUR À FIBRE OPTIQUE INFRAROUGE POUR LA DÉTECTION DES POLLUANTS DANS LES EAUX USÉES

Karine Michel, Bruno Bureau\*, Catherine Boussard-Plédel, Jean-Luc Adam.

Laboratoire des verres et céramiques, Université de Rennes I

Des fibres optiques originales, transparentes dans l'infrarouge, sont développées au laboratoire à partir de verres de chalcogénures appartenant au système ternaire Te, As, Se. L'objectif de ce travail est de montrer le potentiel de telles fibres en tant que capteurs optiques pour analyser les polluants dans les eaux usées. Pour cela des campagnes de mesures ont été réalisées en aquifère artificiel et naturel en utilisant le tétrachloréthylène et le dichlorobenzène comme polluant. Il a été montré que la sensibilité du capteur est de l'ordre du ppm (1 mg.L<sup>-1</sup>) et qu'un suivi d'évolution de concentrations au cours du temps est envisageable in situ, sans prélèvement ni conditionnement.

Infrared optical fibers based on chalcogenides are investigated to optimize their transmission in the infrared optical range and they are used for in situ detection of pollutant in groundwater. The pilot scale measurements proved that a Te<sub>2</sub>As<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> (TAS) glass fiber permits access to the absorption line positions of classic pollutants like tetrachloroethylene or dichlorobenzene. Moreover, it has been shown that the original design of the fiber enables detection of weak concentrations of pollutants down to 1 ppm. The experiments led in "real world" conditions proved that such a sensor is able to discriminate simultaneously several pollutants and permit to follow the general evolution of their concentration versus time. Finally, in the future, this technique could become an alternative method to the classical chromatography analyses, avoiding then the withdrawals.

## INTRODUCTION

Le Laboratoire des verres et céramiques est spécialisé dans la découverte d'espèces vitreuses nouvelles qui présentent des propriétés optiques uniques puisque leur domaine de transparence s'étend du visible jusqu'à 20 µm dans le moyen infrarouge<sup>[1-3]</sup>. En spectroscopie vibrationnelle, le moyen infrarouge contient toutes les signatures des espèces chimiques complexes organiques et inorganiques. La réalisation de fibres optiques perfor-

mantes afin de les utiliser comme capteur en spectroscopie infrarouge déportée constitue donc une thématique majeure de notre activité<sup>[4]</sup>. L'objet de cette étude est de mettre en évidence le potentiel de ces capteurs dans le domaine de la protection de l'environnement en analysant in situ les polluants contenus dans les eaux usées. Ce travail soutenu par l'Ademe s'inscrit également dans le cadre d'un contrat de recherche européen IMSIS n°EVKI-CT1999-00042 (5<sup>e</sup> PCRDT) « *In-Situ Monitoring of Landfill related Contaminants in Soiland water by Infrared Sensing* »<sup>[5]</sup>. Il nous a permis de participer à des campagnes de mesures sur différents sites européens (Vienne décembre 2001, Munich mai et octobre 2002).

## FABRICATION DU CAPTEUR

### Du verre à la fibre

Les verres à base de chalcogénures (S, Se, Te associé à As, Sb, Ge...) sont des matériaux originaux tant par leur aspect que par leurs applications potentielles. Ils se présentent en effet sous forme de blocs opaques à la lumière visible qui rappelle davantage l'aspect d'un métal que celui d'un verre classique à base de silice. S'ils absorbent complètement les rayonnements visibles, ils sont par contre transparents dans l'infrarouge dans une gamme qui s'étend de 2 jusqu'à 22 µm en fonction de leur composition. Parmi ces verres, la composition Te<sub>2</sub>As<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>, appelé TAS, s'est révélée remarquable par ces propriétés de transparence dans l'infrarouge d'une part, mais aussi par ses caractéristiques thermo-mécaniques qui permettent d'envisager d'en fabriquer des fibres optiques.

Le fibrage s'effectue à partir d'une préforme simplement constituée d'un barreau en verre TAS de 10 cm de long sur 1 cm de diamètre. L'opération est réalisée sur une tour de fibrage entièrement construite au laboratoire. La préforme est chauffée à une de ses extrémités rendant le verre mou et déformable. La fibre est obtenue en étirant manuellement cette extrémité, puis elle est

entraînée par un tambour tournant à vitesse constante. En adaptant cette vitesse, on détermine le diamètre de la fibre (environ 400 µm). En cours de fibrage on crée une zone effilée sur une vingtaine de centimètres où le diamètre est de 100 µm. Cette zone effilée servira de partie sensible du capteur optique.

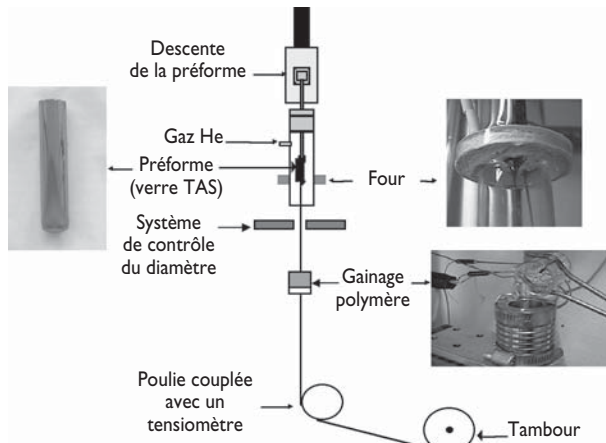


Figure 1 : barre de verre de  $Te_2As_3Se_5$  et tour de fibrage. La gaine polymère a pour but de protéger la fibre.

### Principe de la détection des polluants

La principale fonction développée pour ces fibres est la spectroscopie infrarouge déportée. Elle consiste à transporter le rayonnement infra-rouge émis par le corps noir d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) vers un objet mis en contact avec la fibre. Les rayons lumineux dont les angles d'incidence sont inférieurs à l'angle critique se propagent dans la fibre par réflexion totale tant que le milieu environnant est non absorbant. Par contre, les champs électromagnétiques dont les longueurs d'onde sont absorbées par l'objet sont partiellement transmis à travers la paroi de la fibre à l'interface fibre/milieu absorbant. On parle alors de réflexion totale atténuée ou Attenuated Total Reflection ATR. Dans le cas d'une fibre optique, on utilise plutôt l'acronyme FEWS, pour Fiber Evanescent Wave Spectroscopy, car le terme d'ATR est réservé aux cas où l'on utilise un cristal en ZnSe, Germanium ou diamant. L'intensité récupérée en sortie de fibre correspond alors au signal introduit diminué de ce qui a été absorbé. L'étude de ce signal, appelé spectre, permet alors d'identifier et de quantifier les produits analysés mis en contact avec la fibre. Il suffit pour cela que ces substances possèdent des liaisons qui absorbent dans le moyen infrarouge. Rappelons que c'est le cas de quasiment toutes les molécules organiques ce qui montre le potentiel important de la technique qui peut être utilisée dans différents domaines d'applications : alimentaire, santé ou environnement.

La figure 2 présente le montage de principe pour cette

spectroscopie : une même fibre est utilisée pour transporter le signal du spectromètre vers la zone sondée et pour servir de capteur. Pour les campagnes de mesures sur le terrain la fibre est recouverte d'un polymère pour la rendre plus souple puis est placée dans des gaines de protection en téflon pour la protéger lorsqu'elle doit être immergée dans des puits. Le dispositif utilisé comprend une source infrarouge (un spectromètre à transformée de Fourier Bruker V22), une fibre optique effilée (400-100-400 µm) en verre TAS, un détecteur infrarouge MCT (Mercure-Cadmium-Tellure) refroidi par de l'azote liquide qui permet d'obtenir une bonne sensibilité dans le domaine spectral de 2 à 12 µm.

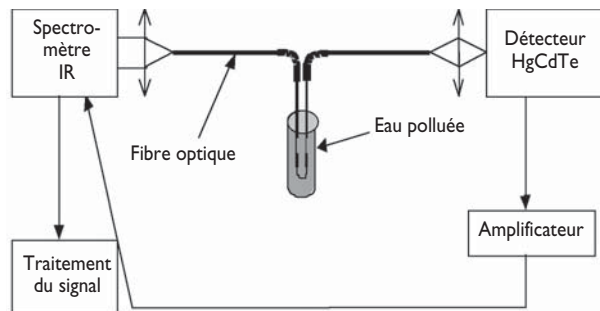


Figure 2 : Schéma de principe du dispositif expérimental. Une simple immersion de la fibre optique dans le liquide permet de détecter la signature infrarouge des molécules en solution.

## CAMPAGNES DE MESURES

### En aquifère artificiel

La première campagne de mesures a eu lieu dans un laboratoire de l'Université de Vienne (Institut fuer Wasserversorge), partenaire du contrat IMSIS, en décembre 2001 où des conditions semi-réelles ont été reconstituées dans un aquifère artificiel. Des fibres de 2 mètres de long, de diamètres 400-100-400 µm, ont été introduites via un puits dans une réserve d'1 m<sup>3</sup> d'eau stagnante. Cette eau a été contaminée progressivement par des solutions de polluants chimiques diluées dans du méthanol. Au cours de la migration des polluants, des spectres sont enregistrés toutes les 5 minutes et des prélèvements sont effectués parallèlement pour des comparaisons analytiques ultérieures par chromatographie. La première étude a été réalisée à partir d'une solution contenant 17 g de 1,2 dichlorobenzène (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>), 14 g de tétrachloroéthylène (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>). Les spectres enregistrés dans la gamme 900 à 1600 cm<sup>-1</sup> ont permis de mettre en évidence l'évolution linéaire des intensités des raies d'absorption correspondant aux différents polluants tel que le C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> à 908 cm<sup>-1</sup> (figure 3). Cette campagne préliminaire a ainsi montré la très bonne corrélation existant entre les absorbances des spectres FEWS et les concentrations de polluants mesurées par chromatographie. Il s'est révélé possible de

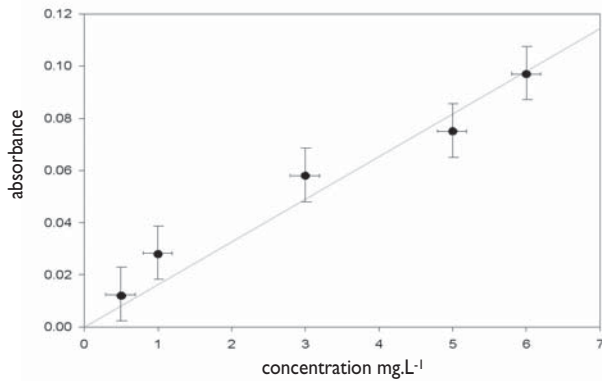


Figure 3 : intensité de la bande à 908 cm<sup>-1</sup> du tétrachloroéthylène en fonction de la concentration mesurée par chromatographie.

détecter de faibles concentrations de polluants de l'ordre du ppm (1 mg/l).

#### En aquifère naturel

Cette campagne de mesure s'est effectuée au sein de l'institut de chimie de l'eau et de balnéologie de l'Université technique de Munich en mai 2002.

Les fibres ont été introduites dans un aquifère pollué par étape grâce à l'introduction de 4 ppm de C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> et de C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Les polluants ont été introduit de façon continu pendant 200 minutes puis l'introduction est stoppée et seul un flux d'eau pénètre dans l'aquifère pendant 100 minutes. Une nouvelle solution deux fois plus concentrée (8 ppm) est alors réinjectée pendant 200 minutes. Le temps nécessaire à la migration des polluants jusqu'au puits où se situe la fibre étant de 100 minutes, le profil attendu est schématisé sur la figure 4. Comme à Vienne, des prélèvements automatiques sont effectués régulièrement pour réaliser une analyse chromatographique simultanément à l'analyse par fibre optique. Les résultats obtenus pour le dichlorobenzène sont donnés sur la figure 4 où il apparaît que le capteur infrarouge

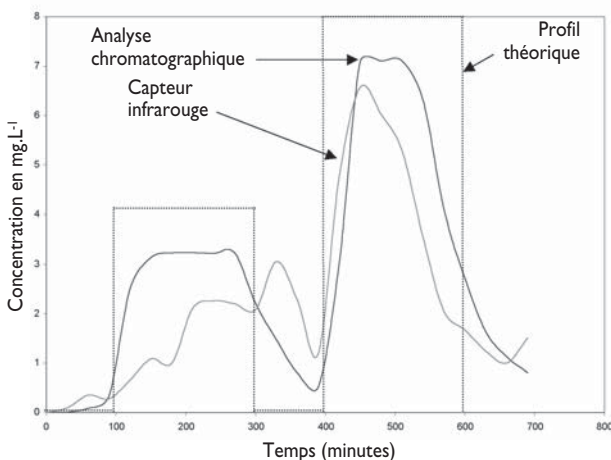


Figure 4 : comparaison entre l'évolution des concentrations en dichlorobenzène introduite, mesurée par chromatographie et mesurée grâce au capteur infrarouge.

rend correctement compte des évolutions des concentrations au cours du temps. Il confirme également qu'une analyse quantitative est envisageable après avoir effectué un étalonnage précis du capteur. Cet étalonnage est cependant difficile à réaliser car la sensibilité dépend à la fois du diamètre de la fibre, de la longueur immergée et de l'espèce chimique sondée.

#### CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le projet consistait à mettre en évidence le potentiel de ces capteurs pour détecter des polluants dans les eaux usées. Nous avons montré que l'utilisation de la fibre permet une analyse in-situ, en temps réel et directe, c'est-à-dire sans prélèvements ni ajout de réactif. Ceci constitue une avancée significative par rapport aux techniques classiques d'analyse chimique qui nécessitent prélèvements et conditionnements. De plus, chaque polluant ayant une signature optique qui lui est propre, la technique permet une détection sélective. Elle peut être étendue à d'autres polluants tels que phosphates et nitrates. Ces résultats sont donc très encourageants et nous incite à multiplier les contacts avec des partenaires industriels ou universitaires.

Cependant la relative fragilité des fibres en verre TAS constitue une limite à leur utilisation sur le terrain pour ce genre d'application. C'est la raison pour laquelle à l'avenir nous aurons intérêt à cibler davantage le polluant à détecter de façon à pouvoir utiliser d'autre matériau vitreux dont la fenêtre de transmission est moins large mais dont la tenue mécanique est meilleur. En ce sens les vitrocéramiques sont des matériaux prometteurs pour lesquelles les recherches s'intensifient au laboratoire.

**Karine Michel, Bruno Bureau\*, Catherine Boussard-Plédel, Jean-luc Adam.**

Laboratoire des verres et céramiques, UMR 6512, Université de Rennes I Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes, France

\*Tél: 02 23 23 65 73, Fax: 02 23 23 56 11,

E-mail: bruno.bureau@univ-rennes1.fr

#### Remerciements:

Ce travail soutenu par l'Ademe s'inscrit dans le cadre d'un contrat de recherche européen IMSIS (In-Situ Monitoring of Landfill related Contaminants in Soiland water by Infrared Sensing).

Merci à Martine Louvrier pour son lien précieux avec l'Ademe et à nos partenaires européens, notamment Thomas Baumann de l'université technique de Munich et Klaus Staubmann de l'université de Vienne qui nous ont permis d'accéder aux sites pollués.

#### Références :

- [1] C. Boussard-Plédel, S. Hocdé, G. Fonteneau, H. L. Ma, X. H. Zhang, K. Le Foulgoc, J. Lucas, B. Perio, J. Hamelin, Proc. SPIE, vol.3596, (1999), San José, p91.
- [2] X.H. Zhang, H.L. Ma, C. Blanchetière and J. Lucas, J.Non-Cryst. Solids 161 (1993) p327.
- [3] S. Hocdé, C. Boussard-Plédel, G. Fonteneau, J. Lucas, Solid State Sciences 3 (2001) p279.
- [4] D. Le Coq, K. Michel, J. Keirsse, C. Boussard-Plédel, G. Fonteneau, B. Bureau, JM Le Quéré, O. Sire, J. Lucas, C.R. Chimie 5 (2003) 1-7
- [5] H. Steiner et al., Applied Spect., 57 [6] (2003) 607-613.
- [6]. C. Pouvreau, M. Drissi Habti, K. Michel, B. Bureau, J.C. Sangleboeuf, C. Boussard-Plédel, T. Rouxel, J.L. Adam, J. non-cryst. Solid 316 (2003) 131-137