Laboratoire Automatique des Systèmes Coopératifs
Groupe Capteurs

THESE

Présentée à l'Université de Metz pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Spécialité : **Electronique**

Ecole Doctorale **: IAEM**

CONCEPTION ET REALISATION DE METHODES DE DETECTION DE POLLUANTS GAZEUX ATMOSPHERIQUES A L'AIDE D'UN NEZ ELECTRONIQUE PORTABLE

Par

Sophie FUCHS

Soutenue le 31 mars 2008 devant la commission d'examen formée de :

M.LUMBRERAS	Professeur à l'Université de Metz	Directrice de Thèse
M.SIADAT	Maître de conférences à l'Université de Metz	Co-Directrice
N.JAFFREZIC-RENAULT	Directrice de Recherche au CNRS de Lyon	Rapporteur
J.NICOLAS	Professeur à l'Université de Liège (Belgique)	Rapporteur
D.KOURTICHE	Professeur à l'Université de Nancy	Rapporteur
J. SCHOONMAN	Professeur à l'Université de Delft (Pays-Bas)	Examinateur

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du groupe Capteurs du Laboratoire Automatisme des Systèmes Coopératifs (LASC) de l'université Paul Verlaine de Metz.

Mes sincères remerciements vont, tout d'abord, à Madame Martine LUMBRERAS, Professeur à l'Université de Metz et directrice de thèse. C'est grâce à elle que j'ai pu entreprendre et finaliser ma thèse au sein de son groupe et ce dans les meilleures conditions. Elle a su me faire confiance, afin d'encadrer les stagiaires qui ont réalisé des projet au sein du Laboratoire. Elle a su prendre en compte ma vie familiale et professionnelle, elle a toujours été d'un grand soutien durant ces quatre années. Ses nombreux conseils ont été précieux et m'ont permis d'avancer pleinement dans mes recherches.

Mes remerciements vont, aussi, naturellement, à Madame Le Docteur Maryam SIADAT, Maître de conférences à l'Université de Metz. Elle a su encadrer mes travaux de recherche, avec de nombreux conseils techniques et pratiques.

De même je tiens à remercier Monsieur Alain PRUSKI, Professeur à l'Université Paul Verlaine de Metz, Directeur du Laboratoire, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Monsieur Gilles MARTIN-PEULET, éleveur de canards et Madame Sophie LUBAC, ingénieur chez ITAVI, pour leur accueil, leur confiance et leur collaboration, sur l'étude du niveau d'odeur dans la ferme expérimentale du "Domaine des Pierres".

De même, j'adresse mes sincères remerciements à Madame Maria-Luz RODRIGUEZ-MENDEZ, Professeur au Département de Chimie Organique de l'Université de Valladolid, pour son étroite collaboration sur les capteurs polymères, et qui m'a accueillie dans son Laboratoire durant une semaine pour étudier la méthode de fabrication des capteurs polymères.

J’exprime également toute ma gratitude à Monsieur Jacques NICOLAS, Professeur au Département Sciences et Gestion de l'Environnement, à l’Université de Liège, à Madame Nicole JAFFREZIC-RENAULT, Directrice de Recherches CNRS à l’Université Blaire PASCAL DE Lyon I, et à Monsieur Djilali KOURTICHE, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques, de l’Université Henri Poincaré, Nancy 1, pour l’honneur qu’ils m’ont fait d’être les rapporteurs de cette thèse ainsi que membres du jury.

Je suis tout aussi reconnaissante à Monsieur Joop SCHOONMAN, Professeur à l’Université de Delft, d’avoir fait le déplacement pour participer au jury.

Enfin, je tiens à remercier tous les stagiaires que j’ai pu rencontrer pour leur aide précieuse ainsi que tous les techniciens qui ont participé à ces travaux sans oublier toute l’équipe du groupe Capteurs.

REMERCIEMENTS **2**

INTRODUCTION GENERALE **7**

CHAPITRE I : LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE **10**

I LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE **11**

I.1 INTRODUCTION 11

I.2 LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE 11

I.2.1 Le dioxyde de soufre (SO_2) *11*

I.2.2 Le dioxyde d'azote (NO_2) *13*

I.2.3 Le sulfure d'hydrogène (H_2S) *14*

I.2.4 L'ammoniac (NH_3) *14*

I.3 LES CONSEQUENCES 15

I.3.1 Les conséquences sur la santé *15*

I.3.2 Les conséquences écologiques *17*

I.3.3 Les conséquences économiques *20*

I.4 LEGISLATION EUROPEENNE ET CONVENTIONS 20

I.4.1 Les conventions internationales *20*

I.4.2 Directives Communautaires *22*

I.5 LES SYSTEMES DE DETECTION DE POLLUTION ATMOSPHERIQUE 25

I.5.1 Dispositifs physiques *25*

I.5.2 Olfactométrie ou jury de nez *27*

I.5.3 Dispositifs chimiques *28*

I.5.4 Nez électronique *29*

I.6 CONCLUSION 29

CHAPITRE II : LE NEZ ELECTRONIQUE PORTABLE **30**

II LE NEZ ELECTRONIQUE **31**

II.1 INTRODUCTION 31

II.2 DU NEZ HUMAIN AU NEZ ELECTRONIQUE 32

II.2.1 Le système olfactif humain *32*

II.2.2 Le nez électronique *34*

II.2.3 Analogie nez humain - nez électronique *36*

II.3 CONCEPTION DE NOTRE PROTOTYPE PORTABLE 37

II.3.1 Les éléments constitutifs du nez électronique *37*

II.4 CONCLUSION 48

CHAPITRE III : CARACTERISATION EN LABORATOIRE DES CAPTEURS A OXYDES METALLIQUES **49**

III CARACTERISATION EN LABORATOIRE DES CAPTEURS A OXYDES METALLIQUES (COM) **50**

III.1 INTRODUCTION 50
III.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL 51
III.2.1 La rampe de gaz 52
III.2.2 Chambre de mesure 57
III.2.3 Système d'acquisition des mesures 57
III.2.4 Le logiciel de commande 57
III.3 CARACTERISATION DES CAPTEURS SOUS AIR SEC 60
III.3.1 Le protocole 61
III.3.2 Les gaz seuls : H2S, SO2, NO2, NH3 61
III.3.3 Mélanges binaires 67
III.3.4 Mélanges ternaires 69
III.4 CARACTERISATION DES CAPTEURS SOUS AIR HUMIDE 70
III.5 DETERMINATION DES PARAMETRES REPRESENTATIFS 71
III.5.1 Conductance de départ (G_0) 71
III.5.2 Pente (dG/dt) 72
III.5.3 Conductance Stabilisée (G_S) : 73
III.5.4 Conductances intermédiaires (G_{10}, G_{15}, G_{20}) 73
III.5.5 Autres paramètres 73
III.6 CONCLUSION 75

CHAPITRE IV : MESURES SUR SITE REEL 76

IV MESURES SUR SITE REEL 77

IV.1 INTRODUCTION 77
IV.2 PRESENTATION DU SUJET 77
IV.2.1 Description des locaux et des animaux 77
IV.2.2 Etudes préalables 78
IV.2.3 Mise en place du travail 80
IV.3 PROTOCOLE DE MESURE 81
IV.4 EXPLOITATION DES DONNEES 82
IV.4.1 Traitements des données de la carte mémoire-utilisateur 82
IV.4.2 Mesures en temps réel 83
IV.4.3 Filtrage des mesures brutes 84
IV.4.4 Sensibilité 85
IV.4.5 Deuxième filtrage 86
IV.4.6 Découpage en paliers 87
IV.4.7 Analyse des résultats 89
IV.5 COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC LES AUTRES METHODES D'ANALYSE 90
IV.5.1 Tubes colorimétriques 90
IV.5.2 Jury de nez 93
IV.6 CONCLUSION 94

CHAPITRE V : CARACTERISATION EN LABORATOIRE DES CAPTEURS POLYMERES.. 95

V CARACTERISATION EN LABORATOIRE DES CAPTEURS POLYMERES..... 96

V.1 INTRODUCTION..... 96
V.2 LES CAPTEURS..... 96
V.3 CELLULE DE MESURE..... 98
V.4 RECHERCHE DE LA SENSIBILITE DES CAPTEURS AUX GAZ POLLUANTS..... 99
V.4.1 Le dispositif expérimental..... 99
V.4.2 Le protocole..... 99
V.4.3 Les résultats obtenus..... 100
V.5 LA REPRODUCTIBILITE A COURT TERME DES MESURES (2005)..... 101
V.5.1 Le nouveau dispositif expérimental..... 101
V.5.2 Système d'acquisition..... 101
V.5.3 Caractérisation des capteurs sous air sec..... 102
V.5.4 Le protocole..... 102
V.5.5 Résultats sous H_2S..... 103
V.5.6 Analyse des résultats..... 104
V.6 LA REPRODUCTIBILITE A MOYEN TERME (2006)..... 109
V.6.1 La reproductibilité à court terme (2006)..... 110
V.6.2 Reproductibilité à l'intérieur d'une famille de capteurs (2006)..... 111
V.6.3 Comparaison des résultats obtenus en 2005 et en 2006..... 112
V.7 CONCLUSION..... 113

CHAPITRE VI : CLASSIFICATION DES RESULTATS..... 114

VI LES METHODES D'ANALYSE ET DE CLASSIFICATION..... 115

VI.1 INTRODUCTION..... 115
VI.2 CLASSIFICATION DES RESULTATS..... 115
VI.2.1 Caractérisation du nez en laboratoire..... 115
VI.2.2 Le nez électronique dans l'élevage de canards..... 121
VI.3 CONCLUSION..... 131

CONCLUSION GENERALE..... 132

ANNEXES..... 134

VII ANNEXES..... 134

VII.1 INTERFACE CAPTEURS POLYMERES-UTILISATEUR..... 134
VII.2 L'ANALYSE EN COMPOSANTE PRINCIPALE (ACP)..... 135
VII.3 L'ANALYSE FACTORIELLE DISCRIMINANTE (AFD)..... 136

LISTE DES REFERENCES..... 144

LISTE DES FIGURES..... 150

INTRODUCTION GENERALE

La pollution atmosphérique ne cessant d'augmenter, surtout à cause de l'activité humaine, des mesures ont été mises en place, afin de privilégier les travaux de recherche axés sur la diminution ou le contrôle des émissions de gaz polluants.

Les conséquences de cette pollution atmosphérique n'ont pas seulement des effets à l'échelle planétaire comme l'effet de serre et la destruction de la couche d'ozone, mais aussi au niveau local sur la santé des êtres vivants et la dégradation des constructions. De plus, cette pollution n'est pas toujours invisible, et elle est souvent caractérisée par une odeur désagréable, qui est la deuxième cause de gêne après le bruit.

Afin de détecter les polluants gazeux, dans le but de les réduire à la source, il existe des méthodes complexes, coûteuses et encombrantes. Aussi la recherche dans le domaine de la conception d'appareils capables de détecter une pollution atmosphérique est en expansion. Il s'agit de créer un appareil simple d'utilisation, peu coûteux, portable et autonome, sensible à une certaine gamme de gaz polluants.

Dans ce cadre, le nez électronique est une alternative intéressante, car il répond parfaitement aux exigences précédentes. En effet, c'est un appareil dont l'élément sensible est une matrice de capteurs, qui associée à des méthodes d'analyse de données, est capable d'identifier une odeur, voire de quantifier ses composés gazeux. Le principe olfactif d'un nez électronique est inspiré de celui du nez humain.

Notre travail est axé sur trois parties principales, la première concernant la conception et la validation d'un nez électronique en laboratoire, la deuxième partie porte sur sa validation sur un site réel, et la dernière partie est dédiée au développement des capteurs capables de travailler à température ambiante.

Ce mémoire se compose de six chapitres organisés de la manière suivante :

Le **chapitre 1** présente la pollution atmosphérique, dont les causes sont accentuées par l'activité humaine et l'industrie. Parmi les gaz polluants, nous avons choisi de mettre en avant les gaz cibles de notre étude, à savoir sulfure d'hydrogène (H_2S), dioxyde de soufre (SO_2), et le dioxyde d'azote (NO_2). Puis, les conséquences de cette pollution étant multiples, nous décrivons ses effets sur la santé, l'écologie et l'économie. C'est pourquoi nous parlons ensuite des nombreuses réglementations qui sont mises en place au niveau national et international, afin de contrôler cette pollution. Enfin, ce chapitre se termine sur la description des différentes techniques d'analyse de la qualité de l'air.

Le **chapitre 2** décrit en détail notre nez électronique portable. Tout d'abord son principe, inspiré du sens olfactif humain, avec l'analogie entre les éléments humains du nez et des composants électroniques. C'est ainsi que le nez électronique se compose d'une matrice de capteurs, qu'il a fallu choisir avec soin parmi un certain de nombre de capteurs s'insérant dans la logique nez électronique, d'une partie électronique et câblage, qui permettent le transport de l'information et une partie intelligente capable de reconnaître une odeur après apprentissage.

Le **chapitre 3** porte sur la caractérisation en laboratoire des capteurs à oxydes métalliques contenus dans le nez électronique. Pour cela, le nez électronique est placé dans un dispositif expérimental, constitué de trois parties principales (génération des atmosphères gazeuses – cellule de mesure – enregistrement des données). Nous avons réalisé un grand nombre de mesures, dont nous allons extraire différents paramètres significatifs. Ceux-ci vont constituer une base de données qui sera analysée et validée par des méthodes mathématiques, dont nous discutons la pertinence.

Le **chapitre 4** présente une partie novatrice pour notre projet, la validation du nez électronique en extérieur. Nous avons étudié l'odeur que dégage une ferme expérimentale de canards. Nous avons dans un premier temps pris connaissance des études menées au préalable, et mis en place un protocole de mesures. A partir des mesures brutes obtenues sur le site, nous avons étudié plusieurs façons de filtrer ce signal, afin de réduire le bruit pour visualiser correctement les informations. Ceci nous a permis de choisir un niveau d'odeur comme paramètre représentatif. Les variations du niveau d'odeur perçues par le nez électronique ont été alors mises en analogie avec les études menées par les exploitants.

Le **chapitre 5** se différencie des autres car il traite de l'élaboration de capteurs polymères. Comme les capteurs à oxydes métalliques utilisés dans le nez électronique sont fortement dépendants de la température de fonctionnement, nous cherchons à les remplacer par des capteurs pouvant travailler à température ambiante. La partie conception a été réalisée par l'Université de Valladolid (Espagne), et nous avons étudié le comportement de ces capteurs face à nos trois gaz cibles H_2S, SO_2 et NO_2. Puis nous avons étudié la reproductibilité des mesures au cours du temps pour un seul gaz, H_2S.

Le **chapitre 6** est dédié à l'analyse des données pour nos trois travaux. Pour la caractérisation du nez électronique en laboratoire, nous avons, tout d'abord, organisé notre base de données, et sélectionné des groupes d'affectation. Grâce à l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD), nous testons la pertinence du choix de nos paramètres caractéristiques. La discrimination se fait d'abord par groupe (seul, binaire, ternaire), puis à l'intérieur d'un groupe sur les concentrations gazeuses. Pour les deux autres sujets d'étude, nous avons d'abord utilisé l'Analyse en Composantes Principales (ACP), qui permet d'identifier des groupements. Nous avons ensuite utilisé l'AFD afin de confirmer nos hypothèses.

En conclusion, nous avons participé à la conception et la validation d'un nez électronique, mais aussi au développement d'un autre type de capteurs, les capteurs polymères. La caractérisation en laboratoire des capteurs à oxydes métalliques (partie sensible du nez électronique), montre que les capteurs sont capables de distinguer plusieurs atmosphères gazeuses, de les séparer les unes des autres et de les quantifier. L'expérimentation sur site a permis de valider notre projet car le nez électronique a su détecter une odeur dont le niveau varie en corrélation avec les paramètres influents (activité des canards, leur âge, les conditions climatiques). Enfin, les capteurs polymères étudiés entre 2005 et 2006 montrent qu'ils sont capables de distinguer trois concentrations de H_2S (1, 2, 4 ppm) avec une bonne reproductibilité. Ils peuvent aussi détecter SO_2 et NO_2 avec des sensibilités différentes.

CHAPITRE I :
LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE

I LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE

I.1 Introduction

La pollution atmosphérique peut aussi être une pollution olfactive. En effet, certains gaz polluants dégagent une forte odeur, même en faible concentration (exemple : le sulfure d'hydrogène, H_2S, avec une odeur caractéristique d'œuf pourri). La pollution olfactive constitue une partie de la pollution et représente le deuxième motif de plainte après le bruit.

Mais la notion d'odeur est difficile à définir, car subjective. C'est pourquoi nous parlons de niveau d'odeur et nous mesurons une concentration de molécules gazeuses odorantes dans l'air.

La pollution atmosphérique est due en partie à quatre gaz SO_2, H_2S, NH_3 et NO_x qui sont produits par des procédés naturels mais dont la concentration dans l'air augmente dangereusement à cause de l'activité humaine, des industries, du traitement des déchets, de l'agriculture et des élevages intensifs. La pollution olfactive n'est pas seulement gênante mais toxique à forte concentration, aussi bien pour l'Homme que pour l'Environnement. C'est pourquoi des lois ont été mises en place afin de détecter cette pollution le plus tôt possible, de façon continue, afin d'en limiter les effets.

I.2 La pollution atmosphérique

I.2.1 Le dioxyde de soufre (SO_2)

SO_2 provient de la combustion de combustibles fossiles soufrés tels que le charbon, le fuel ou le gazole. Cette combustion se fait par l'oxygène de l'air O_2 qui oxyde les impuretés soufrées contenues dans les combustibles en dioxyde de soufre SO_2. La pollution due à SO_2 est caractéristique des agglomérations urbaines et industrialisées [1].

La nature émet des produits soufrés avec les volcans, mais la plus grande partie est due à des procédés industriels qui transforment l'énergie tels que : centrales thermiques, industries de pâte à papier, de raffinage du pétrole, production d'électricité….

Depuis une vingtaine d'années, les émissions de dioxyde de soufre sont en baisse (figure I-1).

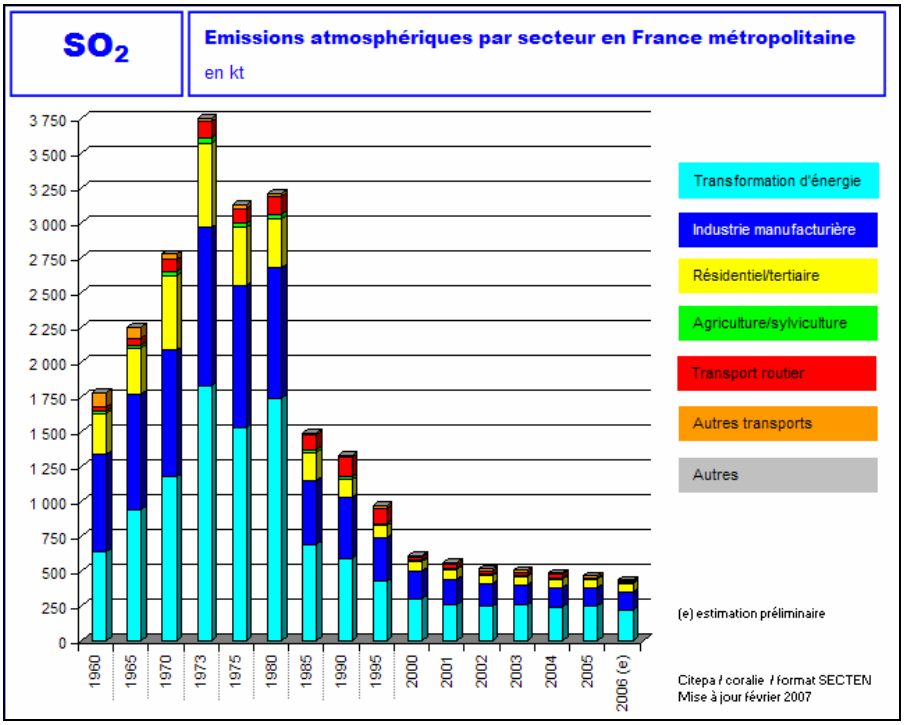


Figure I-1 : Evolution du taux de SO_2 de 1960 à 2006

Comme le montre la figure ci-dessus, entre 1980 et 2006 'données publiées à ce jour), les émissions de SO_2 ont baissé de 86% (-2743 kt), alors qu'entre 1990 et 2005, cette baisse est moins marquée (-868 kt soit -65%). De plus, tous les secteurs ont vu leurs émissions diminuer.

L'année 2005 représente, avec 465 kt de SO_2, le minimum jamais atteint depuis 45 ans et une amélioration de près de 5% par rapport à 2004.

Cette forte baisse s'explique par :

- la baisse des consommations d'énergie fossile du fait de l'application du programme électronucléaire,

- les actions mises en place visant à économiser l'énergie,

- les dispositions réglementaires environnementales mises en œuvre,

- les récents progrès réalisés par les exploitants industriels en faveur de l'usage de combustibles moins soufrés et l'amélioration du rendement énergétique des installations.

I.2.2 Le dioxyde d'azote (NO_2)

Le dioxyde d'azote NO_2, qui fait partie de la famille des oxydes d'azote (NO_x), provient, comme SO_2, essentiellement de la combustion des combustibles fossiles et de quelques procédés industriels [1].

Le monoxyde d'azote, NO, est un composé instable, qui, à température ambiante, se combine à l'oxygène pour former NO_2 qui lui est stable. Le monoxyde d'azote est donc présent en faible quantité dans l'air et la toxicité des oxydes d'azote est essentiellement due au NO_2.

La plus grande partie de la pollution atmosphérique due à NO_x est la pollution automobile, responsable de près de 45% des émissions de NO_x (figure I-2). Mais, dans les campagnes, certains élevages comme les porcheries peuvent être de gros producteurs de NO_x. Enfin, le procédé naturel le plus important responsable de la formation d'oxyde d'azote est le phénomène de "pluies acides".

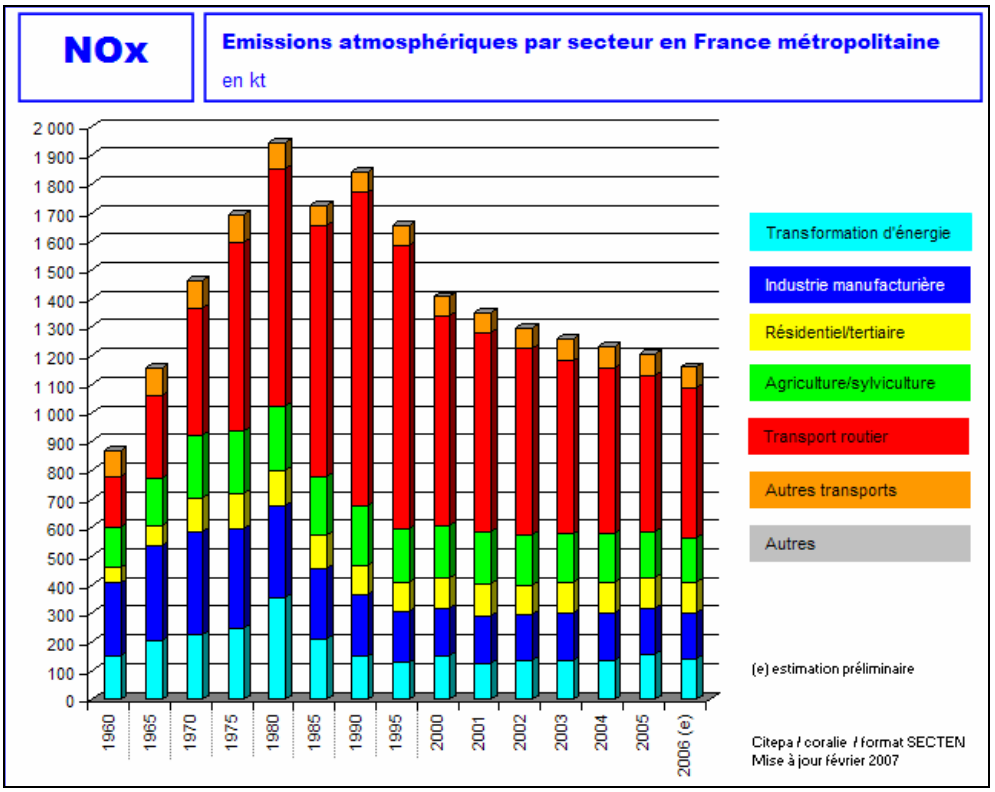


Figure I-2 : Evolution du taux de NO_2 de 1960 à 2006

Depuis 1960, les émissions de NO_x sont en forte augmentation pour atteindre leur niveau maximal (1942 kt) en 1980. Le principal acteur de cette augmentation est le secteur de la production d'électricité à cause de la hausse de la demande en électricité.

Par contre, depuis les années 80, une baisse est observée faisant suite à la mise en place du programme électronucléaire.

I.2.3 Le sulfure d'hydrogène (H_2S)

Le sulfure d'hydrogène, H_2S, provient naturellement de la décomposition de matières organiques mais aussi d'activités industrielles telles que raffinerie de pétrole, industrie du papier, traitement des déchets mais aussi élevage intensif et agriculture [1]

C'est un gaz incolore et inflammable plus lourd que l'air, on le retrouve donc plus particulièrement près du niveau du sol [2].

I.2.4 L'ammoniac (NH_3)

L'ammoniac provient essentiellement des activités agricoles (engrais et déjections animales) et on observe aussi une faible contribution de l'industrie manufacturière et des transports routiers. On le retrouve aussi dans la fumée de cigarette et dans certains produits domestiques [3-4-5]

Il se combine dans l'atmosphère avec les sulfates et les nitrates pour former des particules fines secondaires. NH_3 peut aussi jouer un rôle dans la nitrification et l'eutrophisation (apport trop grand de nutriments causant un déséquilibre) des écosystèmes aquatiques.

I.3 Les conséquences

I.3.1 Les conséquences sur la santé

Comme on l'a vu précédemment, la pollution atmosphérique entraîne de nombreuses conséquences sur la santé humaine.

Les polluants agissent à différents niveaux du corps humain : celui de la peau, des muqueuses, des alvéoles pulmonaires et des organes. Leurs effets peuvent se répertorier selon diverses échelles : effets immédiats, effets à brève échéance ou effets à long terme.

Les limites de concentration dans l'air ambiant de certains polluants (SO_2, NO_2, O_3) imposées par des directives Européennes tiennent compte de ces effets.

En règle générale, plus les particules sont fines, plus elles pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire, et plus leur temps de séjour y est important. Elles ont une double action liée à la taille des particules et à la nature des polluants qu'elles transportent. Elles irritent le système respiratoire humain et peuvent contribuer au déclenchement de maladies respiratoires aiguës.

► **SO_2** est un gaz irritant qui agit en synergie avec d'autres substances, notamment les particules en suspension. C'est un gaz incolore, d'odeur piquante qui provoque des irritations oculaires, cutanées et respiratoires. Il entraîne une inflammation des bronches avec un spasme qui provoque une altération de la fonction respiratoire. L'exposition prolongée augmente l'incidence des pharyngites et bronchites chroniques. De nombreuses études épidémiologiques ont démontré que l'exposition au dioxyde de soufre à des concentrations d'environ 0.35 ppm peut engendrer ou exacerber des affections respiratoires (toux chronique, dyspnée, augmentation des infections) et entraîner une augmentation du taux de mortalité par maladie respiratoire ou cardio-vasculaire. Les personnes asthmatiques sont très sensibles à ce gaz [6].

► **NO_2** est un gaz toxique (40 fois plus que CO), il pénètre profondément dans les poumons. Ce gaz, peu soluble, s'infiltre jusque dans les alvéoles pulmonaires. L'OMS recommande de ne pas dépasser 150 µg/m³ soit environ 0,1 ppm pour 24 heures d'exposition. Il faut prendre en compte que les pics de concentrations sont plus nocifs qu'une seule dose sur une longue période [1].

► **H_2S** est facilement reconnaissable par son odeur d'œufs pourris, mais celle-ci disparaît avant d'atteindre son seuil de toxicité. Pour des concentrations ne dépassant pas 50 ppm l'odeur est forte et les effets ne sont pas mortels, mais peuvent engendrer des gênes considérables : maux de tête, nausées, irritation de la gorge et des yeux, bronchites et pneumonies, pour les expositions les plus longues. A partir de 100 ppm les effets s'accélèrent et peuvent être mortels [2].

Son seuil de détection est de l'ordre de 0,01 ppm. A partir de 3 ppm, il dégage une forte odeur d'œufs pourris. A des concentrations plus élevées (à partir de 50 ppm), il peut causer des troubles respiratoires et des irritations voire devenir mortel à de très fortes concentrations

► Le seuil de perception olfactive de **NH_3** varie de 0,5 à 5 ppm selon la perception moyenne des odeurs par chaque individu. Ce gaz a une action irritante sur les muqueuses oculaires (larmoiement, cataracte, glaucome), sur la trachée et les bronches (toux, dyspnée, détresse respiratoire, oedème pulmonaire lésionnel). La perte de la muqueuse brûlée peut entraîner une surinfection bactérienne. A terme, des séquelles respiratoires (fibrose pulmonaire) et oculaires (opacité cornéennes, cécité) sont possibles.

C'est un gaz incolore caractérisé par son odeur âcre et piquante. NH_3 est toxique lorsqu'il est inhalé en grandes quantités, et en petites quantités il irrite les yeux, le nez et la gorge.

La pollution n'a pas que des effets néfastes sur la santé humaine, mais aussi sur tout notre écosystème. Les principales conséquences de cette pollution sur la nature sont les pluies acides, l'effet de serre et l'amincissement de la couche d'ozone.

I.3.2 Les conséquences écologiques

I.3.2.1 Les pluies acides

La pollution acide (ou pluies acides) est liée aux polluants acides (SO_2, NO_x, NH_3, HCl, HF) émis par les activités humaines qui retombent en partie à proximité des sources, mais aussi à des centaines, voire des milliers de kilomètres de leurs sources émettrices.

Si l'atmosphère est humide les polluants SO_2 et NO_2 se transforment en acide sulfurique (H_2SO_4) et en acide nitrique (HNO_3). Le pH d'une pluie acide est inférieur à 5,6.

Les conséquences directes de ce phénomène sont l'acidification des lacs qui empêche le développement normal des espèces et des végétaux qu'ils abritent, l'acidification des sols qui empoisonne les arbres, les affaiblit, et peut les tuer dans les cas graves.

La base de la chaîne alimentaire est également touchée, ainsi que tous les animaux qui en dépendent. Les oiseaux et mammifères aquatiques sont en particulier affectés.

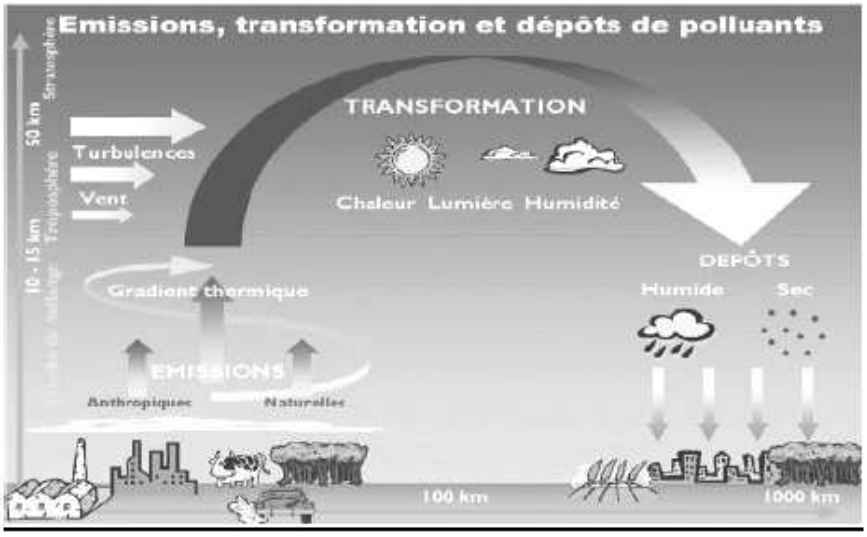


Figure I-3 : Présentation schématique de formation des pluie acides

I.3.2.2 L'effet de serre

L'effet de serre est d'abord un phénomène naturel utile à la vie sur terre : une partie du rayonnement solaire est retenue par une enveloppe de gaz naturellement présents dans l'atmosphère. Grâce à ces gaz à "effet de serre", les basses couches de l'atmosphère se réchauffent et atteignent les températures propices à la vie d'environ +15° C. Sans l'effet de serre, la température terrestre moyenne serait de – 18°C. C'est son dérèglement, causé par l'homme, qui pose aujourd'hui problème.



Figure I-4 : L'effet de serre et les conditions d vie

Depuis l'ère industrielle, il y a un tel accroissement des concentrations de gaz à effet de serre, que ce phénomène s'intensifie de manière néfaste pour la planète.

Du fait de l'accumulation de gaz à effet de serre « non naturels », le « toit gazeux », initialement protecteur, devient de plus en plus dense et il retient dans l'atmosphère une part trop importante du rayonnement infrarouge solaire. C'est ce qui provoque le réchauffement climatique [19-20].

I.3.2.3 L'amincissement de la couche d'ozone

Il existe un bon et un mauvais ozone. Le bon est celui situé dans la stratosphère parce qu'il nous protège des rayons UV du soleil. Le mauvais est à la surface de la Terre et provient, par exemple, de polluants d'échappement des véhicules.

Malheureusement, l'ozone de surface augmente tandis que l'ozone stratosphérique diminue. Il est impossible de faire monter l'ozone de surface pour contribuer à la couche d'ozone stratosphérique. La meilleure solution est de continuer à diminuer toutes les sources de pollution qui affectent notre atmosphère.

Les polluants qui endommagent la couche d'ozone sont les chlorofluorocarbures (CFC) et d'autres produits chimiques qui servent d'agents réfrigérants, de solvants industriels, de liquides nettoyants et d'agents entrant dans la fabrication des produits en mousse. A la fin des années soixante, on s'en servait couramment dans les bombes aérosols. En 1980, le Canada et d'autres pays ont interdit l'utilisation des CFC dans les bombes aérosols.

Alors que les CFC n'endommagent pas l'environnement à proximité du sol, ils s'élèvent tranquillement dans le ciel jusqu'à la couche d'ozone où la lumière ultraviolette les décompose en atomes de chlore. C'est ainsi que les atomes de chlore dévorent l'ozone [7-8].

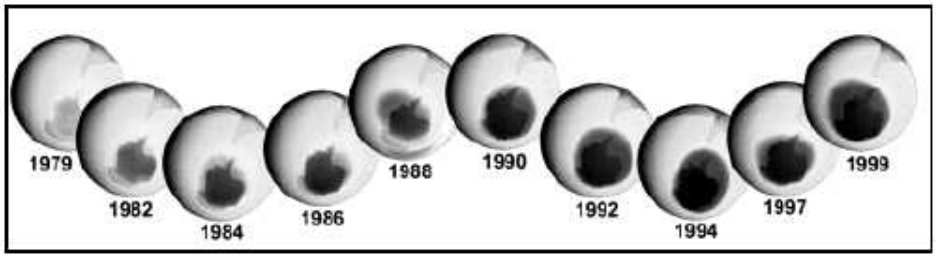


Figure I-5 : Evolution du trou de la couche d'ozone de 1979 à 1999

On parle de "trou" dans la couche d'ozone lorsque la valeur de la colonne intégrée en ozone est inférieure à 220 unités Dobson (la valeur normale étant 300 unités Dobson environ). Les unités Dobson expriment la totalité de l'ozone dans une colonne qui part du sol et traverse toute l'atmosphère.

I.3.3 Les conséquences économiques

Les dommages qu'entraîne la pollution sur notre santé et sur notre écosystème ont aussi des conséquences économiques. Celles-ci se retrouvent à différents niveaux. En effet, les gens sont de plus en plus malades à cause de l'air qu'ils respirent, ainsi le nombre de consultations et de traitements médicaux augmente, et tout ceci a un coût.

De plus, la pollution attaque aussi les matériaux des bâtiments, installations industrielles et monuments. Il faut les nettoyer régulièrement, les traiter contre la corrosion. Le coût de ces opérations est de l'ordre de centaines de millions d'Euros par an.

Enfin, comme cette pollution ne cesse d'augmenter, il faut réduire sa production à la source, c'est ainsi que nous avons choisi 'élaborer un nez électronique portable et autonome pouvant s'adapter à de multiples situations.

I.4 Législation Européenne et Conventions

Le droit sur l'environnement provient de législations d'origines et d'époques différentes. Il est en constante évolution. Aussi, la législation française a décidé, en 1992, de simplifier son accès et de se mettre en accord avec le "Code de l'Environnement" européen [9-10].

I.4.1 Les conventions internationales

La France a signé divers accords internationaux imposant une réduction des émissions de polluants atmosphériques.

I.4.1.1 La convention de Genève : Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance

Dans les années 70 et 80, le phénomène de "pluies acides" constitua un souci environnemental majeur en raison de ses répercussions sur les écosystèmes aquatiques et forestiers, notamment en Europe et en Amérique du Nord. Les mesures initiées pour lutter contre cette pollution vont alors fortement marquer le paysage réglementaire. Les pluies acides seront notamment à l'origine de la Convention de Genève de 1979 sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance. Cette convention est le premier traité multilatéral dans le domaine de la prévention de la pollution atmosphérique prenant en compte la pollution au-delà des frontières de chaque pays signataire.

Dès son origine, la Convention de Genève s'est attachée à promouvoir des liens étroits entre le développement de travaux scientifiques sur les effets des polluants de l'air et l'élaboration de politiques de prévention. Ainsi, les modes d'action et les impacts réels des pluies acides sur l'environnement étant à l'époque relativement mal connus, l'objectif était, en complément des mesures d'urgence mises en place, de contribuer au développement des connaissances nécessaires à l'élaboration d'autres mesures appropriées. Depuis sa signature, plusieurs protocoles ont été adoptés et les engagements pris par la France dans le cadre de ces protocoles vont souvent au-delà des obligations de base imposées.

Protocole CEE/ONU	Engagements pris par la France
Premier protocole soufre (Helsinki, 1985)	Réduction minimale des rejets de 30 % de 1980 à 1993. La France s'est s'engagée à réduire ses rejets de 60 %.
Protocole NOx (Sofia 1988)	Gel des rejets en 1994 au niveau des émissions 1987. La France s'est engagée à une baisse de 30 % des rejets entre 1980 et 1998.
COV (Genève 1991)	Réduction des émissions de 30 % entre 1988 et 1999.
Second protocole soufre (Oslo 1994)	Réduction supplémentaire des émissions (868 kt en 2000, 770 kt en 2005 et 737 kt en 2010).
Protocole Polluants Organiques Persistants et Métaux lourds (Aarhus 1998)	Limitation des émissions de Pb, Cd, Hg à un niveau inférieur à 1990. Réduction ou suppression des rejets de 16 substances organiques (dont les dioxines/furanes et 11 pesticides).
Protocole sur les différents effets de la pollution : eutrophisation, acidification, ozone troposphérique (Göteborg 1999)	Réduction des rejets d'ici 2010 (par référence à 1990) de 68 % pour le SO2, 54 % pour les NOx, 63 % pour les COV, 3 % pour le NH3.

Tableau I-1 : Engagements pris par la France sur les différents traités

I.4.1.2 Convention de Vienne : Convention sur les substances appauvrissant l'ozone stratosphérique et Protocole de Montréal

La convention de Vienne pour la protection de la couche d'ozone a été signée et ratifiée en 1985 sous l'égide du PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) faisant suite au constat dans les années 1970-80 de l'appauvrissement de la "couche" d'ozone stratosphérique, qui protège la surface de la terre du rayonnement ultra-violet B, et à la mise en évidence progressive du rôle des émissions des chlorofluorocarbures (CFC), des hydrofluorocarbures (HCFC) et des halons dans cet appauvrissement. Cette convention peu contraignante a été complétée et renforcée par le Protocole de Montréal en 1987 et par ses amendements successifs dont l'objectif final est l'élimination des substances appauvrissant la couche d'ozone. Le protocole prévoit essentiellement des réductions programmées de la production des substances visées et de leur mise sur le marché, jusqu'à leur élimination complète. Ces mesures sont modulées selon l'état de développement des pays signataires.

La Convention adoptée à Rio en juin 1992, dans le cadre du Sommet de la Terre, a été la première entente internationale à reconnaître à la fois les problèmes environnementaux causés par les émissions de gaz à effet de serre et le besoin de solutions à l'échelle mondiale.

Une série de protocoles a été signée dans le cadre de cette convention. Celui signé à Kyoto, le 10 décembre 1997, est le plus emblématique car il fixe les premiers objectifs quantitatifs de réduction d'émission de gaz à effet de serre à l'horizon 2008-2012. Cette réduction est de 8 % pour l'Union Européenne par rapport à l'année 1990. La France s'est engagée à une stabilisation de ses émissions.

I.4.2 Directives Communautaires

Dans le but d'abaisser encore les émissions et d'améliorer globalement la qualité de l'air en Europe, l'Union Européenne a pris des mesures et mis en chantier des directives dans divers domaines :

-les plafonds nationaux d'émissions pour certains polluants à l'origine des phénomènes d'acidification, d'eutrophisation et de pollution photochimique (cf. la directive européenne NEC),

- les émissions des sources fixes (grandes installations de combustion, incinérateurs de déchets municipaux, dispositifs de transport et de stockage des produits pétroliers…),

- les émissions de sources mobiles (voitures particulières, poids lourds, deux-roues…),

- la qualité des carburants (contenu en soufre, benzène, plomb…),
- les normes de qualité de l'air.

Les principales directives au niveau de la prévention et de la réduction des émissions atmosphériques et de la surveillance de la qualité de l'air sont présentées brièvement dans la suite de ce chapitre.

I.4.2.1 Directive IPPC : Integrated Pollution Prevention and Control

Cette directive concerne la prévention et le contrôle de la pollution, elle a été promulguée en 1996.

En application de cette directive, les limites d'émissions devront être fixées dans les autorisations d'exploiter, sur les bases des performances des Meilleures Techniques Disponibles. La date principale d'entrée en vigueur est le 30 octobre 1996.

En application de la directive IPPC (art.15) et en date du 17 juillet 2000, la commission a pris une décision concernant la création d'un registre européen des émissions de polluants (EPER). Mis en place en 2002, il a pour objectif de répertorier une cinquantaine de produits considérés comme polluants pour l'atmosphère ou les eaux [11].

I.4.2.2 Directive relative à l'incinération et la co-incinération de déchets

Cette directive, relative à l'incinération et la co-incinération de déchets, promulguée en décembre 2000, a été transcrite par les deux arrêtés du 20 septembre 2002. Les dates principales d'entrée en vigueur retenues par le gouvernement français sont le 1er février 2002 pour les installations nouvelles et le 28 décembre 2005 pour les installations existantes. Outre les polluants "classiques" (poussières, métaux, HCl, HF, SO_2, COV, CO…), ce texte vise plus particulièrement les NOx et les dioxines / furannes.

I.4.2.3 Directive relative à la limitation des émissions de certains polluants dans l'atmosphère en provenance des grandes installations de combustion.

Cette directive, relative à la limitation des émissions de certains polluants dans l'atmosphère en provenance des grandes installations de combustion, promulguée en 2001 en remplacement d'une directive antérieure de 1988 prévoit des valeurs limites (mg/Nm3) pour les émissions de SO2, de NOx et de poussières à partir du 1er janvier 2008 (sauf cas particuliers). Elle concerne les grandes installations de combustion dont la puissance thermique nominale est égale ou supérieure à 50 MW.

I.4.2.4 Directive relative à des plafonds nationaux d'émissions (National Emissions Ceilings - NEC)

Cette directive, relative à des plafonds nationaux d'émissions (National Emissions Ceilings - NEC) a été promulguée en 2001. Elle vise à limiter les émissions des polluants acidifiants, eutrophisants et précurseurs de l'ozone troposphérique et fixe des plafonds nationaux d'émissions pour 4 polluants atmosphériques : NO_x, SO_2, COV et NH_3. Les Etats membres doivent respecter ces plafonds à partir de 2010 et doivent élaborer, avant le 1er octobre 2002, des programmes de réduction progressive des émissions [12].

I.5 Les systèmes de détection de pollution atmosphérique

D'après les directives communautaires énoncées précédemment la réduction du niveau d'émission de la pollution atmosphérique et ainsi des odeurs peut s'effectuer de deux façons :

- une action à la source en amont de l'émission de l'effluent gazeux provoquant les nuisances olfactives à l'extérieur du site (empêcher l'apparition d'une mauvaise odeur).

- un traitement en aval pour « gérer » les mauvaises odeurs. Ces traitements sont souvent complexes et onéreux, voire impossibles à mettre en oeuvre. Une autre catégorie de techniques ne vise pas à la réduction des émissions odorantes mais uniquement la réduction de la nuisance : il s'agit de l'utilisation de produits neutralisants.

Il est nécessaire de mettre en place des systèmes de détection du niveau de pollution en amont afin d'alerter en aval si cette pollution devient toxique.

I.5.1 Dispositifs physiques

La chromatographie en phase gazeuse est, comme toutes les techniques de chromatographie, une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de natures très diverses.

Le mélange à analyser est injecté à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

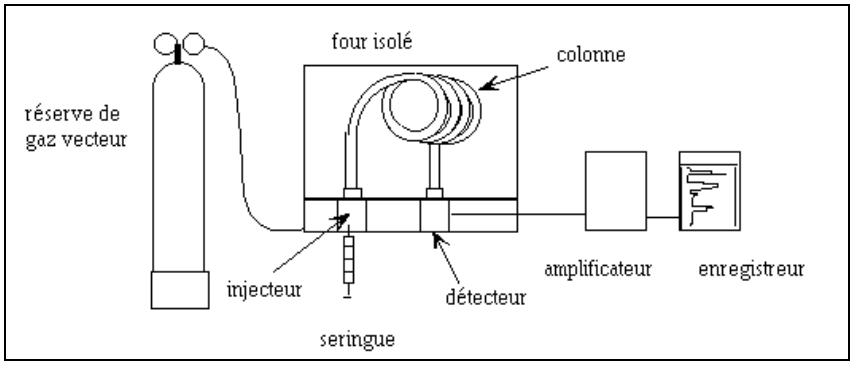


Figure I-6 : Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse

L'échantillon à analyser est d'abord introduit en tête de la *colonne* par l'intermédiaire d'une *seringue* qui va traverser une pastille en caoutchouc (septum), pour se retrouver dans une petite chambre en amont de la colonne appelée *injecteur*. L'injecteur est traversé par le gaz vecteur et porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon.

Ensuite, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le gaz vecteur à travers la colonne et se détacher les uns des autres (en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire), pour rencontrer le détecteur.

Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne. La grandeur expérimentale brute est appelée **temps de rétention**. C'est le temps écoulé entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum au détecteur. Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne (élution), il faut déterminer la bonne température du four. En général, la température doit être supérieure à la température d'ébullition des composés. On peut travailler en isotherme, c'est-à-dire avec une température fixe durant toute l'analyse ou avec un programme de température variable.

Le détecteur envoie un signal électronique vers un enregistreur (sorte d'imprimante) qui dessinera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité (courbe de type Gaussienne). L'ensemble des pics est appelé chromatogramme [13].

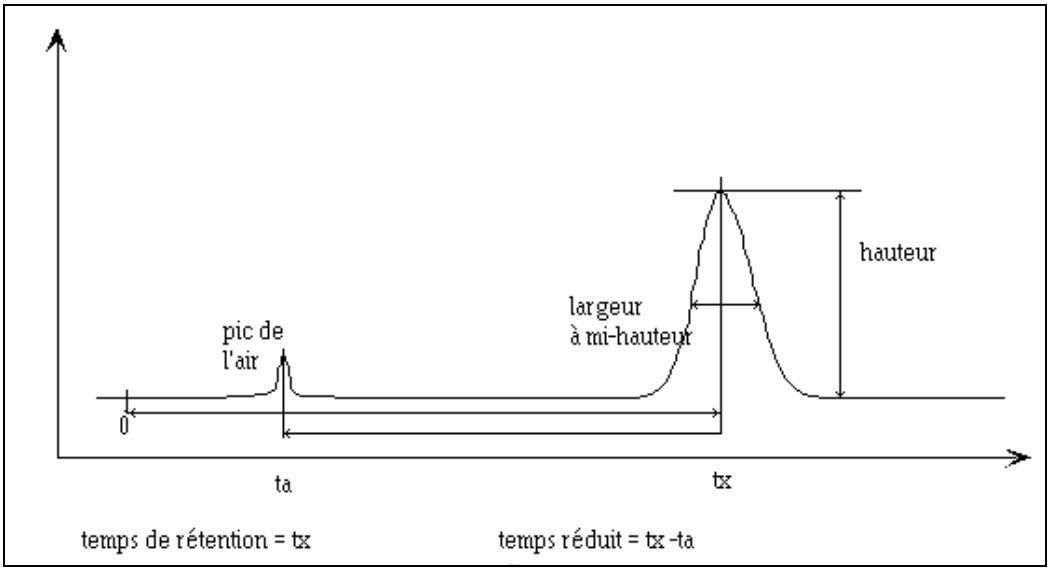


Figure I-7 : Exemple de chromatogramme

Généralement cette courbe est une courbe de type gaussien (pic). Le premier pic est le pic de l'air, inévitablement injecté avec le mélange inconnu. Il correspond au volume de gaz de la colonne car l'air n'est pas retenu par la phase stationnaire.

Le pic d'un composé quelconque se caractérise par:

- Le temps de rétention, tx, abscisse du sommet
- La largeur du pic à mi-hauteur, $\ell/2$
- La hauteur, h
- L'aire, A. On l'assimile souvent à un triangle $S = h \times \ell/2$

Le temps de rétention réduit est égal à la différence d'abscisses entre le composé et l'air, il est directement lié au coefficient de partage du composé entre les phases mobile et stationnaire [21].

Couplée avec des systèmes analytiques puissants tels que l'infrarouge, la résonance magnétique nucléaire ou la spectrométrie de masse, la chromatographie en phase gazeuse permet une identification précise de chacun des constituants de l'effluent.

De nombreux développements au niveau des systèmes d'injection, des colonnes de séparation et des systèmes de détection, ont permis d'optimiser le pouvoir discriminant et la sensibilité de cette technique.

Cependant, malgré ces développements, le nez humain reste le système de détection et de discrimination le plus sensible. Des systèmes de couplage chromatographie-olfactométrie ont donc été conçus pour identifier les composés odorants présents dans l'effluent, avec des concentrations de l'ordre de la fraction de ppb (partie par milliard), domaine où certaines molécules sont encore nettement odorantes.

I.5.2 Olfactométrie ou jury de nez

Le terme "olfactométrie" désigne la mesure du niveau d'odeurs à l'aide d'un capteur humain, le nez. Par rapport à un instrument d'analyse, l'être humain fait une évaluation directe de l'odeur, en répondant à un certain nombre de questions telles que : le mélange est-il odorant ou non, si oui quelle est son intensité, quels peuvent être les composants de ce mélange.

Un "jury de nez" est constitué d'un nombre cohérent de personnes sélectionnées sur leurs capacités olfactives, ils doivent être représentatifs de la moyenne de la population, ni trop sensibles, ni insuffisamment.

L'intensité perçue d'un mélange odorant est fonction de sa concentration, par conséquent la mesure de la concentration requiert un olfactomètre à dilution. Le mélange odorant, après avoir été dilué par un gaz inodore, est présenté aux membres du jury. Chaque dilution est présentée, au minimum 6 fois, à chacun des membres du jury, avec un laps de temps de deux minutes entre chaque stimulation. En effet, si le nez humain s'habitue à l'odeur, sa sensibilité diminue voire disparaît.

On cherche alors, la dilution maximum pour laquelle l'odeur est détectable, c'est le seuil de perception du mélange odorant. On caractérisera alors l'intensité comme étant N fois le seuil de perception.

Pour définir la gêne supportée par la population il est possible d'utiliser une méthode d'enquête autour du site concerné. La mise en œuvre de ces méthodes reste encore complexe et onéreuse. Par ailleurs, des programmes de recherche à grande échelle n'ont pas permis de dégager de relations entre intensité et nuisance odorante.

Cette méthode est limitée car elle ne peut pas s'appliquer à la détection de gaz toxiques ou inodores [15-16-17].

I.5.3 Dispositifs chimiques

Un tube colorimétrique (figureI-8) contient des réactifs chimiques, de fine granulométrie, qui réagissent avec le gaz à analyser, pour produire une coloration franche et clairement délimitée.



Figure I-8 : Tube colorimétrique

Cette méthode est une méthode ponctuelle et ne peut donner qu'une indication sur le niveau de pollution à un instant donné. Pour obtenir une évolution dans le temps de la pollution il faudrait répéter l'opération plusieurs fois, ce qui deviendrait très onéreux. De plus, un tube est spécifique à une seule molécule polluante, alors que l'air à analyser peut contenir plusieurs sources de pollution car l'air ambiant contient des centaines de molécules [18].

I.5.4 Nez électronique

Comme aucune des méthodes décrites précédemment, ne permettent une analyse en continu de l'odeur, les travaux de recherches se sont dirigés vers la conception et le développement d'un Nez Electronique. Celui-ci est un système électronique, qui reproduit au mieux le système olfactif humain. Ce système se compose d'une matrice de capteurs (cellules odorantes) et d'un système intelligent (cerveau), qui utilise des méthodes de reconnaissance permettant l'identification de différentes odeurs. Tout comme le nez humain, le nez électronique doit apprendre à reconnaître les odeurs, c'est ce qu'on appelle la phase d'apprentissage ou de reconnaissance.

I.6 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons vu que la pollution atmosphérique provenait de nombreuses sources (naturelles ou industrielles) et que les conséquences sur la santé humaine et sur notre écosystème peuvent être dramatiques.

Il existe de nombreux systèmes de détection de la pollution atmosphérique, mais ils sont soit trop encombrants et trop onéreux (chromatographie en phase gazeuse), soit d'utilisation contraignante (prélèvement d'atmosphère), soit subjectifs (jury de nez).

C'est pour cela que nous nous sommes intéressés à la conception d'un système intelligent permettant de détecter la présence de polluants atmosphériques après apprentissage « dirigé »: le Nez Electronique s'adapte, à l'heure actuelle à diverses situations nécessitant un contrôle d'odeur (agro-alimentaire, médecine, environnement…). Nous allons le décrire dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II :

LE NEZ ELECTRONIQUE PORTABLE

II LE NEZ ELECTRONIQUE

II.1 Introduction

Comme on l'a vu précédemment, il existe déjà des méthodes permettant d'analyser la qualité de l'air, mais celles-ci présentent toutes des inconvénients, à savoir : une prise ponctuelle de mesure, des analyses basées sur l'odorat humain et des méthodes trop coûteuses. Le nez électronique est le moyen permettant de pallier aux lacunes de ces différentes méthodes de mesure de la pollution atmosphérique, car il effectue un relevé, en temps réel, de la qualité de l'air, il ne fait pas appel au jugement humain, et son coût est raisonnable [66].

C'est ainsi, que depuis plus de dix ans, « le Groupe Capteurs » dirigé par le Pr M.Lumbreras, développe son prototype de « nez électronique ». Dans un premier temps, il a choisi un type de capteur, à base d'oxydes métalliques semi conducteurs. La caractérisation et l'influence des paramètres atmosphériques sur ce type de capteurs, ont fait l'objet de trois thèses, celles de F.Sarry, C.Delpha et O.Helli [22-23-24,68]. A.Lfakir, P.Strobel et moi-même avons participé à la caractérisation de la matrice finale sous différentes atmosphères polluantes. Le travail a été partagé de la manière suivante ; A.Lfakir a réalisé l'ensemble de la caractérisation en laboratoire d'un ensemble de capteurs disposés dans un système fixe [32], P.Strobel s'est occupé essentiellement de la partie réalisation et automatisation du système et j'ai contribué à la caractérisation en laboratoire et sur site du prototype portable [33,69].

Le principe du nez électronique est basé sur celui du système olfactif humain. Ainsi, dans un premier temps, nous nous intéresserons au fonctionnement du nez humain, puis nous verrons comment on le copie électroniquement. Dans un deuxième temps, nous détaillerons notre prototype et nous verrons comment il est devenu portable. Enfin, nous présenterons la méthode d'analyse utilisée.

II.2 Du nez humain au nez électronique

Le principe d'un nez électronique est inspiré de celui du nez humain. Celui-ci conduit les effluves vers une zone qui s'appelle épithélium olfactif. L'information est ensuite amenée par le nerf olfactif au cerveau qui reconnaît l'odeur. Le nez électronique associe un ou plusieurs capteurs de gaz avec un élément intelligent, par exemple, un ordinateur qui utilise des méthodes de reconnaissance. Certaines méthodes dites supervisées déterminent des règles de décision, qui permettent l'identification d'échantillons gazeux inconnus, ce qui est le but du nez électronique.

II.2.1 Le système olfactif humain

Notre système olfactif est constitué de plusieurs millions de cellules réceptrices, les **neurones**. Lorsqu'une substance gazeuse contenant des molécules odorantes est inspirée par le nez, il se crée dans la cavité nasale (figure II-1) des turbulences qui permettent une répartition homogène de la substance inspirée sur l'**épithélium** (figure II-1). Une fois dans la zone olfactive, les molécules sont alors dissoutes par le **mucus**, puis captées par les **cils olfactifs**, qui sont les terminaisons nerveuses des neurones sensoriels primaires de l'épithélium olfactif et leur membrane est constituée de nombreuses **protéines** réceptrices différentes, capables de reconnaître toute une palette de substances odorantes (jusqu'à 10 000 effluves différentes, à des concentrations extrêmement faibles).

Après stimulation de ces quelques milliers de neurones primaires, des signaux relatifs aux molécules détectées sont transmis au **bulbe olfactif** du cerveau par l'intermédiaire de fibres nerveuses (**axones**) et de neurones secondaires. Le signal ainsi transmis est ensuite traité, ce qui permet alors au cerveau d'identifier correctement l'odeur, et éventuellement de la quantifier grâce à son apprentissage préalable.

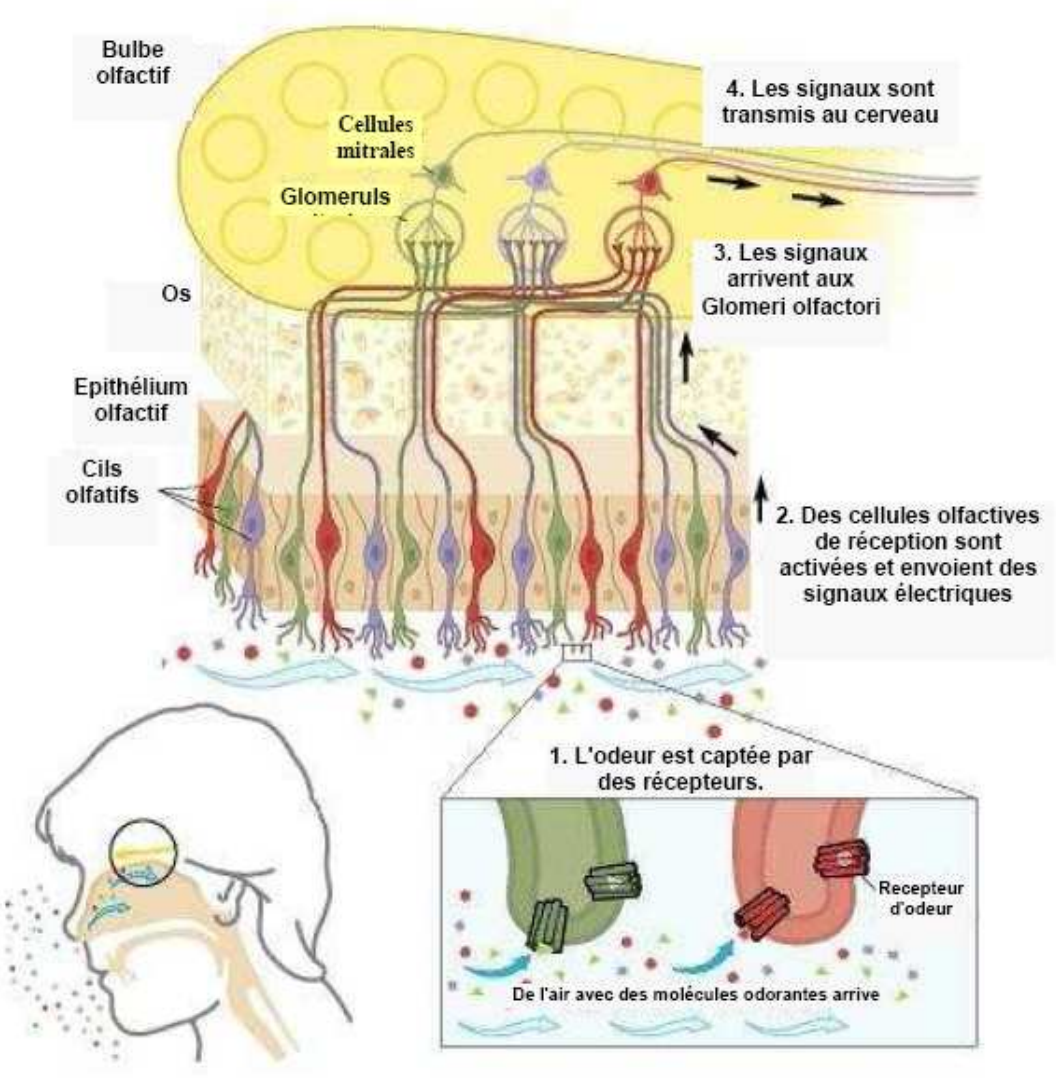


Figure II-1 : Composition du système olfactif humain

Au niveau du bulbe olfactif, le message porté par les millions d'axones, se regroupe en quelques milliers de points, appelés **glomérules** (terminaisons des neurones récepteurs) et rencontrent des neurones - relais (**les cellules mitrales**) qui sont beaucoup moins nombreuses, et leur communiquent leur excitation.

L'identification de l'odeur sera faite par les différences de structures des glomérules, qui est régi par une seule règle : seuls s'assemblent dans un glomérule les axones qui sont excités par les mêmes substances [25].

II.2.2 Le nez électronique

Avec le nez électronique, on cherche à reproduire le principe du sens olfactif humain. Par l'effet de respiration il se forme un courant d'air qui atteint l'épithélium olfactif (matrice de capteurs), les informations sont ensuite propagées par les nerfs olfactifs (système d'échantillonnage, câbles, circuits électroniques) jusqu'au cerveau (micro contrôleur) lequel reconnaît l'odeur. Notre nez électronique est basé sur ce même principe qui comporte trois parties fonctionnelles.

L'air entrant est aspiré et rencontre une combinaison de plusieurs capteurs de gaz. Malheureusement, ces capteurs ne sont pas aussi sélectifs que les cellules odorantes. Aussi, pour permettre au mieux la discrimination d'une substance gazeuse appartenant à un mélange, les capteurs doivent être montés en réseau afin de tirer profit de leur sensibilité croisée : plusieurs capteurs répondent à un même composé gazeux avec des réponses de formes différentes et des sensibilités différentes, c'est aussi un capteur qui répond différemment à plusieurs gaz.

Leurs réponses électriques, lorsqu'ils sont soumis à un mélange gazeux, sont saisies et transportées à une partie intelligente, un ordinateur, un microcontrôleur ou un système spécifique de traitement numérique.

Comme le nez humain, le nez électronique doit apprendre à reconnaître les odeurs. Il est donc soumis à plusieurs gaz seuls ou en mélange, à concentration et humidité variables. L'ensemble des réponses des capteurs constitue la phase d'apprentissage. Celle-ci permet d'extraire des cœfficients qui seront implantés sous forme d'algorithme dans la partie intelligente. Ces cœfficients jouent donc un rôle de mémoire qui contient les informations d'identification.

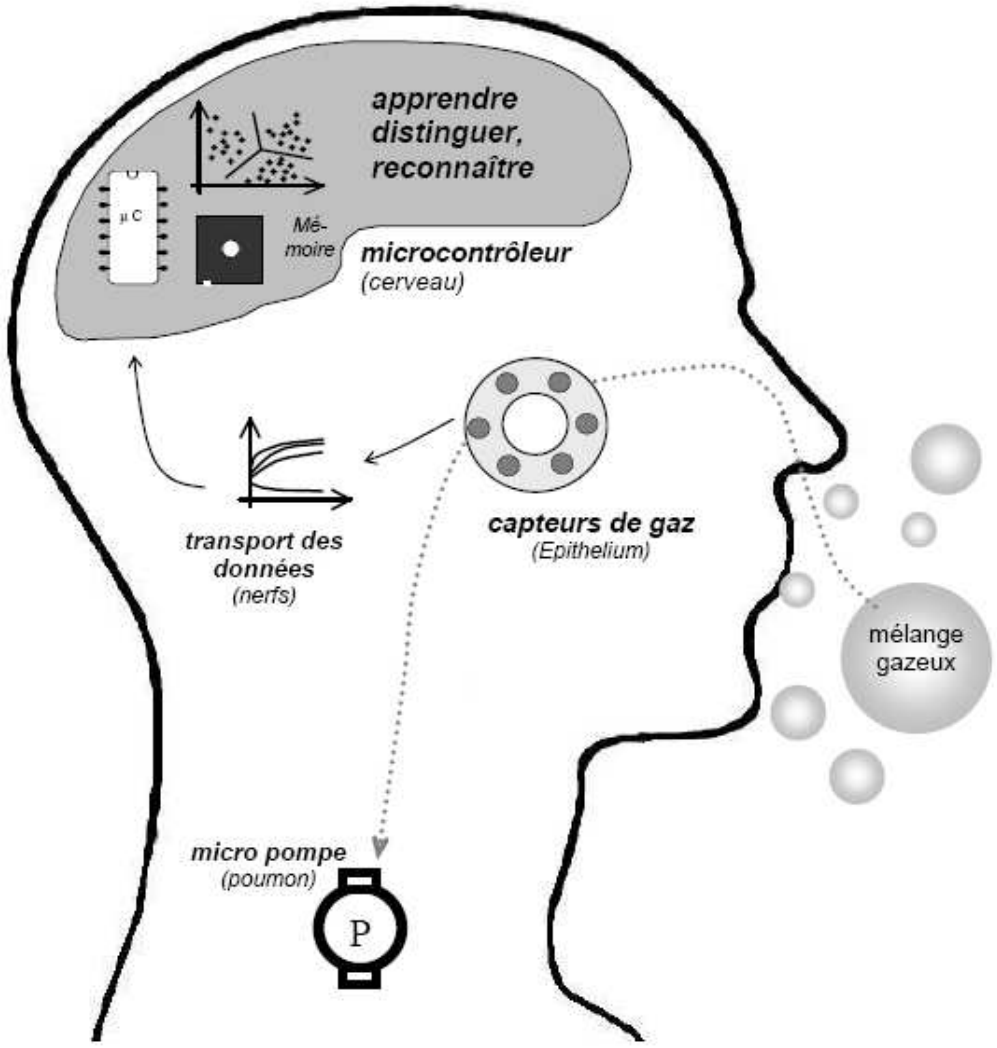


Figure II-2 : Analogie système olfactif humain-système électronique

La figure II-2 montre la comparaison entre le système humain et le système électronique. L'air "chatouille" les cellules olfactives de l'épithélium (réseau de capteurs de gaz), celles-ci donnent des signaux au cerveau (micro contrôleur) qui apprend ou reconnaît l'odeur [33].

II.2.3 Analogie nez humain - nez électronique

Voici un tableau qui permet de comparer les éléments constitutifs des deux systèmes olfactifs et ainsi de comprendre le rôle de chacun.

nez humain	nez électronique
récepteur	capteur
protéine	couche sensible
10.000.000 récepteurs	6-30 capteurs
Glomeri olfactori	cellule de mesure
cerveau	système de reconnaissance (ordinateur)
1ppt (part per trillion)	1ppm (part per million)
10.000 – 20.000 odeurs	< 50 odeurs

Tableau II-1 : Composants des systèmes olfactifs

Comme dans chaque système il y a des avantages et des inconvénients, ce deuxième tableau les répertorie.

	nez humain	nez électronique
avantages	- méthode rapide - souple et non-complexe - système sensible à une très large gamme de gaz - saturation	- grand contenu d'information - non influençable en état physique - possibilité d'enregistrement automatique - travail en continu
inconvénients	- estimation différente entre 2 personnes (subjectivité) - nécessité de gaz odorants - perturbation du sens olfactif par habitude ou des maladies	- système sensible à peu de gaz - apprentissage, caractérisation, choix d'une méthode d'analyse adéquate - consommation d'énergie

Tableau II-2 : Avantages et Inconvénients

II.3 Conception de notre prototype portable

Comme on l'a vu précédemment dans l'analogie nez humain – nez électronique, ce dernier se compose de plusieurs parties, qui ont chacune une fonction bien précise :

- partie sensible ou matrice de capteurs
- partie électronique permettant la prise de mesure
- partie micro-informatique permettant la commande et l'acquisition des données
- partie statistique permettant l'extraction de paramètres et le classement des données

De plus notre nez électronique doit répondre à un certain nombre de contraintes, avoir un faible coût et une taille réduite, être autonome, adaptable à différentes situations et facile d'utilisation.

II.3.1 Les éléments constitutifs du nez électronique

II.3.1.1 Les capteurs de gaz

Les capteurs de gaz constituent la partie sensible de notre système, ils doivent être choisis soigneusement afin d'obtenir une bonne sensibilité pour les gaz à détecter.

Il existe un grand nombre de capteurs de gaz comme les capteurs piézo-électriques, à variation de champ (MOSFET), ou à fibre optique, mais nous nous intéresserons uniquement à un seul type de capteur, celui à variation de conductivité, avec les capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs et les capteurs polymères.

CAPTEURS A OXYDES METALLIQUES

L'idée fondamentale est de faire varier la conductivité électrique d'un oxyde métallique semi-conducteur, déposé en couche mince, sur un substrat neutre (céramique), en présence d'une faible concentration de gaz oxydant ou réducteur.

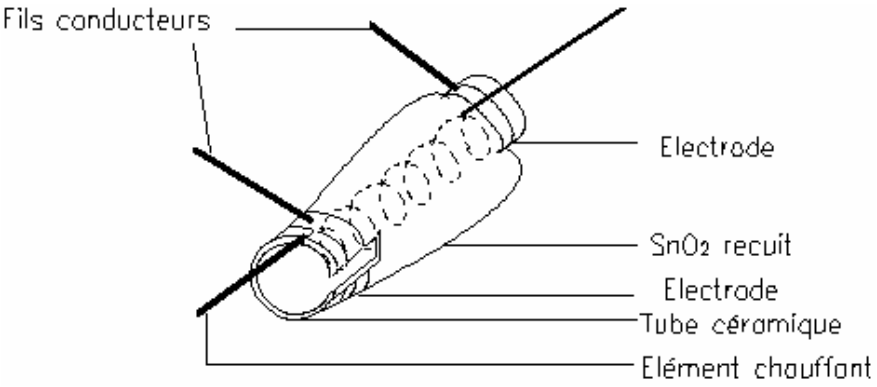


Figure II-3 : Schéma d'un capteur à oxydes métalliques

Les capteurs à oxydes métalliques se composent, principalement, d'une partie sensible (figure II-3) constituée d'un tube en céramique sur lequel est déposée la couche sensible d'oxyde métallique. La température est un facteur important dans le fonctionnement des capteurs à oxydes métalliques. C'est pourquoi il est nécessaire de rechercher systématiquement la température de fonctionnement du capteur correspondant au maximum de sensibilité de celui-ci. Pour cela, un élément chauffant est inséré dans le tube céramique afin d'atteindre sa température de fonctionnement qui, généralement, est de l'ordre de 350 °C à 450 °C [26, 47].

PRINCIPE

La résistance électrique (ou conductivité) d'un oxyde semi-conducteur dépend essentiellement de l'existence des lacunes d'oxygène dans son réseau et des gaz adsorbés à la surface de la couche. Une structure de défauts, qui consiste en des lacunes d'oxygène et des ions oxygène en interstice, agissant comme des espèces « donneurs », est toujours présente à température élevée, avec formation de donneurs additionnels près de la surface. La réaction de la surface d'un oxyde semi-conducteur avec un gaz [27] est accompagnée d'un changement dans la résistance électrique.

Il y a deux types de capteurs qui sont opérationnels: les capteurs de type n et les capteurs de type p.

Quand un oxygène est adsorbé à la surface du capteur, il capte des électrons pour former des ions (liaisons de surface). Si le courant est transporté par des électrons de la bande de conduction (capteur de type n), il y aura donc moins de charges libres et la résistance augmentera. Si le courant est transporté par les trous de la bande de valence (conduction de type p), plus de charges vont être créées par le mouvement des électrons vers les oxygènes adsorbés et la résistance diminuera.

De plus, nous avons affaire à des réactions d'adsorptions chimiques qui sont dépendantes de la température. En particulier, le nombre de vacances augmente avec la température jusqu'à une température de seuil, et, d'autre part, ces vacances migrent vers la surface de l'oxyde quand la température augmente [28], favorisant les réactions d'adsorption en surface.

Le tableau suivant résume les types de capteurs avec leurs classifications opérationnelles sous gaz [29].

	Sous gaz oxydant	Sous gaz réducteur
Type n	la résistance augmente	la résistance diminue
Type p	la résistance diminue	la résistance augmente

SCHEMA DE MONTAGE

Les capteurs fonctionnent sur le principe de la variation de conductance de la partie sensible. Pour mesurer les variations dues à la présence d'un gaz, les capteurs sont placés dans un circuit demi-pont (figure II-4).

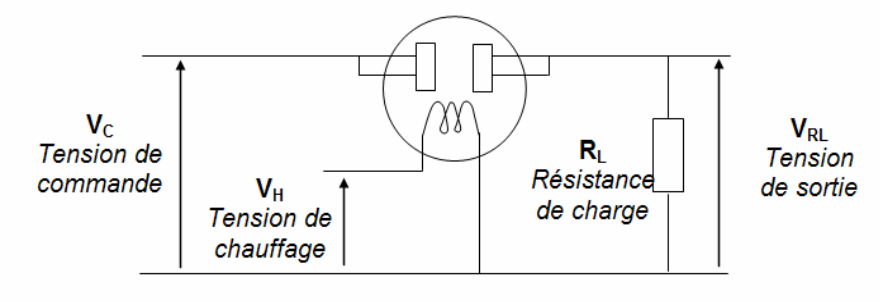


Figure II-4 : Schéma du montage

A partir de ce montage, nous mesurons les variations de conductance G_S, qui se traduisent par une variation de la tension V_{RL} aux bornes de la résistance de charge R_L. La relation suivante, nous permet de retrouver la valeur de la conductance :

$$G_s = \frac{1}{R_L} \times \frac{V_{RL}}{V_C - V_{RL}}$$ **Formule II-1**

CAPTEURS POLYMERES

Comme les capteurs à oxyde métalliques, ceux sont des capteurs à variation de conductivité. Ils sont constitués des mêmes éléments, un substrat de verre sur lequel sont déposées deux couches sensibles, une en « oxyde d'étain et d'Indium » (ITO) qui sert d'électrode et l'autre le polymère qui sera la couche sensible. Comme précédemment, il existe plusieurs familles de polymères, les polypyrrols, les thiophènes et les indoles [30,78].

Par contre, ils ne nécessitent pas de système de chauffage, ils fonctionnent très bien à température ambiante, mais sont très sensibles aux variations climatiques (température et humidité). Enfin, le phénomène d'adsorption n'est pas comparable à celui des semi-conducteurs, il n'y a pas ici de distinction entre gaz oxydant ou réducteur.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de capteurs à base de thiophène, nous verrons ainsi en détail le fonctionnement de ce type de capteur.

II.3.1.2 Choix des capteurs

Les capteurs les plus couramment utilisés dans les nez électroniques sont les capteurs à oxydes métalliques [61], les capteurs à quartz piézoélectriques et les capteurs polymères.

Nous avons choisi les capteurs à oxydes métalliques, car ils ont l'avantage d'être stables et très sensibles. Ils sont commercialement disponibles pour une large gamme de gaz, à un prix relativement faible. Cela correspond bien à nos critères d'adaptabilité aisée et de coût réduit.

La matrice de capteurs est composée de six capteurs de gaz de type Taguchi Gas Sensor (TGS.) de type 8xx et 2xxx sensibles à différents gaz cibles, auxquels nous avons ajouté un capteur de température et un capteur d'humidité:

Capteurs	Résistance	Gaz cible
TGS 2602	2,6 kΩ	Air ambiant
TGS 2610	33 kΩ	Gaz de combustion
TGS 2620	33 kΩ	Gaz hydrogénés
TGS 825	33 kΩ	H_2S
TGS 2106	3,9 kΩ	NO_2
TGS 826	46 kΩ	NH_3

Tableau II-3 : Récapitulatifs des capteurs utilisés

Ces capteurs sont malheureusement sensibles à l'humidité, [49-51] ils sont aussi susceptibles d'être empoisonnés irréversiblement par des composés sulfureux présents dans les mélanges gazeux à détecter [57]. De plus, ils demandent une forte consommation d'énergie.

II.3.1.3 Adaptabilité totale

Des études faites au laboratoire ont montré qu'il était possible de changer un (ou plusieurs) capteur(s) de la matrice sans altérer les règles d'identification [23,32], par exemple en cas de défaut. D'autre part, le changement de capteurs en vue d'une nouvelle application est aisé à réaliser.

II.3.1.4 Forme, dimensions et poids

Afin d'assurer une même exposition au gaz pour tous les capteurs, la forme de la cellule contenant les capteurs joue un rôle important. Une boîte de section circulaire permet une circulation homogène du flux gazeux, alors que dans une boîte rectangulaire des molécules gazeuses peuvent rester piégées dans les angles. Ainsi en disposant les capteurs de gaz de façon circulaire, la répartition du flux gazeux sur les capteurs est homogène.

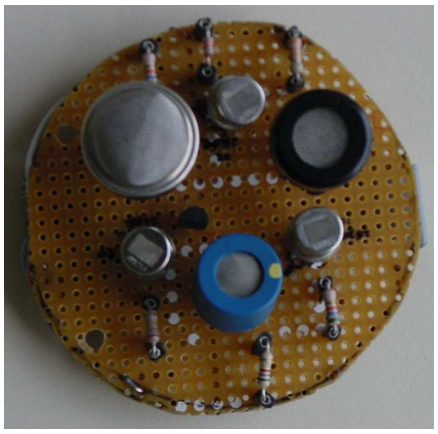


Figure II-5 : Matrice des 6 capteurs

Pour que le nez électronique soit aisément transportable, il faut aussi qu'il soit petit et léger. Les dimensions sont fixées par les deux parties principales du nez électronique :

- la partie sensible qui contient les capteurs
- la partie électronique avec l'unité de commande et de puissance.

Bien que les capteurs soient petits, il faut leur assurer un espace suffisant, afin que chacun soit porté à sa température de fonctionnement. Pour cela nous avons réalisé une plaquette de 62 mm de diamètre (figure ci-dessus). Les dimensions de la cellule de mesure sont d'environ 80 mm de diamètre et les dimensions de la partie intelligente sont de 100 mm de côté (figure page suivante).

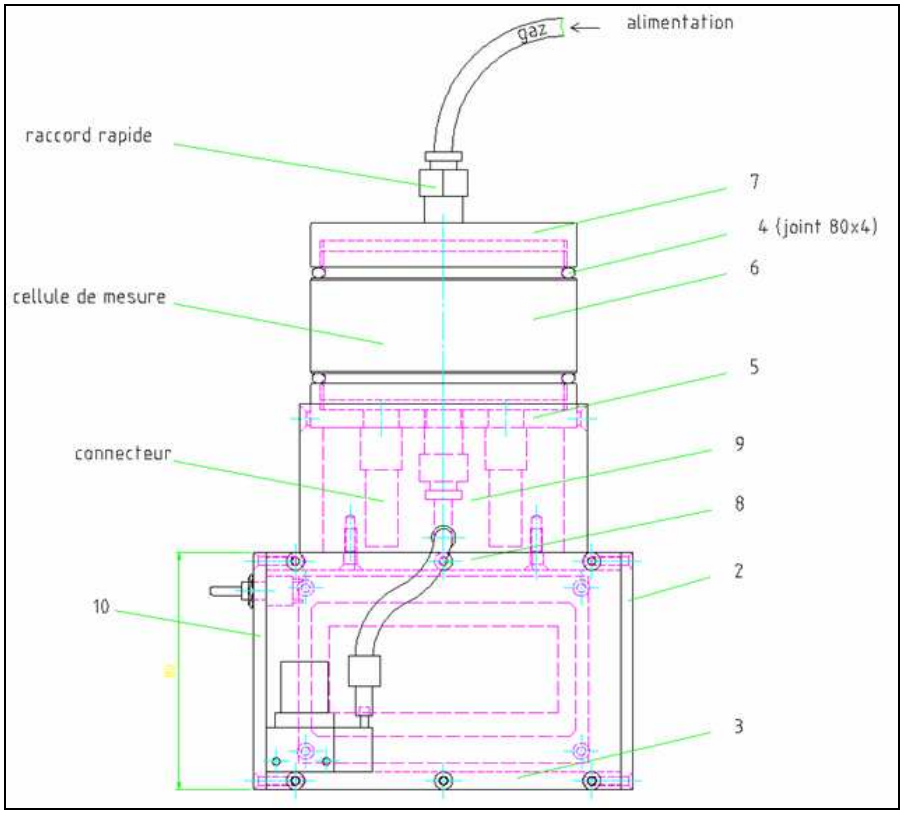


Figure II-6 : Forme et taille du nez électronique

La légèreté de l'appareil ne doit pas altérer sa robustesse et ne doit pas, non plus, influencer ou fausser les mesures. Comme par exemple des matériaux sensibles à la corrosion ou sensibles à des changements de température. C'est pourquoi les premiers prototypes étaient en acier inoxydable, mais beaucoup trop lourds. Finalement, nous avons opté pour le polyoxyméthylène (POM), à cause de ses propriétés d'usinage facile et de son inertie envers nos gaz cibles. C'est un matériau connu en industrie sous le nom de Delrin, il est beaucoup utilisé en agro alimentaire.

D'autre part, l'unité de commande et surtout la source d'énergie doivent également convenir à la condition de légèreté. Pour des raisons d'esthétique et de pratique, la partie de contrôle est transparente, en polycarbonate qui est plus connu en industrie sous le nom de Makrolon.

II.3.1.5 La distribution des gaz

Il existe principalement deux méthodes pour amener le gaz sur les capteurs disposés dans une enceinte : dynamique ou statique.

"**Dynamique**" signifie qu'il y a un passage continu et ininterrompu du mélange gazeux dans un intervalle de temps défini. Au contraire un système "**statique**" signifie que l'atmosphère à étudier, après introduction à l'aide d'une seringue, remplit une enceinte où se trouvent les capteurs de gaz. Dans ce cas, il est nécessaire qu'un ventilateur crée un équilibre entre les constituants de l'atmosphère [33].

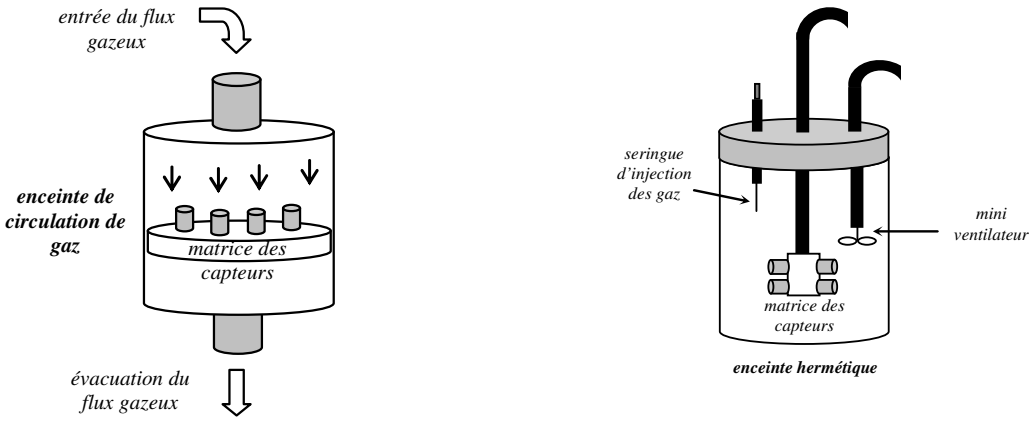


Figure II-7 : Principaux dispositifs dynamique (à gauche) statique (à droite)

La méthode **dynamique** permet de mieux éviter le problème d'intoxication des capteurs par les gaz en minimisant les problèmes d'absorption, de désorption sur les parois et les temps de réponse des capteurs. Nous avons donc choisi comme dispositif un système dynamique.

II.3.1.6 Le générateur de flux gazeux

Une micro pompe constitue le "générateur de flux". De son emplacement dépend une exposition homogène ou non. Si la pompe se trouve à l'entrée de la cellule, l'air va "souffler" sur les capteurs. En raison de la pression différentielle cette configuration engendre une tuyère et risque d'occasionner des tourbillons. De plus, l'air n'est pas guidé et cherche la sortie de manière incontrôlée (figure II-8 à gauche). A l'entrée, le générateur peut ainsi engendrer des salissures et les mesures peuvent être erronées [33].



Figure II-8 : Position du générateur de flux soufflant (à gauche), aspirant (à droite)

Par contre, si le générateur de flux se trouve à la sortie, il aspire l'air ambiant avec un écoulement simple (figure II-8 à droite). Il y a un point fixe à l'entrée et à la sortie. Cela évite les tourbillons perturbateurs. De plus, il est important que le flux gazeux entre dans la cellule verticalement pour éviter qu'il y ait une influence de la gravité sur le flux.

Le débit du générateur de flux doit être adapté à notre système, ni trop lent (temps de réponse et la sensibilité des capteurs), ni trop rapide (détérioration des capteurs). Un flux de 200ml/min convient bien à nos souhaits, et s'adapte aussi à une utilisation sur site réel.



Figure II-9 : Photo de la micro pompe utilisée

II.3.1.7 L'unité de commande

L'unité de commande peut être un ordinateur, un microcontrôleur ou un système spécifique de traitement numérique. Un ordinateur même portable reste encombrant. Un microcontrôleur ou un système de traitement numérique spécifique, par contre, s'adapte bien à notre application. Ils peuvent être réduits à l'essentiel et donc posséder des dimensions plus petites.

Par rapport au microcontrôleur, un système spécifique de traitement numérique a l'inconvénient de nécessiter beaucoup de travail et de temps de développement. Il faut installer toutes les fonctions et modules requis pour l'acquisition des données, la mémorisation des mesures ainsi que leur exploitation. Nous avons donc choisi de travailler avec un microcontrôleur qui permet une meilleure adaptabilité qu'un système numérique spécifique.

II.3.1.8 Le stockage des données

Le système de stockage de données doit être capable de mémoriser des mesures sur une longue durée (mesures en continu). Les récents développements dans le domaine de la technique de mémorisation ont entraîné une augmentation importante de l'espace disponible sur les circuits de mémoire. Par exemple les clés USB ou les cartes flash (SD, CF, etc.) ont vu leur prix fortement baisser et leur capacité fortement augmenter. Cette tendance n'est pas encore finie [34]. Nous avons choisi d'enregistrer les données sous forme de fichiers dans des cartes Compact Flash. Celles-ci peuvent mémoriser un grand nombre de données. De plus, elles sont facilement interchangeables, et peuvent être lues par tous les systèmes informatiques courants.

II.3.1.9 La source d'énergie

La période durant laquelle le système est autonome doit être suffisamment longue pour pouvoir faire toutes les mesures envisagées. Cela signifie que la consommation d'énergie doit être suffisamment faible pour permettre une alimentation à l'aide d'une batterie. Tout cela sans négliger les autres critères (poids léger, petites dimensions, faible prix).

L'entière autonomie requiert une source d'énergie transportable. Parmi les accumulateurs actuels trois sortes sont commercialisées : le nickel métal hybride (NiMh), le nickel-cadmium (NiCd) et le lithium polymère (LiPo).

Le plus léger mais aussi le plus cher est le LiPo. Grâce aux propriétés physiques du lithium qui est le plus léger des métaux avec un très grand potentiel électrochimique, les accumulateurs au lithium-ion sont légers mais leur autonomie n'est pas suffisante.

Les accumulateurs NiCd sont pourvus du phénomène physique bien connu sous le nom "d'effet mémoire" [35]. C'est-à-dire qu'une pile Ni-Cd doit être systématiquement vidée avant de pouvoir être rechargée, contrairement au Ni-Mh que l'on peut recharger à tout moment.

Nous avons choisi d'associer des accumulateurs de type NiMh de capacité 1800 mAh. La batterie se décompose en deux blocs de 6 piles montées en série afin d'obtenir une tension à vide d'environ 7V. Ces deux blocs ont été montés en parallèle, afin d'obtenir une capacité deux fois plus grande, soit 3600 mAh, et de disposer ainsi d'une autonomie deux fois plus supérieure. Cette première batterie était encore relativement lourde et encombrante, c'est pourquoi nous avons finalement opté pour des accumulateurs Ni-Mh de capacité 3600 mAh, afin de garder l'autonomie souhaitée. Les accumulateurs ont un diamètre de 22 mm et une hauteur de 43 mm. La tension de chaque accumulateur étant de 1,2 V, il a donc fallu en assembler 6 en série, afin d'obtenir une tension de 7,2 V.

De plus, comme nous voulons une autonomie totale, nous avons créé deux batteries, afin de pouvoir remplacer la batterie vide, si nécessaire. Pour cela, nous avons fabriqué un boîtier pouvant s'ouvrir facilement, afin d'avoir accès directement à la batterie. Il sera placé en dessous du prototype.

Enfin, ces batteries sont rechargeables à l'aide d'un chargeur intelligent qui permet :

-le choix du courant de charge

-la détection de la fin de charge

-la détection automatique du nombre d'accumulateurs

II.4 Conclusion

Il a fallu plus de dix années de recherche et plusieurs thèses, pour arriver au résultat final : le "nez électronique portable". Celui-ci est basé sur le principe du nez humain avec une matrice de capteurs (capteurs sensoriels humains), une partie électronique (transport de l'information), une partie intelligente (traitement de l'information.

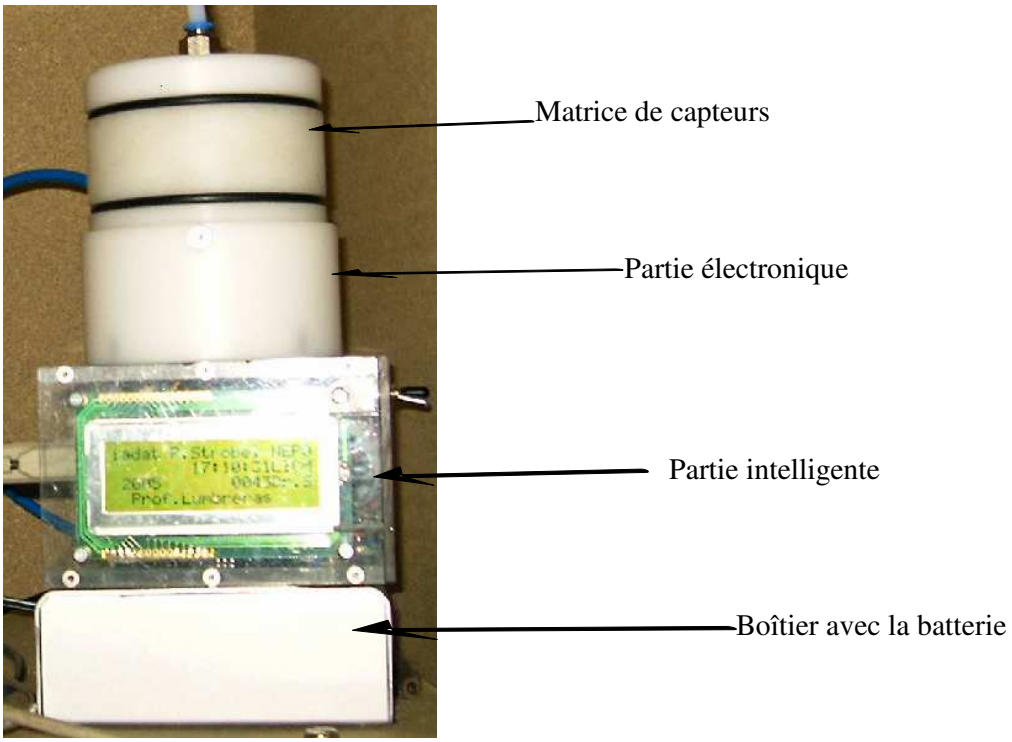


Figure II-10 : Photo du nez électronique portable

Une fois la phase de conception terminée, il faut passer à la phase d'apprentissage. Celle-ci se passe tout d'abord en laboratoire et permet aux capteurs d'être caractérisés sous des atmosphères gazeuses contrôlées. Ensuite, vient l'analyse d'odeur sur un site réel, afin de valider notre prototype.

CHAPITRE III : CARACTERISATION EN LABORATOIRE DES CAPTEURS A OXYDES METALLIQUES

III CARACTERISATION EN LABORATOIRE DES CAPTEURS A OXYDES METALLIQUES (COM)

III.1 Introduction

Nous venons de décrire les éléments caractéristiques de notre nez électronique. Pour que celui-ci soit capable de reconnaître et d'identifier un mélange gazeux, il faut d'abord l'entraîner. Nous avons choisi d'effectuer la caractérisation des capteurs en laboratoire avec des gaz cibles à des concentrations connues et dans des conditions climatiques contrôlées [60].

Pour cela, il faut mettre en place un système expérimental permettant le cheminement des mélanges gazeux jusqu'aux capteurs du nez électronique. Nous voulons faire un maximum de mesures, pour former une base de données importante. Pour cela, le système doit être autonome, capable de générer automatiquement les atmosphères gazeuses et les phases de régénération, et donner les informations des capteurs en temps réel. La forme des réponses temporelles dépend de la nature du gaz et de la sensibilité des capteurs. A partir de ces résultats, nous pouvons extraire un certain nombre de paramètres représentatifs que nous utiliserons (chapitre VI) dans l'analyse de données. Les résultats de l'analyse de données nous permettront d'obtenir les lois de reconnaissance des composés gazeux étudiés.

III.2 Dispositif expérimental

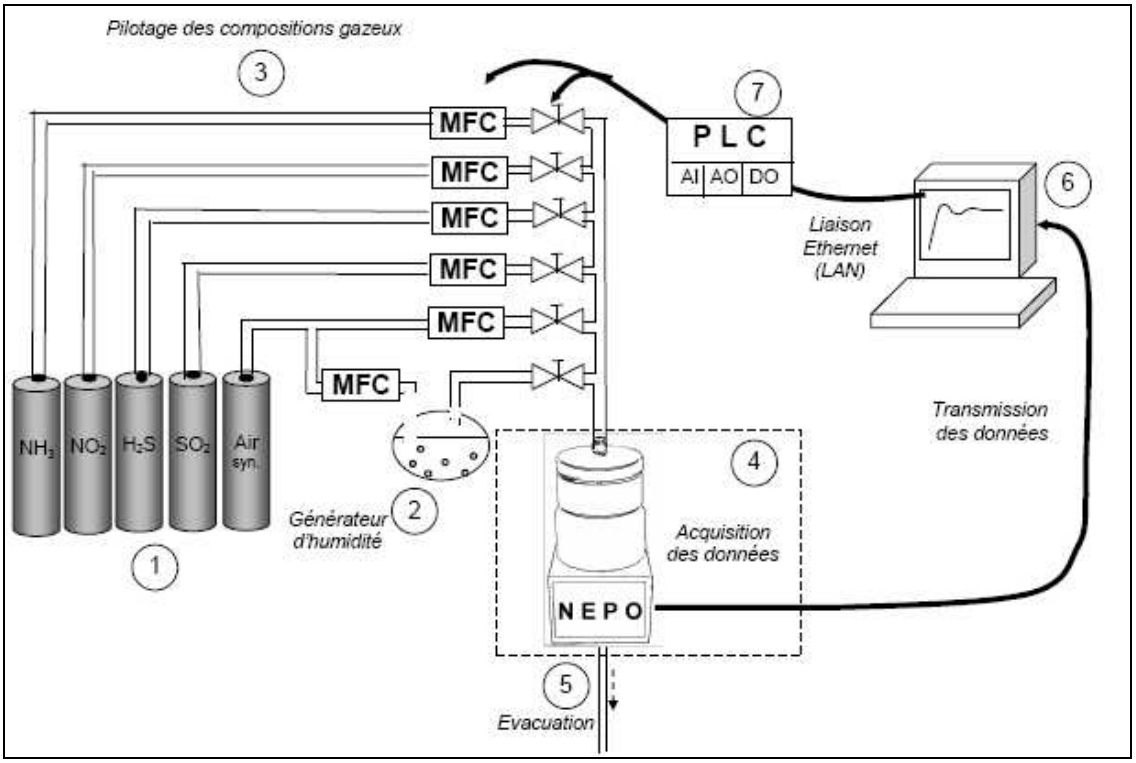


Figure III-1 : Dispositif expérimental du laboratoire

Notre dispositif expérimental est constitué de sept parties :

1- les bouteilles de gaz

2- l'humidificateur

3- les contrôleurs de débit massique

4- le nez électronique

5- la chambre de mesures

6- l'ordinateur

7- l'automate

Les trois premiers éléments forment ce que nous appelons la rampe de gaz, ensuite nous avons le nez électronique (décrit dans le chapitre précédent) et sa chambre de mesure, enfin le système de contrôle et d'acquisition des données.

III.2.1 La rampe de gaz

La rampe de gaz est constituée de bouteilles de gaz, de débitmètres massiques programmables et d'un générateur d'humidité.

Nous avons quatre bouteilles de gaz cibles H_2S, SO_2, NO_2 et NH_3 et une d'air synthétique (80% N_2, 20% O_2), il faut donc prévoir au moins 5 lignes de gaz et une supplémentaire pour l'air à humidifier, soit un total de six. Chacune d'elle est équipée d'une vanne manuelle après la bouteille de gaz, d'un contrôleur de débit massique (MFC) et d'une électrovanne.

A la sortie des lignes de gaz, il faut prévoir l'installation de l'humidificateur.

III.2.1.1 Les débitmètres massiques

Nous travaillons avec des débitmètres massiques de la société Brooks Instruments générant un flux gazeux constant livrés avec un étalonnage adéquat à nos besoins. Ce modèle est utilisé essentiellement dans l'industrie des semi-conducteurs. Chaque appareil est étalonné en fonction du gaz qui le traverse et de la concentration maximale à fournir. Le débitmètre utilisé dans la ligne d'air synthétique est étalonné pour un débit maximal de 100ml/min. Les autres débitmètres massiques sont calibrés pour des débits maxima différents : 10 ml/min (NO_2 et NH_3) et 20 ml/min (H_2S et SO_2).

Chaque appareil fonctionne en 0-5V, la valeur de la tension de commande sera donnée par la valeur du débit maximum et de la quantité de gaz à envoyer.

Nous avons choisi de travailler avec un débit total constant égal à 100ml/min. Ceci permet, pour les gaz à faible concentration, d'avoir des débits appréciables et donc correctement contrôlables par les débitmètres massiques.

Un signal de retour nous permet de vérifier s'il existe réellement un flux en sortie du débitmètre. Nous pouvons donc détecter, par exemple, si une bouteille ou une vanne est restée fermée.

Afin de sécuriser le système, nous avons placé des électrovannes à la sortie des débitmètres massiques, bien que cette fonction soit déjà assurée par les débitmètres massiques. Lorsque les électrovannes ne sont pas alimentées, elles sont fermées et ne laissent pas passer de gaz dans les conduites.

III.2.1.2 Commande des électrovannes

Les électrovannes sont pilotées par une tension de 24V. Le système qui doit commander la rampe de gaz a donc besoin de sorties logiques, et d'entrées et sorties analogiques. Notre choix s'est porté sur des composantes d'interface de la société Advantech commandables par une liaison Ethernet ou interface RS232 [33].

L'équipement est composé d'un rack équipé de plusieurs contrôleurs :

-carte de conversion A/N (8 voies à 12bits de résolution) pour la commande de MFC

-carte de conversion N/A (4 voies à 14bits de résolution) pour la lecture du signal de retour

-carte relais avec des contacts libres et une source de tension de 24V continue pour les électrovannes.

Cet équipement d'automatisation nous permet de réaliser une bonne synchronisation entre les atmosphères échantillonnées et la saisie des réponses des capteurs de gaz. Cependant, le suivi des mesures dans la phase d'acquisition est important parce qu'il faut vérifier l'exactitude des données afin de se rendre compte des fausses conditions éventuelles (bouteilles vides, panne des composants électriques, etc.).

III.2.1.3 Le générateur d'humidité

Pour notre application nous utilisons un système d'humidification à flux divisé. Cette méthode est basée sur la division d'un même flux d'air sec en deux parties généralement inégales : l'une sera humidifiée, et l'autre sera gardée sèche afin de faire varier le rapport du mélange final [36]. Notre générateur d'humidité est essentiellement constitué d'une enceinte calorifugée contenant de l'eau maintenue à une température constante, dans laquelle va passer un débit d'air sec. Cet air va donc remonter à la surface en faisant des bulles, se charger en humidité pour obtenir en sortie de l'enceinte de l'air saturé en vapeur d'eau. La figure III-2 montre la structure de ce système.

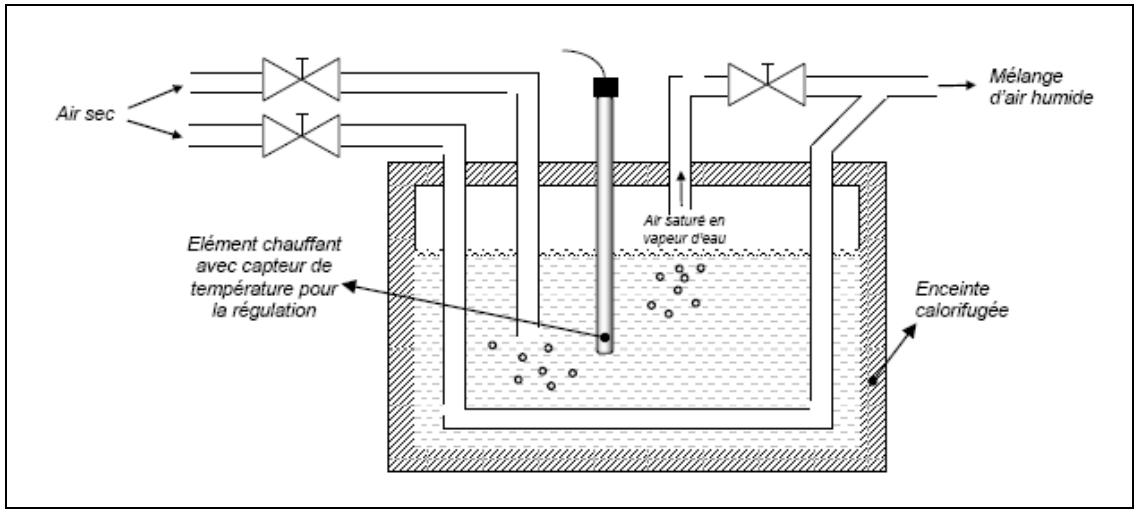


Figure III-2 : Humidificateur

Tous les travaux élémentaires de calibrage du système ont été réalisés au laboratoire par C.Delpha [23]. Il faut maintenir fixe la température de l'eau de l'humidificateur afin que celle-ci n'influence pas le calibrage. Ensuite, on augmente le débit d'air sec dans la partie « air à humidifier » en maintenant le flux total à 100ml/min jusqu'à ce que tout l'air passe. Durant toute cette opération on mesure continuellement le taux d'humidité. Après on reprend la mesure en sens inverse afin de vérifier l'hystérésis.

Afin de vérifier la reproductibilité du système au cours du temps, nous avons reproduit l'étalonnage du système. Pour cela, nous avons placé en sortie du système un capteur

d'humidité type HIH36-10, que nous avons pris soin de faire étalonner sur un générateur d'humidité à miroirs (figure III-3).

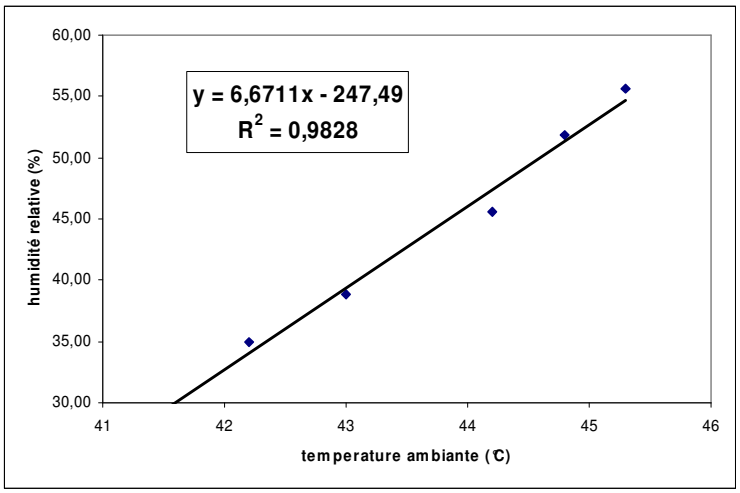


Figure III-3 : Courbe d'étalonnage du capteur d'humidité

Cette figure montre une bonne progression linéaire et un bon coefficient de corrélation. En effet, il est difficile de générer des atmosphères humides en dessous de 20%, c'est pourquoi le coefficient de corrélation est acceptable.

Comme énoncé précédemment, nous avons réalisé un étalonnage en humidité croissante, puis décroissante (figure III-4).

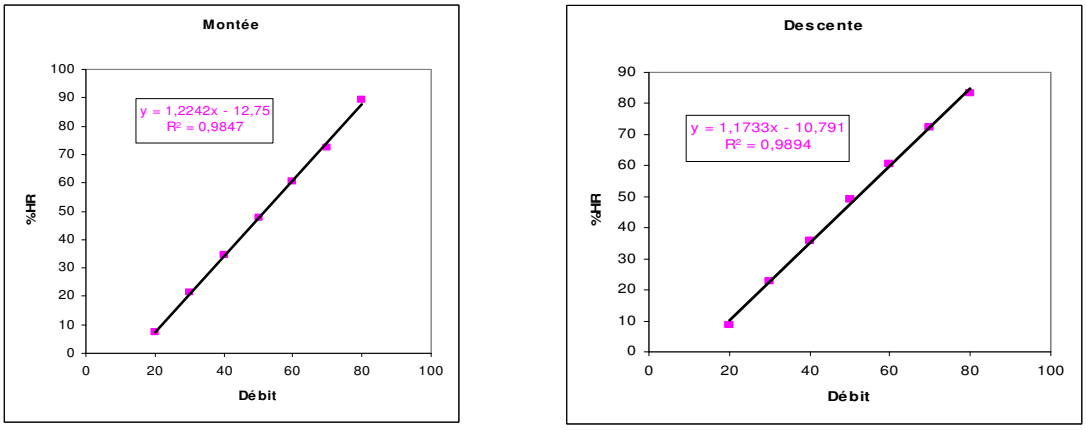


Figure III-4 : Courbes d'étalonnage du système d'humidification.

Afin de générer de l'air humide dans notre système expérimental, il faut envoyer de l'air sec dans l'humidificateur. La figure III-4, représente le taux d'humidité (% HR) en fonction de la concentration d'air synthétique envoyé dans la partie « air à humidifier » (Débit en ppm). Nous déterminerons les débits gazeux (air sec à envoyer) à partir de l'équation de la courbe en descente, car son coefficient de corrélation est meilleur. Le tableau suivant résume toutes les concordances entre le pourcentage d'air humide (%HR) et la concentration d'air synthétique à envoyer.

HR (%)	ppm
10	18
20	26
30	35
40	43
50	52
60	60
70	69

Tableau III-1 : Pourcentage d'humidité – concentration air sec

Donc, si nous voulons de l'air humidifié 30%, par exemple, nous allons envoyer 35ppm d'air sec.

III.2.2 Chambre de mesure

La chambre de mesure comporte le nez électronique et un système de régulation de température. Cette chambre de mesure est régulée en température car, comme on l'a expliqué dans le chapitre précédent, les capteurs à oxydes métalliques sont sensibles à la température. Suite à des essais faits par C.Delpha, en concordance avec l'humidificateur, cette température est fixée à 33°C [23,59].

III.2.3 Système d'acquisition des mesures

L'apprentissage de notre nez électronique requiert un suivi permanent des capteurs afin de vérifier sa validité. C'est pourquoi il est intéressant d'automatiser le protocole de mesure afin de réduire les contraintes des manipulations expérimentales. Ceci implique l'installation d'un système d'automatisation de la ligne de gaz et la création d'une interface pour simplifier la procédure de caractérisation pour l'utilisateur.

Même si notre nez électronique dispose d'une mémoire flash échangeable et de grande capacité, il est nécessaire, pendant la phase de caractérisation et d'apprentissage, d'enregistrer les mesures dans une base de données sur un ordinateur. Cela permet de visualiser directement tout dysfonctionnement et de traiter les données directement. Pour cela, notre système portable est équipé d'une liaison série assurant la communication entre notre appareil et un autre système.

III.2.4 Le logiciel de commande

Il a donc fallu créer un logiciel capable de répondre au cahier des charges très lourd. P.Strobel a réalisé un programme s'adaptant parfaitement à toutes les exigences demandées. L'interface se découpe en deux grandes parties, une dédiée à l'utilisateur (à gauche) qui illustre le comportement des capteurs en temps réel et l'autre (à droite) prévue pour la commande des gaz, nommée Interface Pastro (figure III-5)

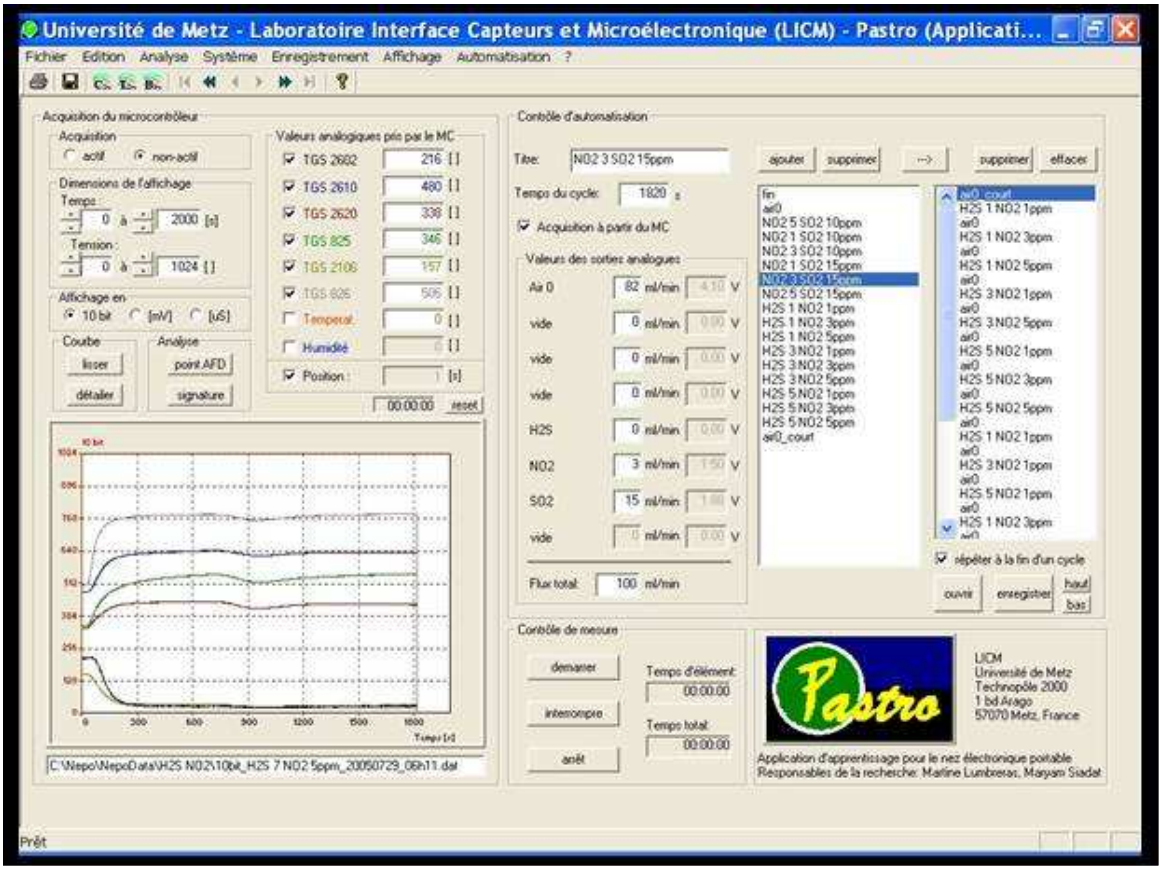


Figure III-5 : Interface Pastro

D'après la figure III-5, la partie gauche de l'interface permet de visualiser les valeurs de chaque capteur dans l'unité de notre choix :

-10bits (valeurs analogiques variant entre 0 et 1024),

-tension (tension de commande des capteurs varie entre 0 et 5V)

-conductance (grandeur caractéristique de variation des capteurs).

On peut aussi observer l'évolution du signal des capteurs en temps réel et de pouvoir intervenir sur le graphique (ex : zoom). La partie droite de cette interface permet de commander les quantités de gaz à envoyer. Il suffit de donner un nom à l'élément à envoyer, de choisir son temps de passage et d'inscrire la quantité voulue de gaz avec son complément en air synthétique. Dans notre cas, le flux est égal à la quantité de gaz, l'ordinateur convertit le flux inscrit en tension pour les débitmètres massiques.

La barre d'outils de ce logiciel permet aussi des modifications utiles comme le changement des paramètres de mesure ou le contrôle du passage effectif de gaz par les contrôleurs de débit, sans intervenir sur les lignes de code du programme source.

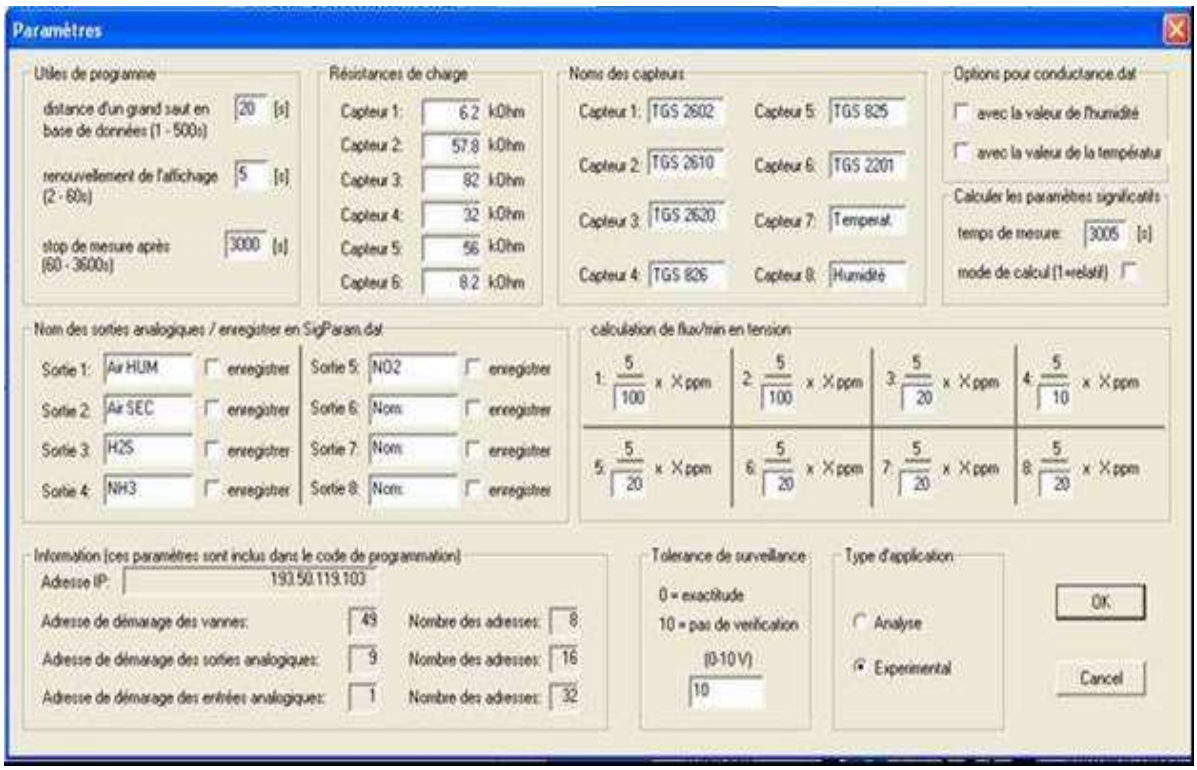


Figure III-6 : Fenêtre des paramètres

Par exemple cette fenêtre de dialogue nous permet d'introduire les valeurs des résistances de charge des capteurs de gaz qui interviennent dans le calcul de la conductance. Comme les capteurs sont interchangeables, les noms des capteurs sont paramétrables. De plus, chaque débitmètre étant étalonné spécifiquement en fonction du gaz qui le traverse et la concentration de gaz souhaitée, nous pouvons également paramétrer le débit maximal de chaque appareil afin que la conversion tension-débit soit exacte.

Une fenêtre de contrôle permet de voir si les relais de l'automatisation sont bien ouverts et si la tension de commande des gaz est bien celle demandée. Par exemple sur la figure III-7, le relais 2 est enclenché, la tension de commande est 5V (sortie analogique) et le signal de contrôle (entrée analogique) est bien 5V, ce qui signifie qu'il y a le bon flux gazeux demandé.

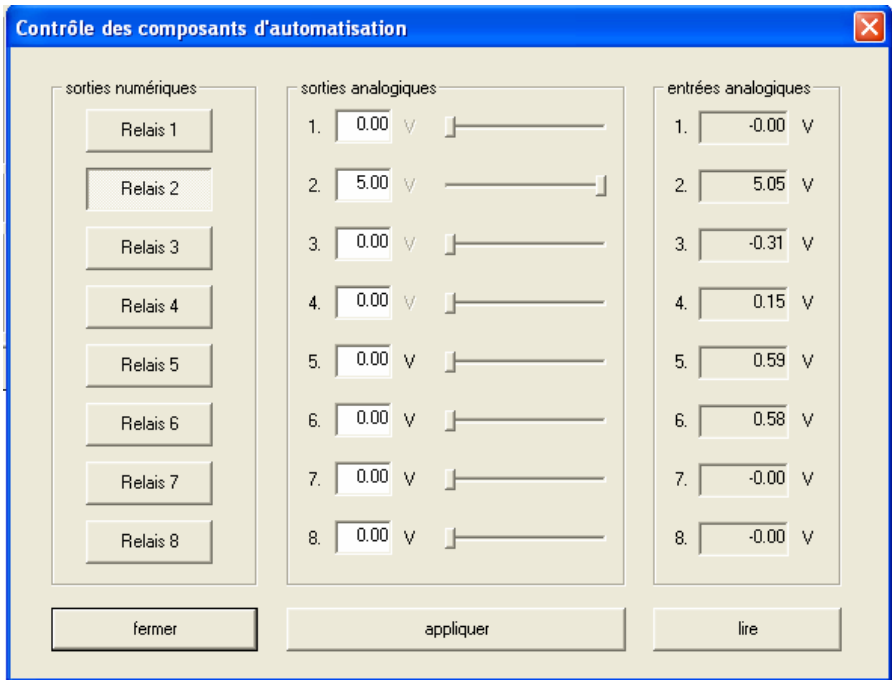


Figure III-7 : Fenêtre de contrôle

III.3 Caractérisation des capteurs sous air sec

La caractérisation des capteurs est divisée en deux grands groupes ; air sec et air humide. Les capteurs Figaro étant tous très sensibles à l'humidité [59], les mesures ont d'abord été faites sous air sec, en mélangeant une quantité connue de gaz cible à une quantité complémentaire d'air synthétique, afin d'obtenir toujours le même flux total fixé à 100ml/min.

Nous avons étudié les réponses des capteurs à trois gaz cibles qui sont H_2S, SO_2, NO_2 [67] et un gaz supplémentaire NH_3 présent dans l'étude en site réel. L'ammoniac est analysé seul et en mélange binaire avec H_2S (présent également dans les fientes de canards).

Pour les gaz seuls nous présenterons tous les capteurs mais pour les mélanges nous ne montrerons que les résultats des deux capteurs les plus représentatifs et permettant d'expliquer le comportement de toute la matrice.

III.3.1 Le protocole

Le protocole est défini par le temps de stabilisation des capteurs qui est de l'ordre d'une vingtaine de minute. Pour être sûrs du résultat, nous avons choisi un temps de passage du gaz de 30 minutes et un temps de régénération identique.

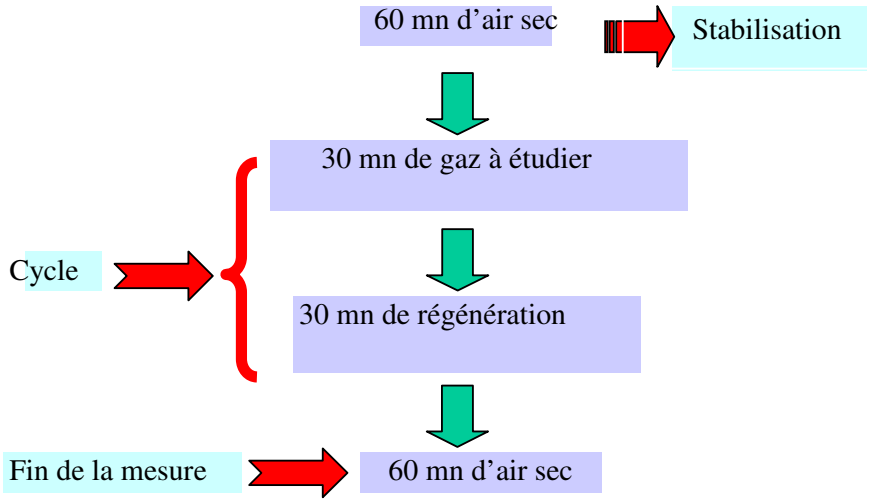


Figure III-8 : Cycle de mesures pour les Capteurs à Oxydes Métalliques

III.3.2 Les gaz seuls : H2S, SO2, NO2, NH3

III.3.2.1 Le dioxyde d'azote (NO_2)

En fonction du taux de détection et de toxicité de NO_2, nous étudions les concentrations 1, 3 et 5 ppm.

NO_2 est un gaz oxydant qui induit une réponse type avec une pente négative qui dépend de la concentration de gaz et la conductance stabilisée diminue en fonction de la concentration.

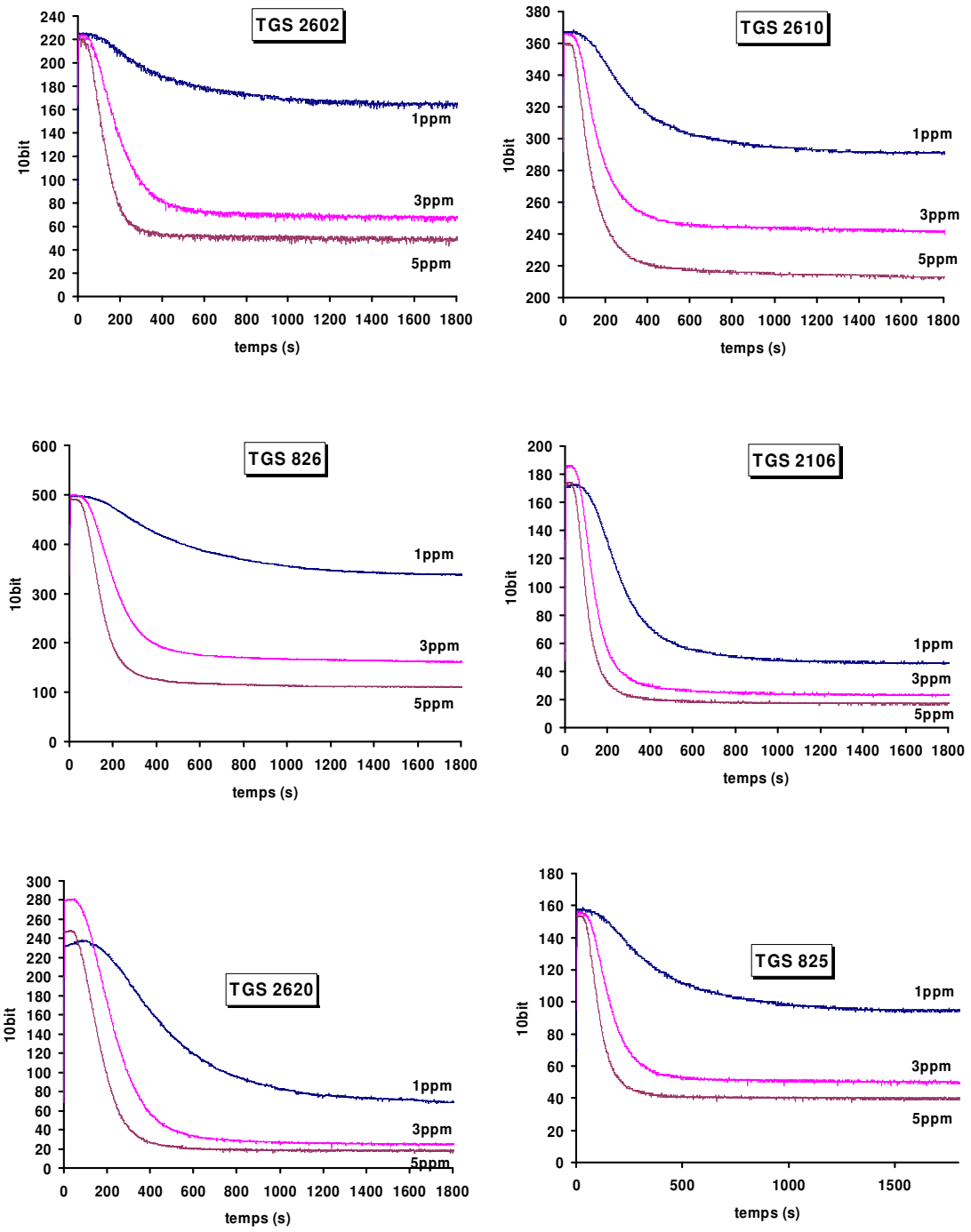


Figure III-9 : Réponses des 6 capteurs à 1, 3 et 5 ppm de NO_2

La figure III-9 montre que tous les capteurs réagissent à NO_2 mais avec des sensibilités différentes.

	TGS 2602	TGS 2610	**TGS 2620**	TGS 825	TGS 2106	TGS 826
1 ppm	-0,25	-0,19	**-0,70**	-0,38	-0,73	-0,32
3 ppm	-0,70	-0,33	**-0,91**	-0,67	-0,86	-0,68
5 ppm	-0,77	-0,41	**-0.92**	-0,74	-0,88	-0,77

Tableau III-2 : Sensibilité des 6 capteurs pour chaque concentration de NO_2

Ce tableau montre que le capteur TGS 2106, qui est dédié à NO_2, n'est pas le plus sensible à ce gaz même si sa sensibilité est très forte : le capteur le plus sensible à NO_2 est le TGS 2620 dédié aux gaz hydrogénés. Ceci confirme bien la sensibilité croisée des capteurs et l'importance du choix de chacun en fonction de leur réponse aux gaz cibles.

Les autres gaz sont des gaz réducteurs qui induisent une réponse inverse, la pente est positive et la conductance stabilisée est supérieure à la conductance de départ. Les figures suivantes montrent les réponses de tous les capteurs aux trois gaz SO_2, H_2S et NH_3.

Nous remarquons que pour SO_2 seulement trois capteurs répondent significativement TGS 2602, 2610 et 825, ce qui sera important pour détecter des mélanges comportant ce gaz (sensibilité croisée). Pour H_2S, tous les capteurs réagissent avec des sensibilités différentes [54]. Et pour NH_3, le capteur TGS 2106 réagit faiblement tandis que le capteur TGS 826dédié à NH_3 présente bien la meilleure sensibilité.

III.3.2.2 Le dioxyde de souffre (SO_2)

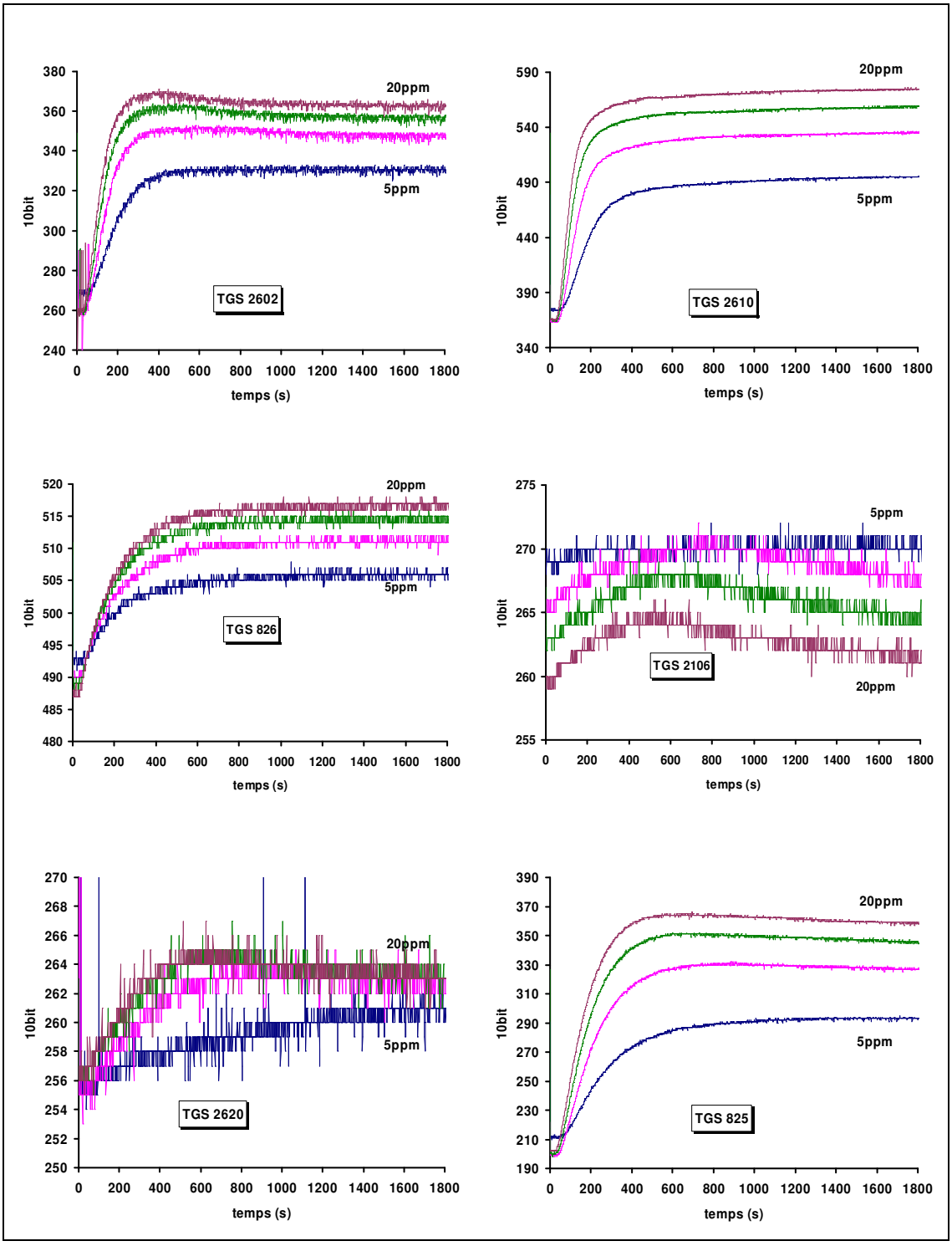


Figure III-10 : Réponse des 6 capteurs à 5, 10, 15 et 20 ppm de SO_2

III.3.2.3 Le sulfure d'hydrogène (H_2S)

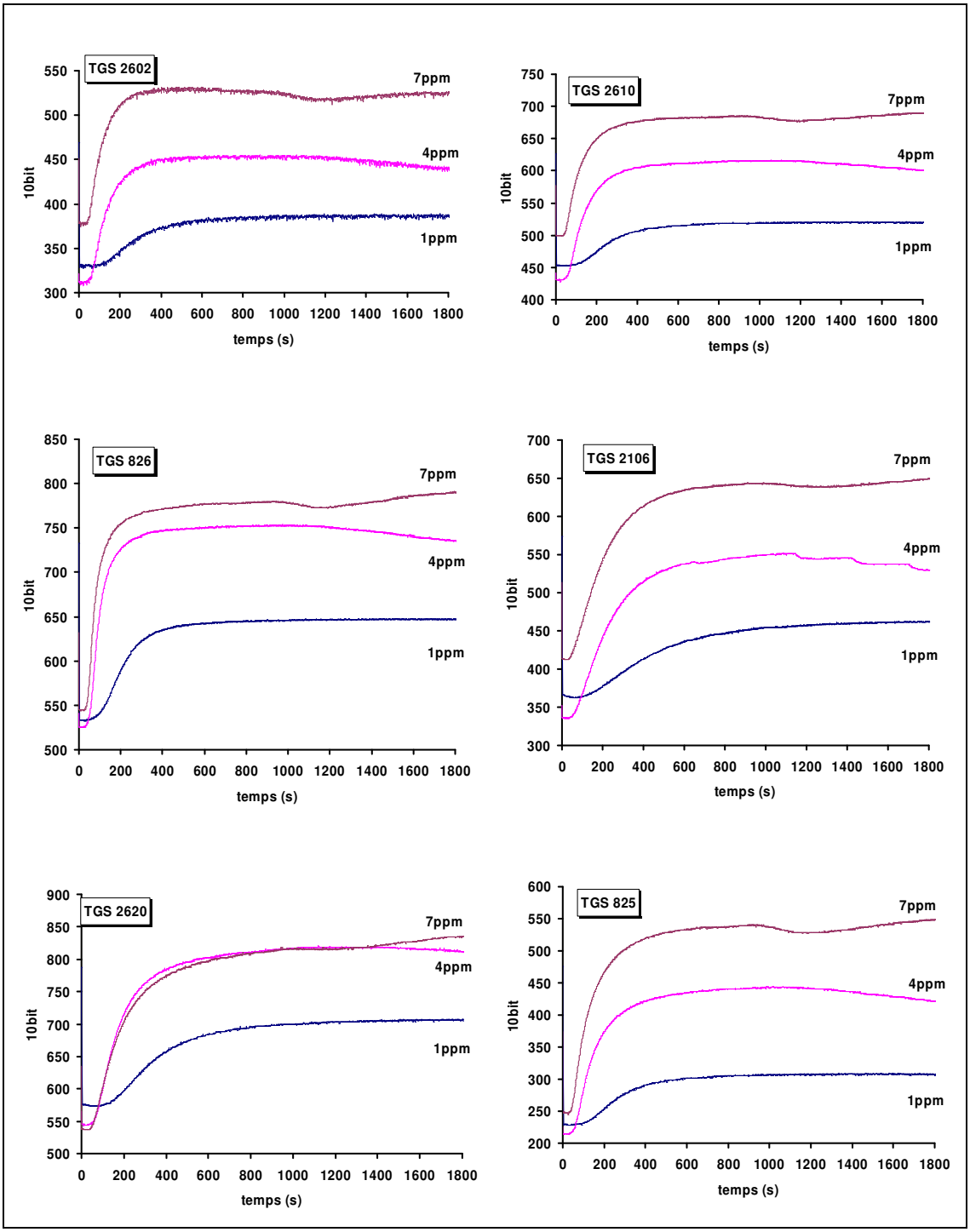


Figure III-11 : Réponses temporelles à 1, 4 et 7 ppm de H_2S

III.3.2.4 L'ammoniac (NH3)

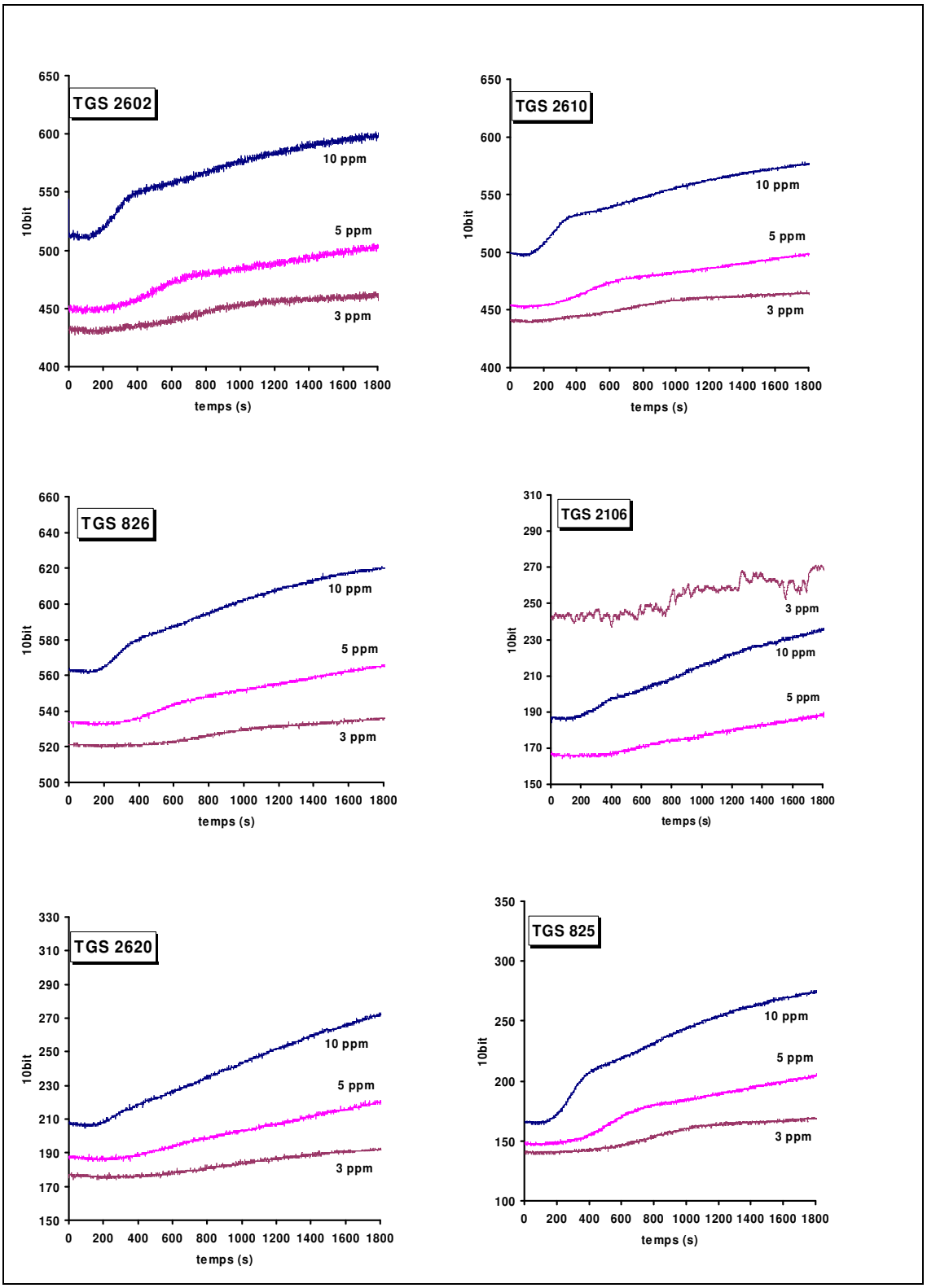


Figure III-12 : Réponses temporelles à 3, 5 et 10 ppm de NH_3

III.3.3 Mélanges binaires

Nous avons étudié les mélanges binaires suivants :

1-H_2S +SO_2

2-H_2S+NO_2

3-SO_2+NO_2

4-H_2S+NH_3

Le site réel étant un élevage de canards, et que des études menées au préalable par les exploitants montrent que les gaz majoritaires responsables de la mauvaise odeur sont NH_3 et H_2S. Donc, pour les mélanges de type réducteur, nous nous concentrons essentiellement sur le groupe 4. Pour les mélanges alliant les deux types (réducteur et oxydant), nous présenterons le groupe 2.

Afin de vérifier la reproductibilité des mesures nous avons pris des mesures suivant un ordre de concentration variable. Dans un premier temps, on fixe la concentration d'un gaz et on fait varier la concentration de l'autre gaz, dans un deuxième temps, on procède à l'inverse, le gaz dont la concentration variait devient fixe.

H_2S (ppm)	NH_3 (ppm)
1	3
1	5
1	10
4	3
4	5
4	10
7	3
7	5
7	10

H_2S (ppm)	NH_3 (ppm)
1	3
4	3
7	3
1	5
4	5
7	5
1	10
4	10
7	10

Tableau III-3 : Protocole de variation des concentrations de H_2S et NH_3 en mélange binaire

Ces cycles de mesures ont été répétés plusieurs fois pour chaque mélange afin d'obtenir une base de données suffisante.

Comme nous l'avons vu précédemment, la conductance des capteurs augmente ou diminue suivant la nature du gaz. La réponse des capteurs aux mélanges binaires dépend donc de la nature des deux gaz envoyés, soit réducteur-réducteur, soit réducteur-oxydant, ainsi que de la nature des capteurs.

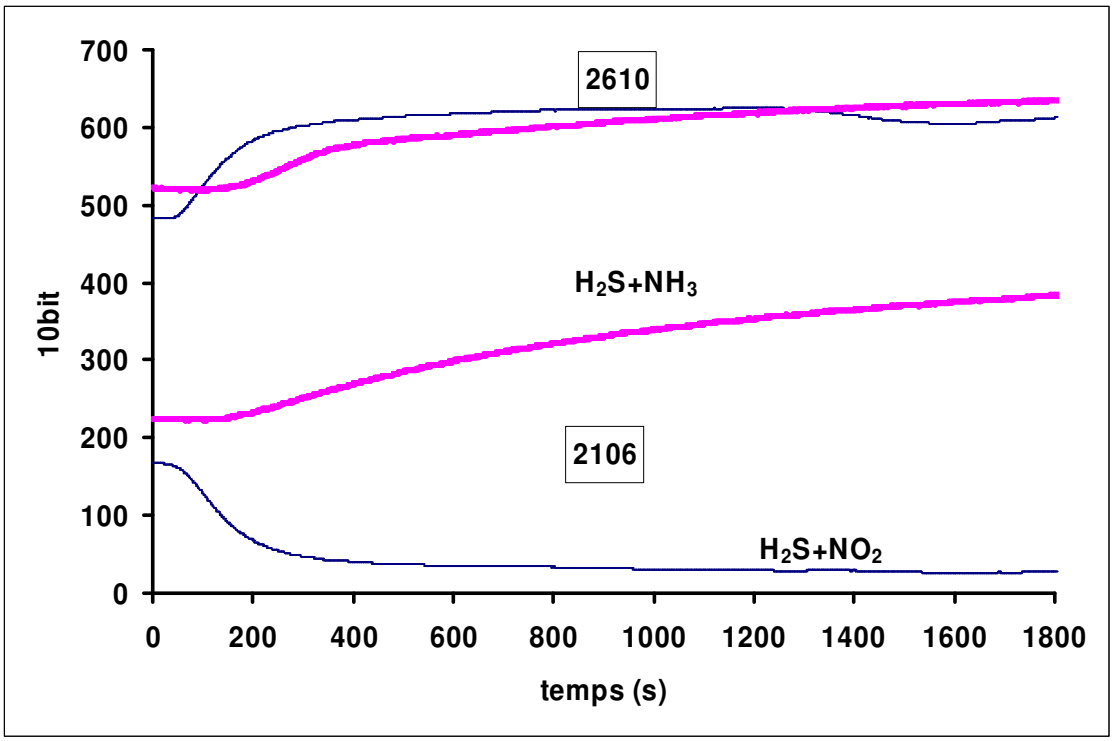


Figure III-13 : Réponse de 2 capteurs à des mélanges binaires

Ainsi, suivant la nature de la couche sensible du capteur, celui-ci répond de façon différente à un mélange gazeux. La figure III-13 présente le comportement des capteurs TGS 2106 (dédié à NO_2) et TGS 2610 (dédié aux gaz réducteurs) à deux mélanges binaires différents H_2S+ NH_3 (en gras sur la figure) et H_2S+ NO_2.

Pour un mélange purement réducteur (H_2S 1ppm + NH_3 10ppm), la réponse des deux capteurs montre un comportement similaire, l'augmentation de leur conductance, avec une variation plus grande pour le capteur TGS 2610 qui est dédié aux gaz réducteurs.

Alors que pour un mélange réducteur-oxydant (H_2S 4ppm + NO_2 3ppm), leur comportement est différent, le capteur TGS 2106 qui est dédié à NO_2, montre une réponse de type oxydant, le capteur TGS 2610 présente toujours une réponse de type réducteur.

Tout ceci montre bien la sensibilité croisée des capteurs.

Enfin, les capteurs présentent des conductances de épart (G_0) différentes, car leur valeur dépend de la nature du mélange gazeux précédent. Si le mélange de gaz envoyé précédemment était oxydant, la conductance de base a tendance à diminuer, inversement pour un mélange réducteur.

III.3.4 Mélanges ternaires

Comme NH_3 n'est pas étudié en mélange ternaire, il n'existe qu'un seul mélange ternaire alliant trois gaz cibles : H_2S +SO_2+NO_2.

Comme pour les mélanges binaires, nous avons procédé en plusieurs étapes. Pour cela, nous faisons varier la concentration d'un gaz pendant que les deux autres restent fixes, et ainsi de suite pour les deux autres gaz. De plus, chaque variation de concentration se fait dans l'ordre croissant, puis dans l'ordre décroissant.

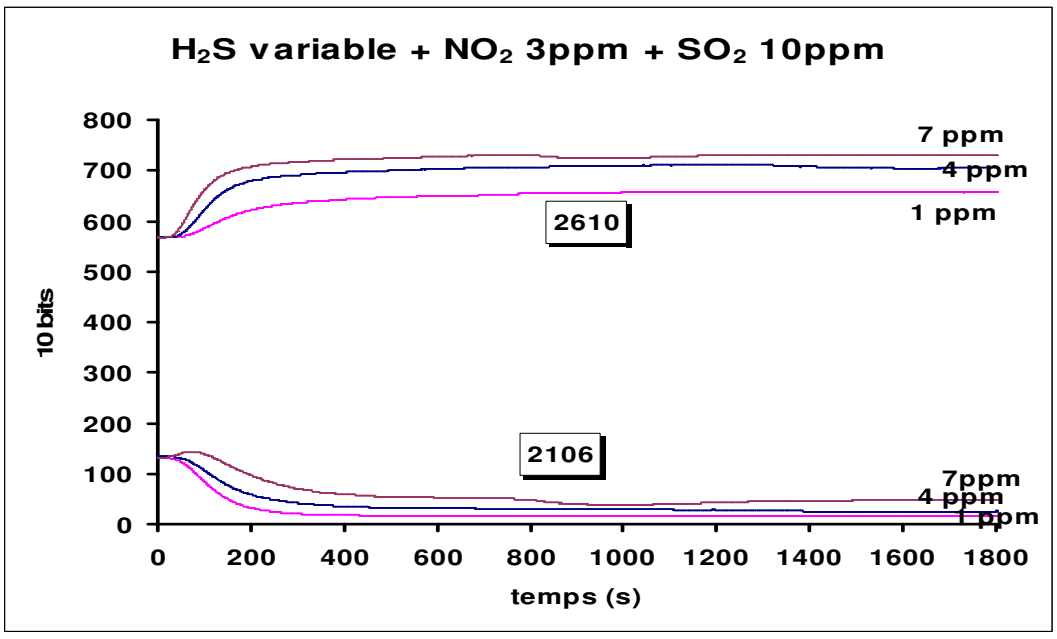


Figure III-14 : Réponse de deux capteurs à un mélange ternaire

Ici les conductances de départ (G_0) sont stables car nous travaillons avec un mélange ternaire où 2 des gaz sont fixes, de ce fait la variation du troisième gaz influe peu sur la conductance de base G_0.

Les tendances des courbes confirment ce qui a été observé pour les mélanges binaires, la réponse du capteur dépend de la nature de sa couche sensible et de la nature du mélange gazeux.

On a remarqué une tendance générale de chaque capteur dans toutes les possibilités de combinaison, deux capteurs (TGS 2602 et TGS 2106) ont un comportement de type oxydant alors que les autres ont un comportement de type réducteur.

III.4 Caractérisation des capteurs sous air humide

La caractérisation sous air humide se fait exactement de la même façon que la caractérisation sous air sec. Le protocole utilisé est le suivant : un passage de gaz sec pendant 30 minutes, suivi d'un passage du même gaz humidifié à 30% et à 70%. La courbe (figureIII-15) peut donc se découper en deux partie, la première (x = 0 à 1800s) caractérisant la réponse du capteur au gaz sec et la deuxième où sont superposées les réponses du capteur à H_2S 30%HR et H_2S 70%HR.

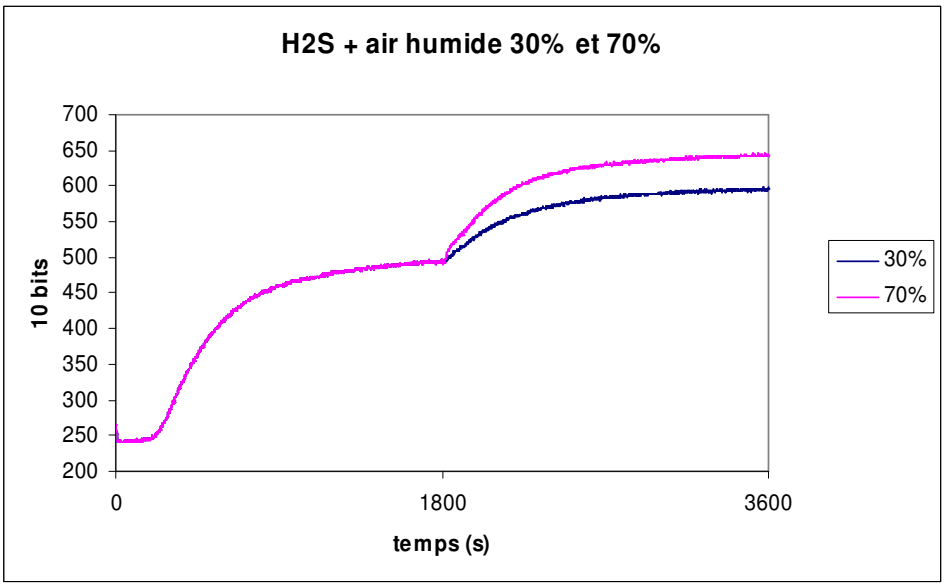


Figure III-15 : Influence de l'humidité sur H_2S

Sur la figure précédente la conductance stabilisée de H_2S sec est de environ 500 bits (exprimée en 10 bits), alors que sous H_2S humidifié à 30% elle atteint 600 bits et sous H2S humidifié à 70% la valeur est de 650bits. On peut donc noter que l'humidité agit comme un gaz réducteur sur les capteurs à oxydes métalliques utilisés dans le nez électronique [55-59]. De plus, la valeur de la conductance stabilisée humidifiée est d'autant plus forte que le taux d'humidité est élevé.

III.5 Détermination des paramètres représentatifs

Après la phase d'apprentissage du nez, il a fallu extraire des courbes des paramètres représentatifs. Il en existe un certain nombre, mais les plus intéressants sont la conductance de départ (**G_0**), la pente (**dG/dt)** et la conductance stabilisée (**G_S**).

III.5.1 Conductance de départ (G_0)

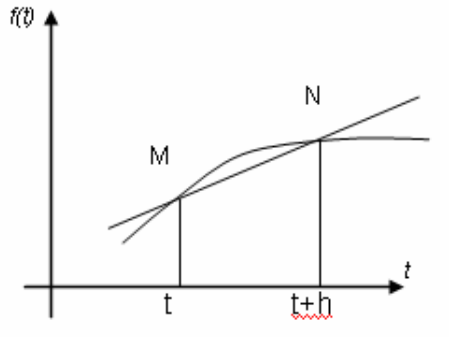
La valeur initiale G_0 représente la conductance à l'air de référence avant une mesure. La dérive des capteurs nécessite de prendre en considération cette valeur initiale, qui sert de référence pour la plupart des paramètres. Elle est obtenue par une moyenne arithmétique des vingt premiers points de mesure.

$$G_0 = \frac{1}{20}\sum_{k=1}^{20} G_k$$ **Formule III-1**

III.5.2 Pente (dG/dt)

La pente dG/dt représente le comportement transitoire de la réponse temporelle.

C'est la dérivée f'(t) estimée d'après la formule de Taylor par la pente de la droite passant par les deux points M(t, f(t)) et N(t+h, f(t+h)) (figure IV-13) :



Lorsqu'un capteur de gaz réagit à une entrée de gaz, la valeur de la pente de la courbe se modifie d'un instant à l'autre mais cet instant dépend à la fois du gaz et du capteur. Il faut donc trouver une valeur qui décrive l'ensemble de la réponse. Nous cherchons à déterminer la pente maximale : positive (courbe croissante) ou négative (courbe décroissante), notée pdc, parmi les pentes calculées sur 5 secondes, dans l'intervalle des premières 300 secondes, représentant le comportement transitoire de la réponse temporelle. Puis nous calculons la valeur moyenne de ces pentes, notée pdm. Cette dernière valeur est une sorte de "pondération" qui prend en considération la forme de la courbe, laquelle peut même présenter différentes phases quand on envoie des mélanges gazeux complexes.

La pente moyenne est déterminée selon la formule :

$$pdm = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n}\frac{dG_k}{dt}$$ **Formule III-2**

III.5.3 Conductance Stabilisée (G_S) :

La valeur finale G_s correspond à la conductance stabilisée obtenue après 30 minutes d'échantillonnage. Elle est déterminée à partir du calcul de la moyenne sur les 20 derniers points de la mesure.

$$G_s = \frac{1}{20} \sum_{k=580}^{600} G_k$$ **Formule III-3**

III.5.4 Conductances intermédiaires (G_{10}, G_{15}, G_{20})

Les valeurs G_{10}, G_{15}, G_{20} correspondent aux conductances stabilisées obtenues après 10, 15 ou 20 minutes d'échantillonnage. Elles se calculent comme G_S.

III.5.5 Autres paramètres

La surface sfc sous la courbe à partir de G_0 durant 600s

$$sfc = A \cdot \int_0^{600} \left(G(t) - G_0\right)\, dt$$ **Formule III-4**

Cette valeur peut être positive ou négative selon le type de comportement oxydant ou réducteur. A est un paramètre constant qui permet l'harmonisation des grandeurs utilisées dans l'analyse de données

L'écart maximal G_m entre le point de mesure maximum G_{max} et minimum G_{min}

$$G_m = G_{\max} - G_{\min}$$ **Formule III-5**

En général l'écart maximal correspond au module de la différence entre G_0 et Gs, mais pour certaines compositions gazeuses, cette différence ne présente pas de valeur maximale.

Le dernier paramètre est un paramètre relatif, **la sensibilité S**

$$S = \frac{G_s - G_0}{G_0}$$ **Formule III-6**

La sensibilité indique la relation entre G_S et G_0. Ce paramètre relatif a l'avantage de ramener au même ordre de grandeur les valeurs de conductance, qui varient fortement d'un capteur à l'autre, et permet ainsi de superposer et comparer des signaux éloignés.

La figure III-15 montre graphiquement les différents paramètres envisagés pour une mesure d'une durée de 10 minutes.

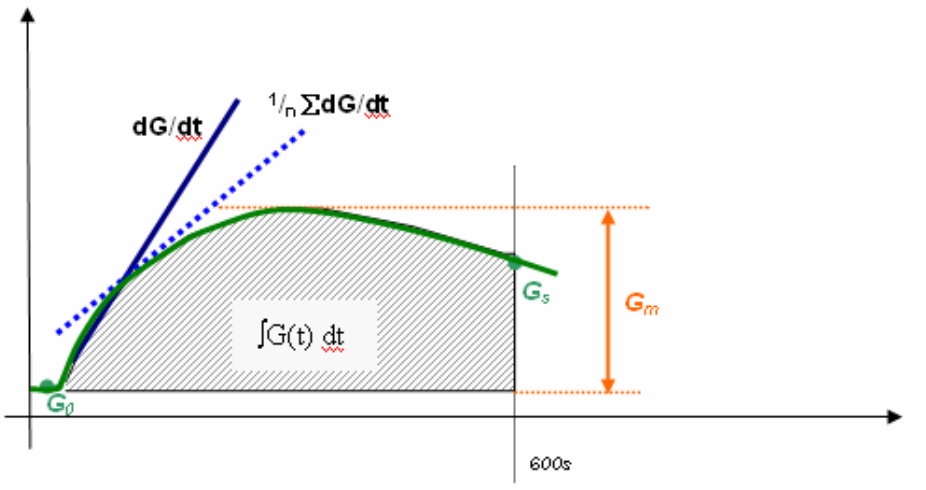


Figure III-16 : Récapitulatifs des paramètres significatifs pour 10 minutes

III.6 Conclusion

La caractérisation des capteurs a permis de mettre en évidence le phénomène de sensibilité croisée. En effet, si tous les capteurs répondent à H_2S, NO_2 et NH_3, avec des sensibilités différentes, tous les capteurs ne répondent pas à SO_2. De plus, sous mélanges binaires, tous les capteurs ne présentent pas la même forme de réponse, certains montrent plutôt une réponse de type réducteur même pour un mélange réducteur – oxydant, alors que d'autres ont un comportement plutôt de type oxydant. Tous ces résultats sont caractérisés par les paramètres représentatifs les plus pertinents, qui forment une base de données servant à l'exploitation de données (chapitre VI).

CHAPITRE IV :

MESURES SUR SITE REEL

IV MESURES SUR SITE REEL

IV.1 Introduction

Ce travail a été réalisé en collaboration avec la ferme expérimentale de canards, Domaine des Pierres, 01540 St JULIEN s/ VEYLE, ITAVI, AFIVOL et le PEP Avicole. En effet, lors du salon Pollutec de Novembre 2004 où nous avons reçu un prix (Techniques innovantes pour l'Environnement), nous avons rencontré un éleveur de la ferme expérimentale qui a été très intéressé par notre nez électronique. L'intérêt principal de notre appareil étant la mesure en continu de l'ambiance atmosphérique à l'intérieur des bâtiments contenant les animaux [52-53-58].

Des travaux préalables avaient déjà été réalisés, entre mars 2000 et juin 2001, afin de déterminer le taux de NH_3 et H_2S en fonction de l'âge de canards, de la saison et de la fréquence de raclage.

Comme il s'agit de la première expérimentation sur site d'un nez électronique, il faut, dans un premier temps, le placer à la source de la pollution pour vérifier dans quelle mesure il détecte cette pollution. Grâce aux études précédentes, et à notre étalonnage en laboratoire, nous savons que notre prototype est capable de détecter la pollution émise par les canards. Afin d'obtenir des résultats pertinents, il a fallu établir un cahier des charges faisant intervenir les demandes et contraintes de chacun.

IV.2 Présentation du sujet

IV.2.1 Description des locaux et des animaux

Ce sont deux bâtiments identiques de 530m^2 chacun, de ventilation type Louisiane (statique), un système de raclage des fientes (4 couloirs de raclage avec une ligne d'abreuvement au dessus de chaque couloir). L'un est orienté sud et l'autre nord.

La seule ventilation possible est l'ouverture de fenêtres sur les côtés des bâtiments.

Les canards sont arrivés âgés d'un jour (le 18 mai 2007) et sont restés 11 semaines pour les mâles, et 9 semaines pour les femelles. Ils étaient 7745 dans le bâtiment Nord et 7410 dans

le bâtiment Sud. Ils vivent sur des grilles qui laissent passer les fientes dans les couloirs de raclage. Ils sont alimentés automatiquement par une ligne de distribution contenant des mangeoires et des pipettes. Il n'y donc pas d'heure spécifique de prise d'alimentation ou de boisson qui coïnciderait avec des déjections régulières.

IV.2.2 Etudes préalables

Des études utilisant d'autres techniques ont déjà été réalisées sur l'atmosphère des bâtiments des canards permettant de déterminer les gaz prédominants, que nous appellerons gaz cibles, et leurs concentrations. Il a ensuite été étudié la nécessité du raclage, sa fréquence et son influence sur l'ambiance atmosphérique. Et enfin, il a été mis en avant l'effet de l'âge des canards et du temps extérieur [37].

IV.2.2.1 Etude des gaz polluants

Les gaz cibles sont l'ammoniac (NH_3) et l'hydrogène sulfuré (H_2S), les mesures ont été prises de façon hebdomadaire et avec des tubes colorimétriques Gastec, au niveau des animaux et sous le grillage.

Figure IV-1 : Taux moyens de NH_3 en fonction de l'âge des animaux et de la saison (en ppm ± ES)

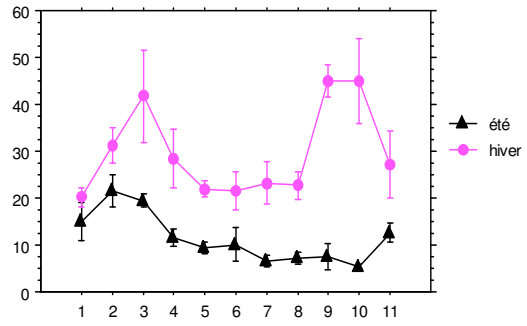
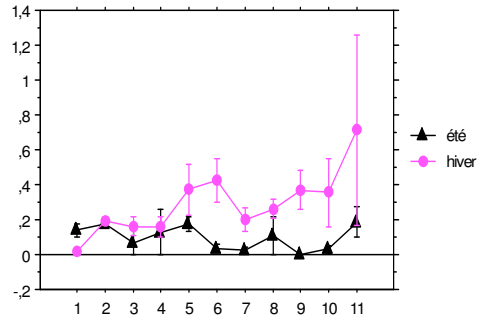


Figure IV-2 : Taux moyens d'H_2S en fonction de l'âge des animaux et de la saison (en ppm ± ES)



Le taux de NH_3 augmente les trois premières semaines et se stabilise par la suite autour de 19 ppm. Le pic d'odeur perçu en été entre 9 et 10 semaines n'est pas significatif car il fait intervenir d'autres paramètres non pris en compte dans cette étude (départ des femelles, conditions climatiques extérieures variables…)

Le taux de H_2S augmente légèrement avec l'âge des canards et son taux moyen autour de 2 ppm est nettement plus faible que celui de NH_3. De plus, le taux moyen de H_2S est inférieur au taux moyen d'exposition autorisé, qui est de 5 ppm. Cela n'empêche pas les nuisances olfactives car le taux de détection humain de H_2S est de 0,02 ppm.

Pour les deux gaz, on remarque bien une influence des saisons. Le taux moyen de chaque gaz est plus important en hiver car la ventilation est influencée par la température extérieure. S'il fait froid dehors, les battants des bâtiments ne s'ouvrent pas, d'où une accumulation des gaz dans les bâtiments. Par contre, aucun lien n'a été fait entre la température et l'hygrométrie relative à l'intérieur des bâtiments, avec la concentration des gaz.

IV.2.2.2 Etude du niveau d'odeur

L'étude du niveau d'odeur a été réalisée par des prélèvements de l'air, au centre de chaque bâtiment, en fonction de l'âge de canards (4-8 et 12 semaines) [37].

Age des canards (semaines)	Odeur (Unités Odeur)
4-6	814
8-10	3907
11-12	9025

Tableau IV-1 : Niveau d'odeur en fonction de l'âge des canards

Ce tableau montre bien que le niveau d'odeur augmente avec l'âge des canards.

IV.2.2.3 Etude de la fréquence de raclage

Deux fréquences de raclage ont été étudiées, 1 jour et 7 jours, mais aucune influence n'a été constatée. Les saisons, la qualité de la ventilation et l'âge des canards interfèrent davantage sur l'ambiance interne des bâtiments. Toutefois, un raclage journalier est à préconiser pour cet élevage car le lisier est très sec, sinon il faut adapter la fréquence de raclage en fonction de la qualité de lisier.

IV.2.3 Mise en place du travail

Il a d'abord fallu se mettre d'accord sur les périodes intéressantes de mesures. Comme l'odeur varie en fonction de l'âge des canards, il est judicieux de venir plusieurs fois dans la vie d'un même lot d'animaux. Il a été convenu de quatre passages, le premier servant de mise en place et d'établissement du cahier des charges des mesures ultérieures. Les dates retenues pour les mesures étaient les 5 et 6 juillet, les 12 et 13 juillet et enfin les 25 et 26 juillet 2005.

Ensuite, nous avons choisi l'emplacement du nez dans un bâtiment. Il a été convenu de placer le prototype au centre du bâtiment et à hauteur de canards, tout en protégeant au maximum l'appareil des animaux. Comme le nez doit être constamment alimenté, nous avons ajouté une batterie qui nous permet de le déplacer si nécessaire, sinon pendant les mesures à l'intérieur des bâtiments il était branché sur secteur. De plus, les capteurs contenus dans le nez ont besoin de périodes de régénération : nous avons choisi de faire des études de deux heures consécutives avec une régénération d'une demi-heure entre chaque mesure.

Toutes nos mesures ont été réalisées en collaboration avec ITAVI, qui étudiait l'influence de traitements chimiques sur l'odeur des fientes de canards. Ils cherchaient à mettre en évidence la possibilité de neutraliser les odeurs par la vaporisation de différents produits. Pour cela, une personne prenait des mesures ponctuelles de NH_3 et de H_2S à l'aide de tubes colorimétriques dans les deux bâtiments, un bâtiment témoin et un bâtiment traité. Sachant que les deux bâtiments ont une orientation différente (Nord ou Sud), les traitements doivent être étudiés dans chacun d'entre eux. Le temps d'étude était d'une journée. Des relevés de température et d'humidité à l'extérieur des bâtiments ont aussi été réalisés. De plus à chacun de nos passages, une analyse par un jury de nez de l'ambiance du bâtiment (témoin) a été réalisée [80].

Nous avons étudié l'ambiance des bâtiments témoins, car notre nez était en phase de reconnaissance. L'air étudié ne devait pas être pollué par un produit chimique contenant des molécules gazeuses autres que celles à étudier dans notre projet.

IV.3 Protocole de mesure

Comme le nez fonctionne à partir d'un niveau de référence stabilisé, avant chaque début de cycle de mesures il faut le régénérer. Il faut choisir un endroit, le plus neutre possible, c'est-à-dire contenant le moins possible de molécules gazeuses polluantes à analyser. Nous avons choisi un endroit assez éloigné aux alentours de la ferme, en prenant soin de faire la régénération toujours au même endroit.

Afin de s'assurer du bon fonctionnement de notre installation, la première mesure (démonstration) a été faite à l'aide d'un ordinateur portable qui permettait de visualiser les données du nez électronique en direct. Par la suite, l'ordinateur n'a été utilisé que pour transférer et vérifier les données inscrites sur la carte.

Une journée type de mesure :

- une heure de régénération à l'extérieur des bâtiments,
- deux heures de mesures en continu, en prenant soin de noter l'heure de départ des mesures, le numéro du fichier de mesure, les conditions atmosphériques extérieures et le comportement des canards,
- mesures simultanées de NH_3 et H_2S toutes les heures environ en corrélation avec des relevés de température et d'humidité,
- le relevé des résultats obtenus sur la carte,
- la régénération,
- un autre cycle de mesures.

On peut remarquer que le protocole de mesures est sensiblement identique à celui de la caractérisation des capteurs en laboratoire. Seuls les temps de passage de l'atmosphère gazeuse et de régénération diffèrent.

IV.4 Exploitation des données

IV.4.1 Traitements des données de la carte mémoire-utilisateur

La carte enregistre les données dans des fichiers numérotés de 1 à 50 qui se présentent de la façon suivante :

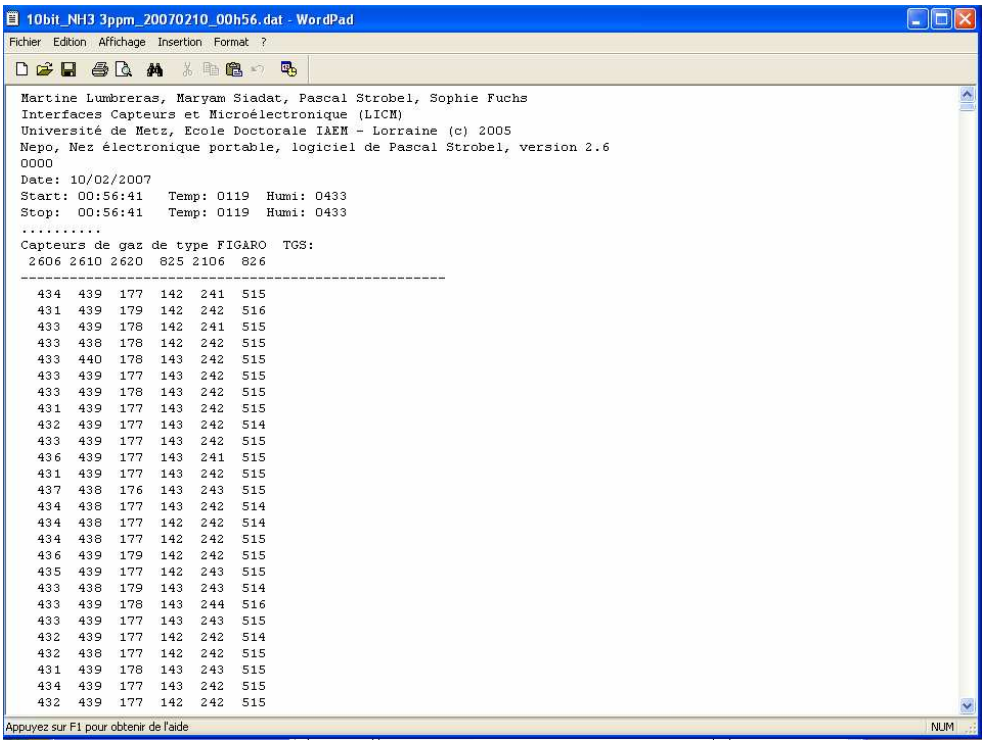


Figure IV-3 : Interface carte mémoire- utilisateur

Il y a 6 colonnes représentant les 6 capteurs et 3600 lignes qui donnent les valeurs de conductance (exprimées en 10 bits) des capteurs toutes les secondes. Ces données sont exploitables sur Excel et nous donnent des mesures dites en « temps réel ». Celles-ci étant beaucoup trop bruitées, à cause des mouvements des canards, nous avons décidé de ne garder que 4 des six capteurs et de filtrer ces signaux. Les capteurs choisis sont ceux dédiés à NH_3 et H_2S (TGS 826 et TGS 2602), le TGS 825 qui est dédié à H_2S mais qui est sensible à l'humidité et le TGS 2106 qui réagit fortement aux variations d'odeur dans notre étude.

Les températures (temp) et humidités (humi) sont exprimées en 10 bits.

IV.4.2 Mesures en temps réel

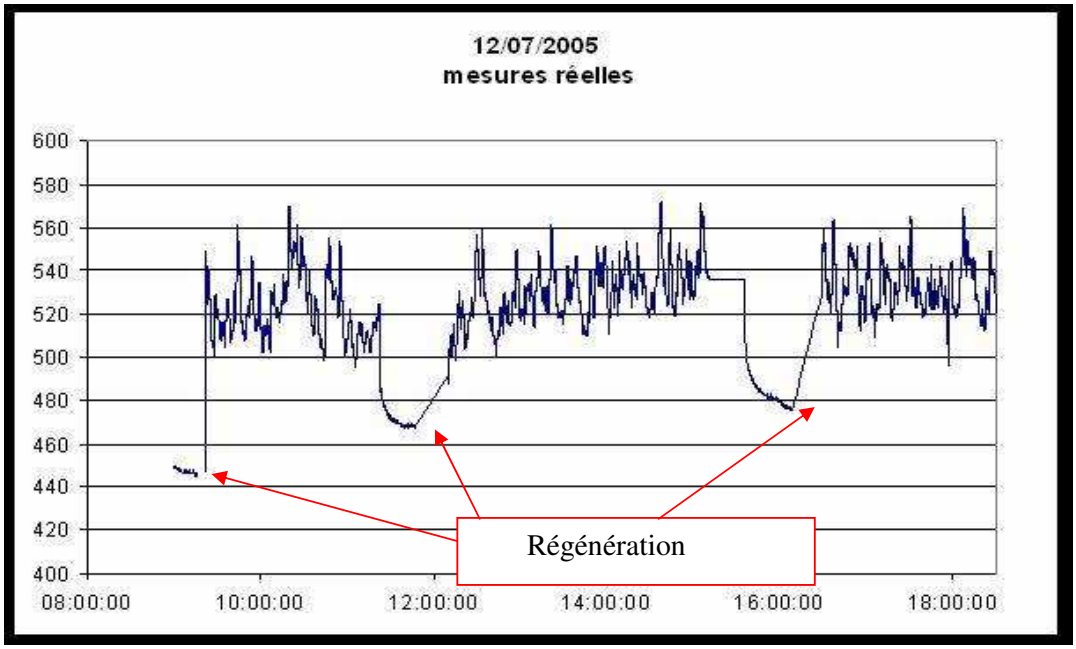


Figure IV-4 : Réponse d'un capteur en temps réel

La figure IV-2 illustre le comportement d'un capteur dans un bâtiment de canards, les valeurs des conductances sont exprimées en 10 bits (tensions analogiques converties). Le microcontrôleur est programmé pour effectuer une mesure par seconde, mais pour cette application ce temps de balayage est trop rapide. En effet, nous ne pouvons pas à partir de ces données évaluer la variation de conductance des capteurs et donner ainsi avec précision le niveau d'odeur.

Les autres capteurs de la matrice ont le même comportement, ils présentent tous une réponse de type réducteur, avec des sensibilités différentes en fonction de leurs affinités aux gaz détectés. De plus, chaque capteur possédant sa propre résistance de charge, il est impossible de les comparer sur un même graphique car ils ne possèdent pas la même ligne de base.

IV.4.3 Filtrage des mesures brutes

Dans un premier temps, nous avons réalisé 3 filtres différents, qui correspondent à des moyennes sur 1 minute calculées de manière différentes.

Filtre 1 : $X_n^{moy} = \left(\sum_{k=-60}^{+60} X_{n+k}\right) / 120$ pour n= multiple de 60

Filtre 2 : $X_n^{moy} = \left(\sum_{k=-30}^{+30} X_{n+k}\right) /60$ pour n = multiple de 60

Filtre 3 : $X_n^{moy} = \left(\sum_{k=0}^{60} X_{n+k}\right) /60$ pour n= multiple de 60

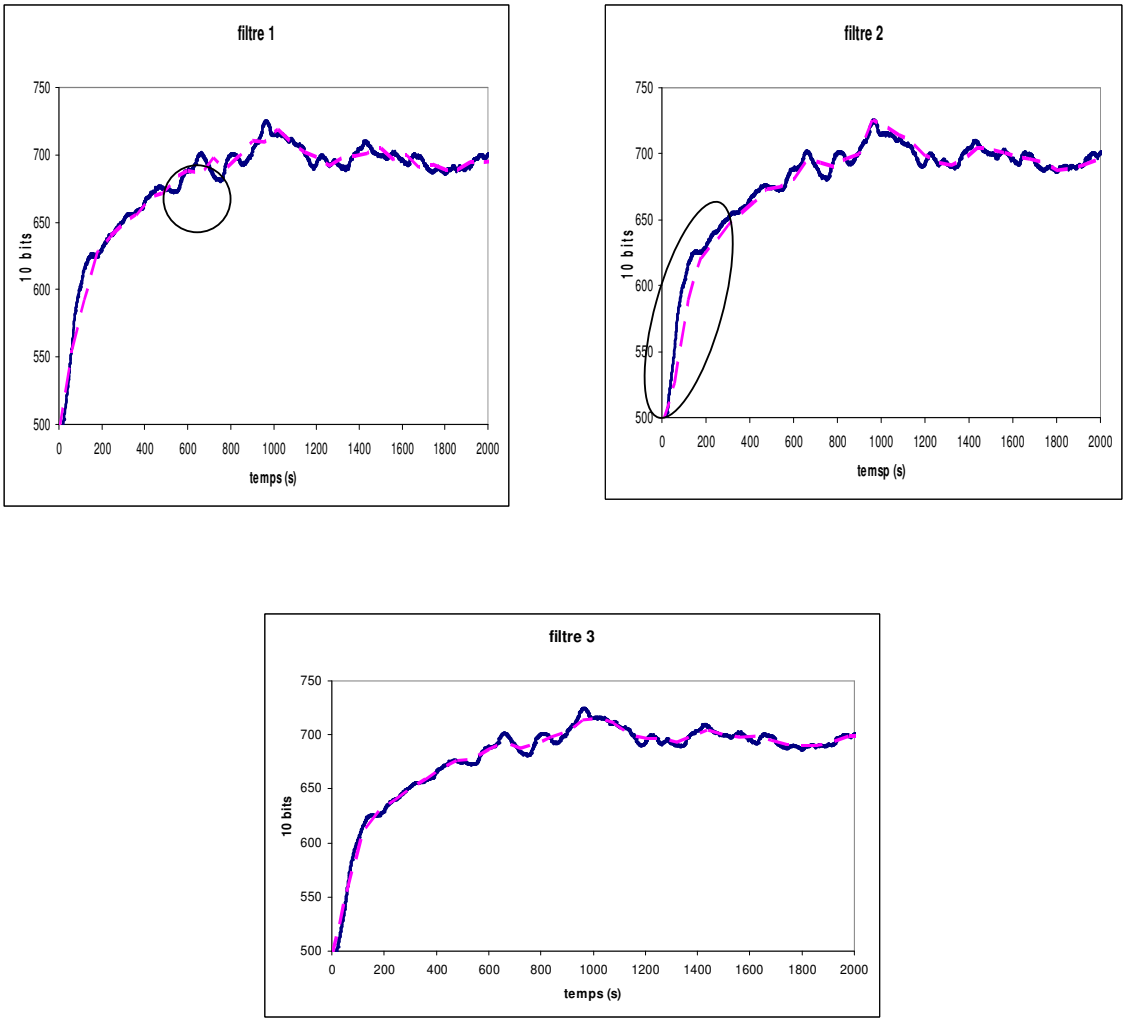


Figure IV-5 : Les différents filtrages

Après comparaison des signaux obtenus à l'aide de chacun des filtres du signal brut, nous avons choisi de garder le troisième filtre, qui respecte bien les variations du signal tout en effaçant une partie du bruit. Les deux autres filtres présentent un décalage temporel (zones encerclées) : sur le premier filtre, les pics apparaissent plus tard, sur le deuxième, les phases de montée sont décalées.

IV.4.4 Sensibilité

Nous allons ensuite, et pour le reste de l'étude, travailler sur le signal filtré qui est représentatif du signal réel (filtre 3). Dans un deuxième temps, nous avons choisi de présenter les résultats en sensibilité en utilisant la formule $\mathbf{(R-R_0)/R_0}$, afin que tous les signaux soient au même niveau, et de pouvoir les comparer plus facilement.

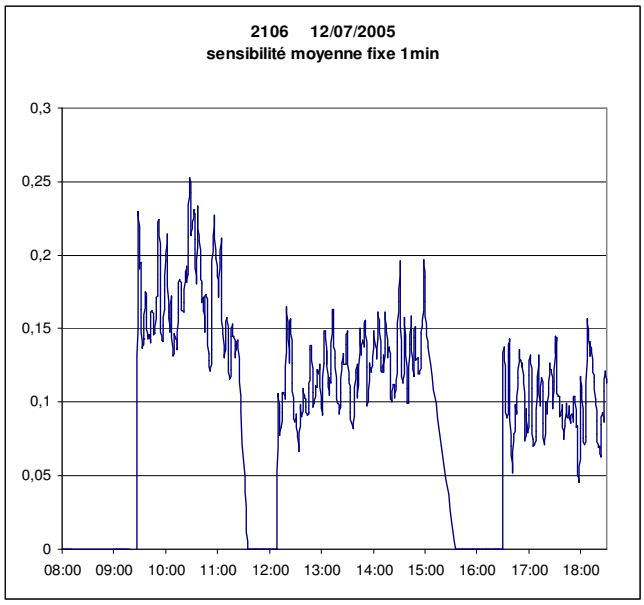


Figure IV-6 : Signal filtré en sensibilité

On peut remarquer que le signal filtré reste bruité, mais nous avons déjà réduit le nombre de mesures sur une heure de 3600 à 60 points. Ainsi, nous n'éliminons pas des variations qui pourraient survenir brusquement.

IV.4.5 Deuxième filtrage

Dans un troisième temps, nous avons cherché à réaliser d'autres filtrages sur le signal déjà traité, afin de dégager la réponse en continu plus lisible du nez électronique. Par exemple, des moyennes mobiles sur 5 ou 10 minutes. Une moyenne mobile est une moyenne calculée sur un nombre de points (correspondant à 5 ou 10 minutes) avec un décalage différent (les points de départ de chaque intervalle de temps étant séparés de 1 minute).

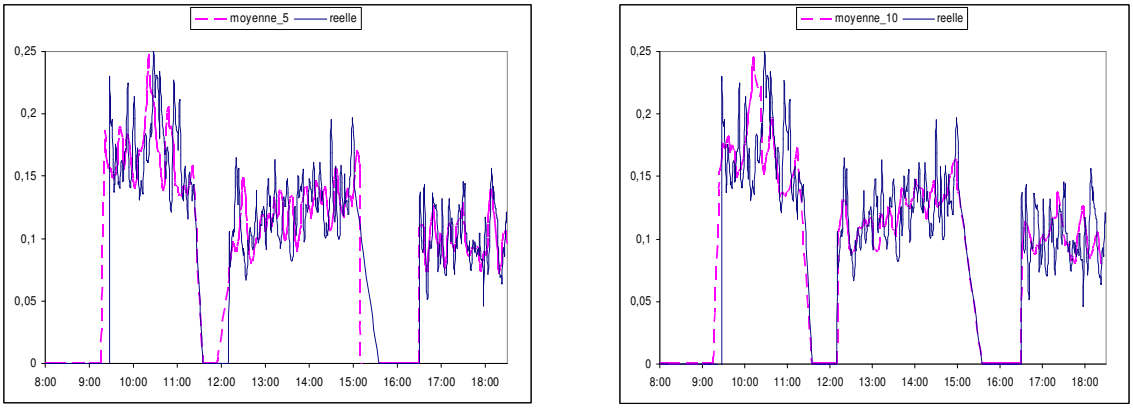


Figure IV-7 : Comparaison de moyennes mobiles sur 5 minutes et sur 10 minutes

Les figures précédentes représentent la superposition des signaux filtrés (moyenne mobile sur 5 minutes et sur 10 minutes) et du signal réel. On remarque que la moyenne mobile sur 10 minutes montre un trop grand décalage temporel, le pic d'odeur qui est détecté à 10h30 se retrouve à 10h00 sur le graphique présentant la moyenne mobile. Alors que pour celui la moyenne mobile sur 5 minutes le décalage temporel est acceptable. Nous avons donc choisi de travailler sur le signal filtré à l'aide de la moyenne mobile sur 5 minutes.

IV.4.6 Découpage en paliers

Enfin, pour établir nos conclusions, quant au niveau d'odeur, nous avons choisi de représenter ces signaux par paliers. Le niveau de ces paliers correspond à la moyenne des valeurs du signal filtré, pour chaque intervalle de temps étudié. Ceci nous permet d'effacer totalement le bruit et de comparer des niveaux d'odeur.



Figure IV-8 : Comparaison courbe réelle - représentation en paliers

Nous pouvons remarquer que, sur cette figure en palier, le niveau d'odeurs varie en fonction de l'heure. Une différence aussi sensible de paliers se vérifie pour les quatre capteurs les plus représentatifs des gaz présents dans l'atmosphère étudiée. Si on compare le niveau d'odeur avec l'activité des canards, on peut en déduire que l'odeur varie en fonction de l'activité des animaux. En effet le matin, les canards bougent beaucoup et font ainsi circuler l'air dans le bâtiment, l'après-midi ils dorment et empêchent ainsi l'odeur des bacs de raclage de remonter trop intensément à la surface, enfin ils reprennent une activité vers 16h00 ce qui fait à nouveau augmenter le niveau d'odeur dans le bâtiment.

Afin d'obtenir une meilleure précision, nous avons découpé chaque paliers en 2 ou 4 plages. Pour cela, nous avons découpé chaque phase d'étude en deux ou quatre et nous avons calculé les moyennes pour ces nouveaux paliers.

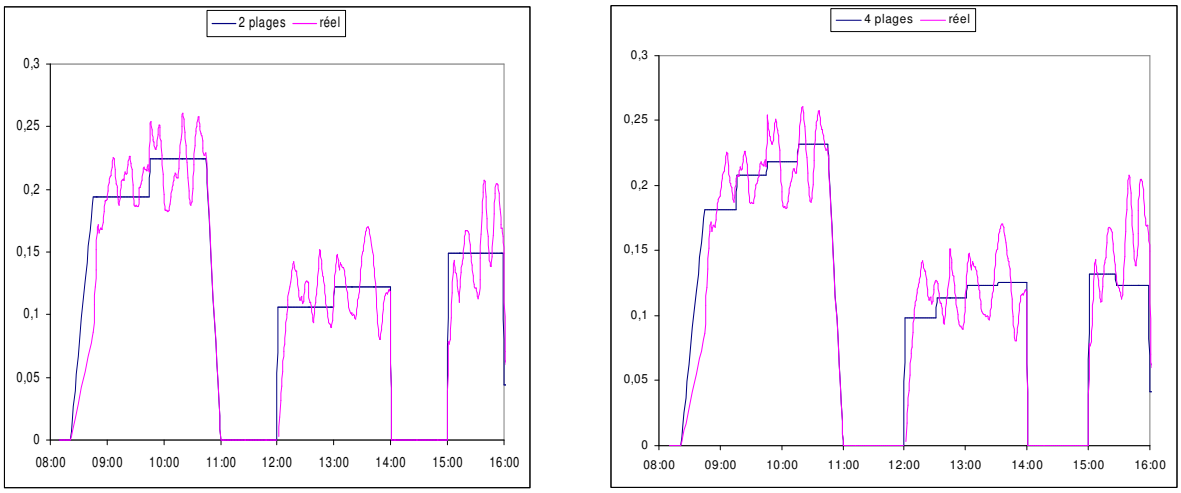


Figure IV-9 : Découpage des paliers en 2 ou 4 plages

Ce découpage nous servira pour la classification des résultats (chapitre 6)

IV.4.7 Analyse des résultats

Pour l'analyse des résultats nous nous intéressons aux derniers signaux, que nous appelons représentations en paliers.

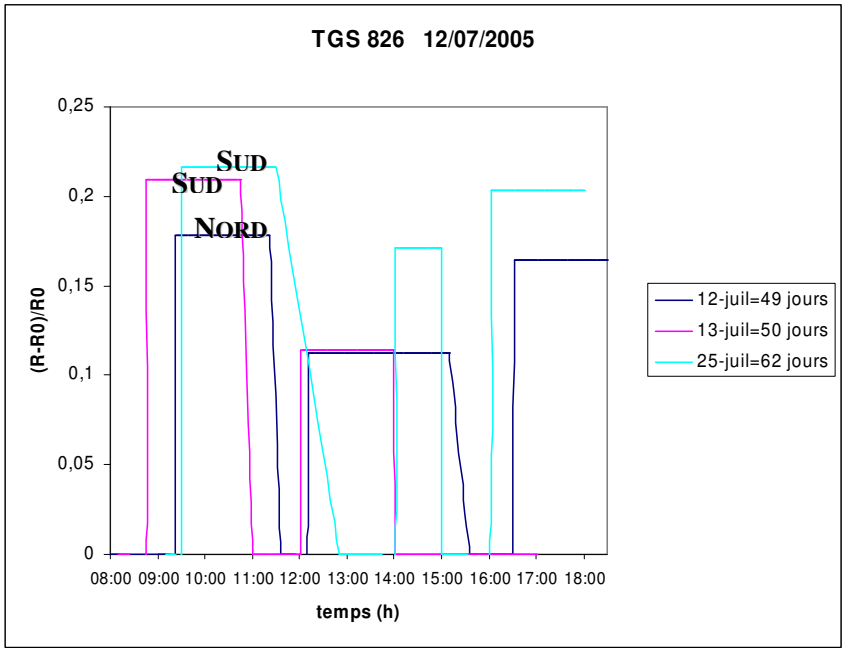


Figure IV-10 : Représentation en paliers

La figure IV-10, nous amène à plusieurs remarques. La première est qu'il se dégage trois niveaux d'odeur au cours d'une journée d'étude. Ces niveaux d'odeur correspondent aux différentes phases d'activité des canards : une forte activité le matin, une baisse d'activité l'après-midi suivie par une reprise d'activité en fin de journée. De plus, ces variations journalières se reproduisent à chaque date d'étude.

La deuxième constatation est que l'odeur évolue avec l'âge des canards, si on compare les trois dates de mesure (l'après-midi par exemple) le niveau d'odeur est plus faible le 12 et 13 juillet que le 25 juillet.

Le 12 juillet les mesures ont été faites dans le bâtiment Nord et les 13 et 25 juillet dans le bâtiment Sud. Si on prend en compte l'orientation des bâtiments, (entre le 12 et 13 juillet) on remarque que le bâtiment Sud est celui où l'odeur est la plus forte. De plus, si on compare ces

résultats aux valeurs moyennes d'humidité (tableau IV-2), on constate que le taux d'humidité est systématiquement plus haut dans le bâtiment Sud (indépendamment du traitement) alors que la température est constante(environ 27°C). Donc, le taux d'humidité dépend de l'orientation des bâtiments, qui influence ainsi le niveau d'odeur perçu par le nez électronique.

IV.5 Comparaison de nos résultats avec les autres méthodes d'analyse

IV.5.1 Tubes colorimétriques

Durant chaque période de mesures, le taux de NH_3 et de H_2S a été contrôlé à l'aide de tubes colorimétriques, comme le montre les relevés suivants :

JOUR 1 : 12/07/2005										
Heure de la mesure	Bâtiment Nord (Témoin)				Bâtiment Sud (Traité)				T°ext	H% ext
	NH3a	H2Sa	T'a	H%a	NH3a	H2Sa	T'a	H%a		
9:30	4		23,3	64,3	11		24,5	58,4	22,4	58,4
10:30	4	0	24,6	58,6	9	0,15	26,1	67,1	26,7	47,2
12:00	2		26,8	51,8	5		26,9	63,3	27,3	46,6
13:30	2,5		27,7	49,7	5		27,1	55,3	27,1	44,2
15:00	4		29,2	48,3	8		29,5	53,5	28,3	45,1
16:30	4,5		28,4	43,2	6,5		28,4	58,6	28,4	39,9
18:00	3		28,7	44,6	12		28,2	54,4	27,7	43,7
19:30	3	0,05	28,6	48,2	5	0,05	27,7	44,5	27,1	44,5
moyenne	3,38	0,03	27,16	51,09	7,69	0,10	27,30	56,89	26,88	46,20
JOUR 2 : 13/07/2005										
Heure de la mesure	Bâtiment Nord (Traité)				Bâtiment Sud (Témoin)				T°ext	H% ext
	NH3a	H2Sa	T'a	H%a	NH3a	H2Sa	T'a	H%a		
8:30	2		24,2	65,3	5		24,2	66,8	22,5	65,9
10:30	3,5		24,2	66,6	1,5		25,1	59,4	25,5	57,1
12:00	2	0	26,7	54,5	6	0,1	26	61,8	27,7	52,7
13:30	2		27,2	52,1	21		26,9	63,7	27	47,5
15:00	2		28,9	50,1	4,5		28,1	48,3	29,1	43,9
16:30	3,5		29	50,2	6		28,6	53,3	28,3	43,3
17:45	5		28,7	46,7	6,5		29,1	48,3	29,6	40,6
19:00	11	0,05	29,9	48,7	8	0,1	29,9	56,6	28,4	42,3
moyenne	3,875	0,025	27,35	54,275	7,3125	0,1	27,2375	57,275	27,2625	49,1625

Tableau IV-2 : Résultats de tubes colorimétriques

Ce tableau compare un bâtiment témoin et un bâtiment traité, dans ce dernier on vaporise à intervalle de temps régulier un produit neutralisant les odeurs. Effectivement, en plus de notre étude, les exploitants ont étudié l'influence de plusieurs produits masquants d'odeur. Nous avons toujours placé le nez électronique dans le bâtiment témoin, car nous ne voulions pas être gênés par l'odeur d'un produit étranger.

A partir de ces valeurs nous avons pu comparer nos résultats avec ceux obtenus par cette méthode ponctuelle. Les valeurs de colorimétrie sont divisées par un coefficient afin de pouvoir superposer les courbes obtenues par les deux méthodes.

Les résultats sont présentés sur la figure suivante, en bleu les valeurs obtenues par les tubes colorimétriques en rose les résultats du nez électronique (chaque palier est divisé en deux, pour un peu plus de précision).

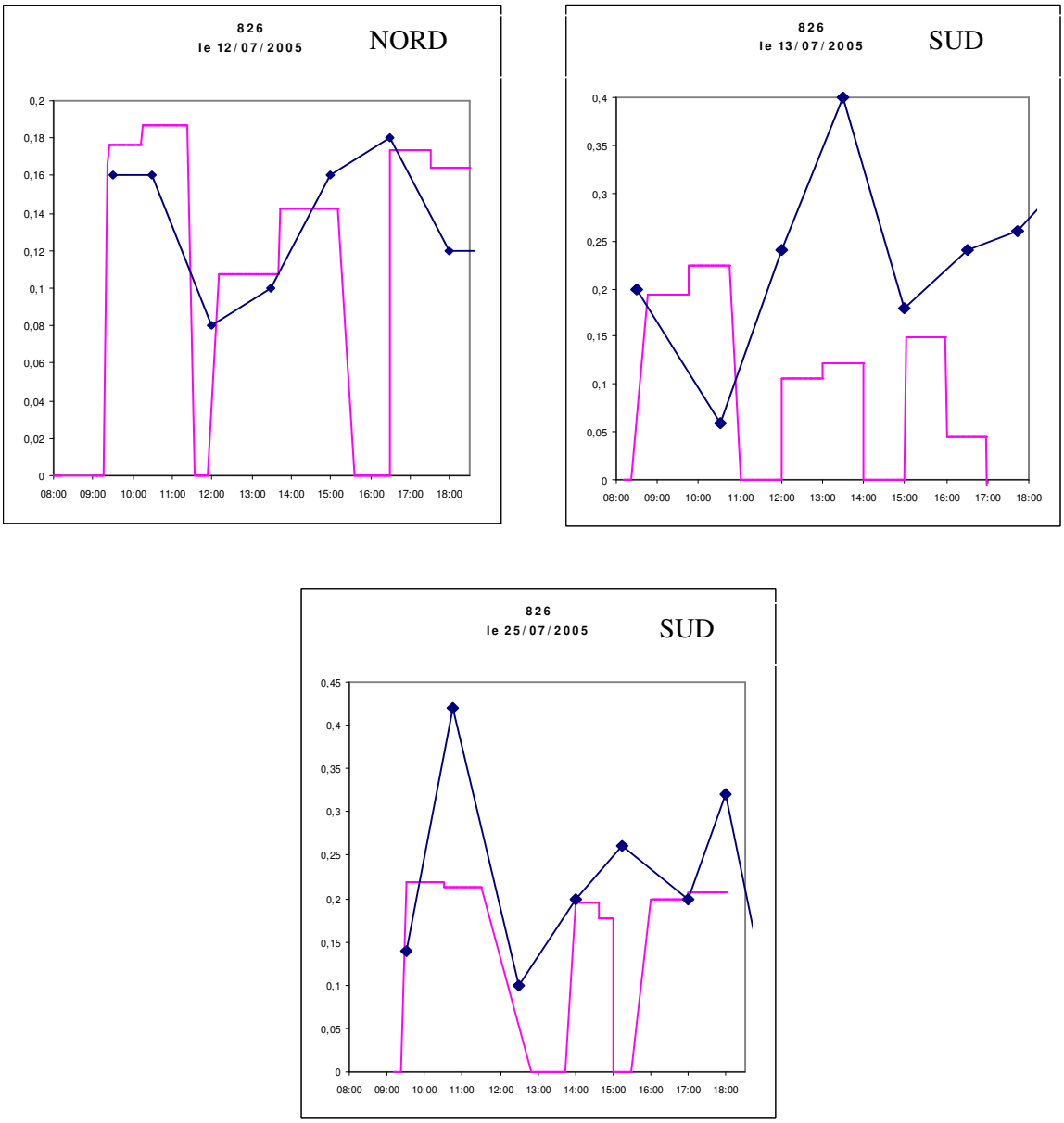


Figure IV-11 : Analogie entre les valeurs en palier et les valeurs des tubes colorimétriques

Nous avons choisi de comparer les signaux pour chacune des trois périodes de mesures, en prenant en compte l'orientation des bâtiments. Pour le 12 juillet, bâtiment Nord, nous pouvons observer une bonne adéquation. En effet, lorsque le taux de NH_3 diminue, le niveau des paliers descend, et inversement lorsque le taux de NH_3 augmente, le niveau des paliers monte. Alors que, pour les 13 et 25 juillet, bâtiment Sud, nous n'observons pas une bonne adéquation.

Ceci est certainement dû aux mesures prises avec les tubes colorimétriques qui ne reflètent pas la continuité de l'intensité de l'odeur. En effet, ces mesures sont des mesures ponctuelles, alors que nos valeurs sont des moyennes de valeurs prises en continu par le nez électronique. Mais même si le phénomène de « bouffée » existe, notre nez est capable de le détecter car il réagit en « temps réel ». De plus, s'il y a effectivement une bouffée au moment de la mesure, la personne responsable des mesures devrait la sentir. Or, ici ça n'a pas été le cas.

Il est donc difficile de conclure sur l'efficacité des tubes colorimétriques. De plus, cette méthode est très onéreuse car il faut utiliser un tube par mesure et le résultat n'est visiblement pas fiable. Notre nez électronique est plus fiable, car ses capteurs ont été caractérisés en laboratoire sous NH_3 et H_2S et les résultats obtenus ont été validés par des méthodes mathématiques. Il tient compte de tous les facteurs influençant la mesure (humidité, température…), contrairement aux tubes colorimétriques dont la réponse peut être faussée par un taux d'humidité élevé. Enfin, il s'adapte parfaitement à la mesure en continu.

IV.5.2 Jury de nez

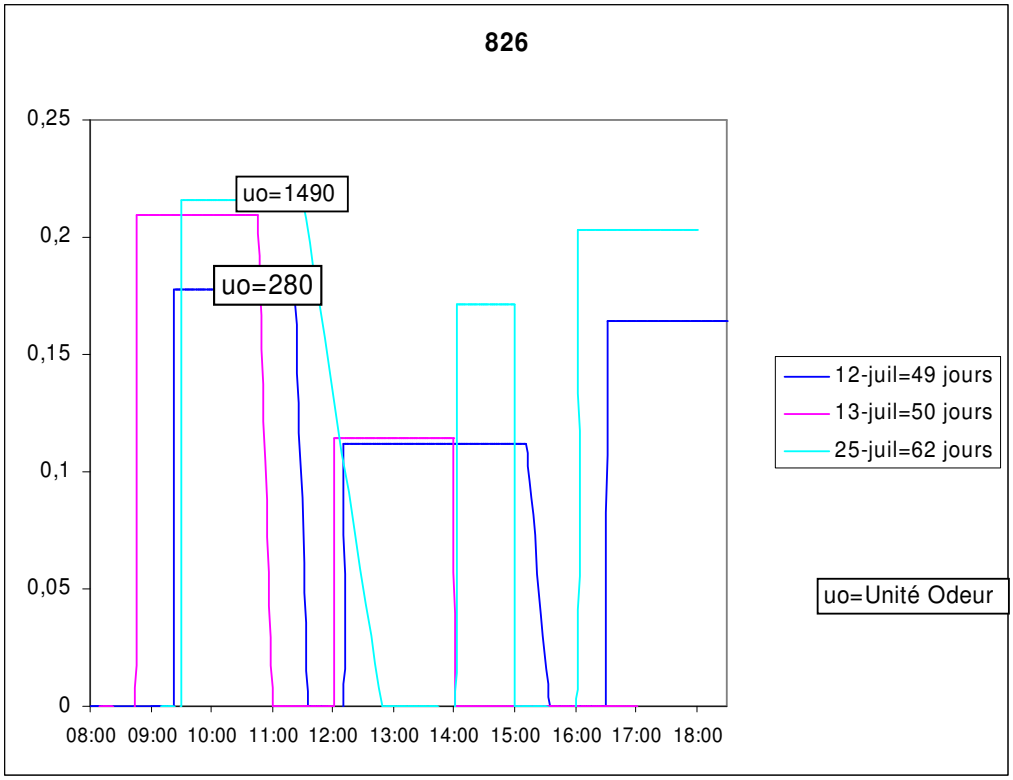


Figure IV-12 : Analogie entre Unités Odeur et olfactométrie

Les 12 et 25 juillet des prélèvements gazeux ont été effectués respectivement dans les bâtiments Nord et Sud qui étaient tous les deux non traités. Ces prélèvements ont été analysés par un jury de nez qualifié. Les résultats obtenus caractérisent un niveau d'odeur, exprimé en Unité Odeurs. Le niveau d'odeurs augmente avec l'âge des canards, il est multiplié par 5 (de 280 UO à 1490 UO) en deux semaines. Les valeurs obtenues sont en concordance avec nos résultats, même si le coefficient multiplicateur n'est pas aussi fort, seulement 1,22.

Le jury de nez est une méthode fiable, mais qui présente plusieurs inconvénients majeurs : l'analyse ne se fait pas sur place et nécessite donc des prélèvements ponctuels, elle fait appel à la subjectivité humaine et elle est onéreuse. Une fois de plus notre nez électronique présente une alternative intéressante à cette méthode d'analyse de l'odeur, par son fonctionnement continu et son jugement totalement objectif.

IV.6 Conclusion

Le travail demandé, qui était d'évaluer l'odeur de fientes de canards dans un bâtiment statique, montre les conclusions suivantes :

- l'odeur varie suivant l'orientation des bâtiments (Nord ou Sud) et du taux d'humidité de l'air extérieur.

- l'odeur évolue aussi avec les animaux (figureIV-13). Le niveau d'odeur est fonction de la place qu'ils occupent (âge des canards), et de leurs activités. Si les animaux sont en activité le niveau d'odeur est élevé.

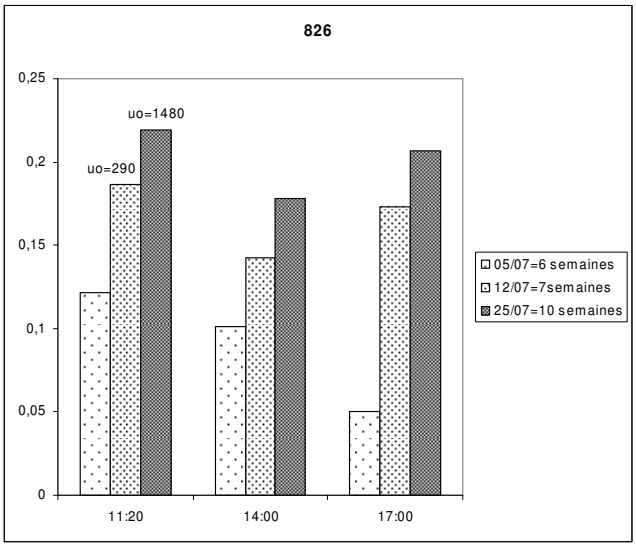


Figure IV-13 : Niveau odeur en fonction de l'âge des canards+ Unités Odeur

L'avantage non négligeable du nez électronique dans cette application est la mesure en continu de l'ambiance atmosphérique à l'intérieur des bâtiments [63]. Cet appareil peut être relié à un dispositif permettant d'alerter les exploitants, en cas de détection d'une forte odeur. Ce dispositif peut déclencher l'ouverture des battants du bâtiment, ou envoyer un produit neutralisant. Toutes sortes de techniques pouvant atténuer l'odeur sont envisageables.

CHAPITRE V :
CARACTERISATION EN LABORATOIRE DES CAPTEURS POLYMERES

V CARACTERISATION EN LABORATOIRE DES CAPTEURS POLYMERES

V.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les capteurs à oxydes métalliques sont très performants dans une application comme le nez électronique, mais ils présentent tout de même un inconvénient majeur, leur consommation d'énergie. Notre prototype devant impérativement être portable, nous nous sommes intéressés au développement de capteurs polymères [64, 65], en association avec Mme le professeur Rodriguez-mendez de l'Université de Valladolid (Espagne). Dans le chier des charges élaboré conjointement, les capteurs étaient fabriqués en Espagne et nous devions faire des mesures sous gaz afin de tester leur sensibilité aux différents gaz étudiés et contrôler leur reproductibilité à court et moyen terme.

Des études ont déjà été réalisées sur la détection d'odeur avec ce type de capteur [30, 38], comme les vapeurs d'alcool [70, 71] ou l'huile d'olive [72], mais jamais sur des gaz de pollution atmosphérique [31].

Ce travail s'est déroulé en deux étapes fondamentales, la détermination du seuil de détection de chaque gaz et la reproductibilité des mesures.

V.2 Les capteurs

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, il existe plusieurs familles de polymères, dans notre cas le monomère de polymérisation est le thiophène choisi pour son faible potentiel d'oxydation et ses bonnes propriétés électrochimiques et mécaniques [77]. Les polymères à base de thiophène ont déjà été utilisés avec succès comme élément sensible de capteurs [38, 39, 40].

Le substrat de verre est recouvert d'électrodes ITO (indium tin oxyde) sur lesquelles est déposé par électropolymérisation le thiophène. Il se forme alors, de façon électrochimique, un film de poly-3-methylthiophene (P3MT) sur les électrodes séparées de 50∝m [74].

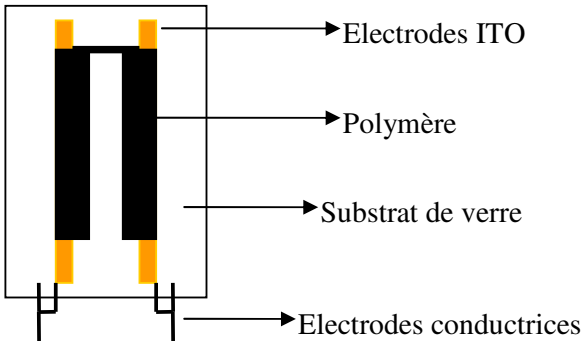


Figure V-1 : Schéma d'un capteur polymère

Les capteurs poly-3-méthylthiophène ainsi obtenus sont dopés avec 4 agents dopants différents : le lithium perchlorate ($LiClO_4$), le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP), tétrafluoroborate de tétrabutylammonium ($TBABF_4$), sulfonate de trifluorométhane de lithium ($LiCF_3SO_3$) [75]. Nous obtenus ainsi quatre familles de capteurs (A, B, C, D).

Les capteurs ont été obtenus par chronopotentiométrie. Trois électrodes sont placées dans une électrolyte qui contient le dopant, une électrode de contrôle ($Ag/AgNO_3$), une électrode de contact et une électrode de travail (le capteur). On envoie un faible courant entre les deux dernières électrodes, et on mesure la différence de potentiel (E) ainsi créée en fonction du temps. Le tableau V-1 montre les conditions de dépôt pour chacune des familles de capteurs [73, 76]. La colonne "temps" indique le temps écoulé pour obtenir la différence de potentiel maximale.

Capteurs	Dopants	Technique	Temps (s)	Courant (mA)
A	$LiClO_4$	CP	360	0.2
B	$TBAClO_4$	CP	400	0.2
C	$TBABF_4$	CP	360	0.2
D	$LiCF_3SO_3$	CP	240	0.2

Tableau V-1 : Paramètres de fabrication des capteurs polymères

De plus, pour chaque famille ont été fabriqués 6 capteurs ou « frères de capteurs », numérotés de 1 à 6, afin de vérifier la reproductibilité de la méthode de fabrication des capteurs.

Toute cette partie "fabrication des capteurs" a été réalisée à l'Université de Valladolid en Espagne, sous la direction de Mme le Professeur Rodriguez-Mendez qui m'a invité dans son Laboratoire, durant une semaine, pour étudier et réaliser des capteurs polymères.

V.3 Cellule de mesure

Comme nous possédons quatre familles de capteurs, nous voulons donc faire des mesures, en simultané, sur quatre capteurs. Pour cela, nous avons fait construire une boîte parallélépipédique de dimension 80 × 30 ×30 mm en acier inoxydable. A l'intérieur de ce rectangle est creusé un espace de travail dont les angles sont arrondis (pour éviter au mélenge gazeux de rester bloqué dans les angles) et l'espace utile est de 10 × 55 ×25 mm, soit environ un volume d'une dizaine de millilitres cubes.

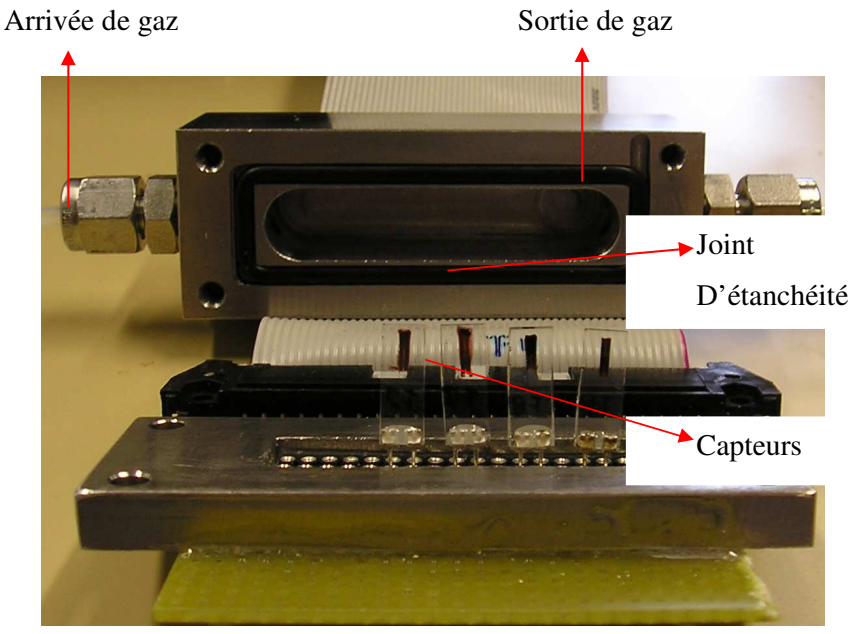


Figure V-2 : Cellule de mesure des capteurs polymères

V.4 Recherche de la sensibilité des capteurs aux gaz polluants

Dans cette première partie du travail, la caractérisation des capteurs polymères sous atmosphère de gaz polluants a été réalisée avec l'aide de deux stagiaires. Nous avons utilisé les frères 1 et 2 de chaque famille. Dans un premier temps, nous avons cherché si ces capteurs répondaient aux gaz cibles H_2S, SO_2 et NO_2, et avec quelle sensibilité.

V.4.1 Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est en partie le même que pour la caractérisation des capteurs à oxydes métalliques. La partie conservée est celle concernant les gaz et leur acheminement vers la cellule de mesure ainsi que le logiciel de commande des gaz et la chambre climatique de mesure.

La différence se situe au niveau de la partie instrumentation du dispositif de mesures. Nous avons relié la cellule de mesure (contenant les capteurs) à un multimètre Keithley 199, et nous enregistrons manuellement les variations de résistance.

V.4.2 Le protocole

Le temps de réaction des capteurs étant de l'ordre de la seconde, nous avons choisi d'envoyer 60 secondes de gaz suivi de 60 secondes d'air synthétique.

Pour la prise de mesures, nous étions trois manipulateurs. Le premier envoyait le mélange gazeux sur les capteurs, à l'aide de l'interface Pastro (interface créée pour commander la rampe de gaz), dans le même temps le deuxième déclenchait le chronomètre, pendant que le dernier prenait les valeurs des résistances toutes les 5 secondes pendant le passage du gaz.

V.4.3 Les résultats obtenus

Tous les résultats se présentent de la façon suivante :

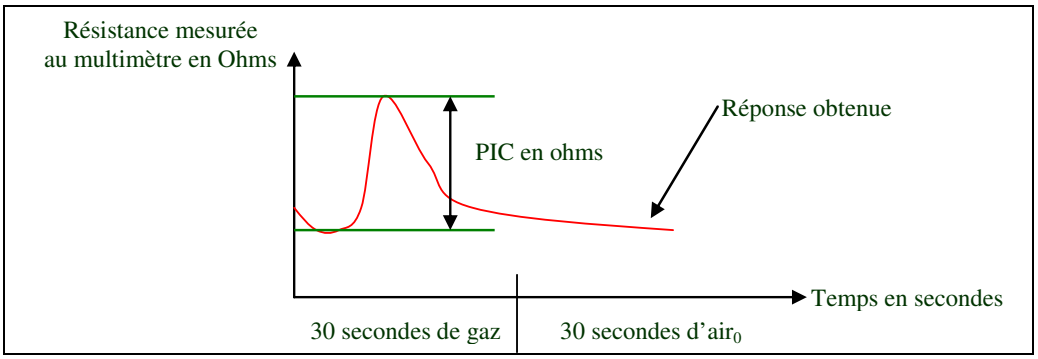


Figure V-3 : Réponse type d'un capteur polymère

Le côté très expérimental de ce travail ne nous permet pas de présenter des résultats. Mais nous pouvons quand même extraire de l'ensemble des données un certain nombre de constatations.

Tout d'abord les capteurs polymères ne différencient pas un gaz oxydant d'un gaz réducteur. Toutes les réponses présentent un pic vers le haut, dont la hauteur diffère en fonction du gaz, de sa concentration et de la nature du polymère :

- pour NO_2, les quatre types de capteurs polymères répondent avec une grande sensibilité, ce qui nous permet d'obtenir un seuil de détection du gaz à 0,1 ppm, et la valeur maximale de détection est fixée à 1ppm.

- pour H_2S et SO_2, le seuil de détection est fixé à 1 ppm avec une valeur maximale à 10 ppm pour H_2S et 20 ppm pour SO_2.

V.5 La reproductibilité à court terme des mesures (2005)

Dans cette deuxième partie fondamentale, nous avons répété des mesures sur un seul des gaz polluants : H_2S, car le traitement des données étant manuel, il nécessite un temps d'analyse conséquent. Notre choix s'est porté sur H_2S parce que les capteurs sont trop sensibles à NO_2 et pas assez sensibles à SO_2. Dans ce cadre, nous avons étudié le comportement des frères 5 et 6 de chaque famille de capteurs, afin de vérifier leur reproductibilité à court terme.

Pour simplifier la prise de mesures, nous avons élaboré une interface sur Labview [41].

V.5.1 Le nouveau dispositif expérimental

Le dispositif expérimental diffère par l'utilisation d'un nouveau multimètre (Keithley 2700) plus performant, relié à un ordinateur. Ce dernier enregistre les données à l'aide d'une interface programmée sous Labview.

Comme précédemment, nous étudions la réponse de quatre capteurs polymères avec différents dopants (A, B, C, D), mais nous avons ajouté un capteur de température et un capteur d'humidité, afin de connaître ces paramètres au plus près des capteurs, les capteurs polymères étant très sensibles aux variations climatiques.

V.5.2 Système d'acquisition

Comme pour les capteurs à oxydes métalliques, nous mesurons une variation de résistance aux bornes du capteur, induite par l'arrivée de molécules gazeuses. Chaque capteur possède une résistance de référence de l'ordre du kilo Ohm ou du Méga Ohm, dont la variation sera de l'ordre de la centaine d'Ohm.

Nous avons dû trouver un multimètre capable de mesurer des grandes résistances avec une grande précision. De plus, le temps de balayage doit être rapide car nous voulons enregistrer les 6 voix en même temps, afin de pouvoir comparer les résultats. Pour cela, nous avons choisi le multimètre Keithley 2700, équipé d'une carte GPIB permettant la communication entre les capteurs et l'appareil de mesure. Ce dispositif est relié à un ordinateur,

où a été installée une interface, dispositif de mesure et utilisateur. La figure suivante montre l'interface graphique réalisée. Elle affiche en temps réel l'évolution du comportement des capteurs sur un même graphique et enregistre, sous forme de tableau, les données à analyser.

V.5.3 Caractérisation des capteurs sous air sec

Nous avons d'abord étudié le comportement des capteurs en fonction de trois concentrations de H_2S (1, 2 et 4 ppm), puis nous avons mis en évidence l'influence des dopants sur ce gaz cible. Enfin, nous avons renouvelé des mesures sous H_2S, un an après les premières mesures, afin de vérifier la reproductibilité à moyen terme des capteurs.

V.5.4 Le protocole

Comme on l'a vu précédemment, les capteurs polymères n'ont pas du tout le même comportement que les capteurs à oxydes métalliques. Effectivement, les capteurs polymères ont un temps de saturation quasi instantané, et la réponse se présente alors sous forme de Pic.

Nous avons choisi d'envoyer 60 minutes d'air synthétique, suivi de 2 minutes de gaz à étudier pour terminer sur une régénération de 15 minutes.

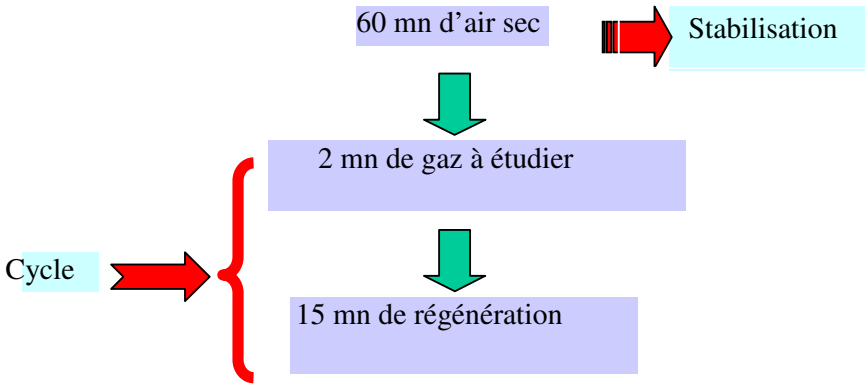


Figure V-4 : Cycle de mesures pour les capteurs polymères

Chaque cycle de mesures est répété six fois.

V.5.5 Résultats sous H_2S

Afin de tester la reproductibilité des capteurs nous avons réalisé des séries de six mesures identiques pour chaque concentration étudiée. Ces concentrations sont 1, 2 et 4 ppm car nous avons remarqué une saturation au-dessus de ces valeurs. Quatre capteurs (un de chaque famille) sont placés simultanément dans la cellule de mesure.

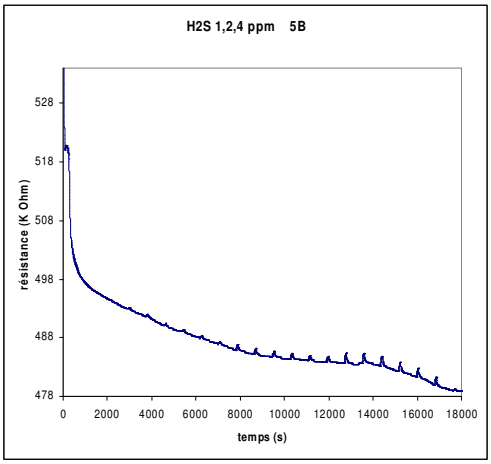


Figure V-5 : Réponse temporelle

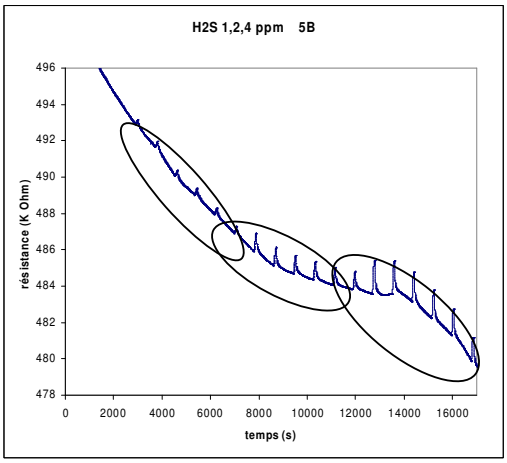


Figure V-6 : Agrandissement

La première figure montre la courbe obtenue en temps réel, et la deuxième est un agrandissement sur la partie intéressante de la réponse temporelle. Tout d'abord lors de la régénération (air synthétique sec pendant 60 minutes) en début de mesure, la ligne de base diminue. Quand il n'y a pas de mesures, les capteurs sont à l'air libre, c'est-à-dire dans une ambiance contenant de l'humidité. Ainsi, l'envoi d'air synthétique sec en début de mesure assèche les capteurs et fait diminuer fortement leur ligne de base. Ensuite, sur la deuxième figure, nous voyons que la ligne de base continue de diminuer, mais de façon nettement moins importante. Et les pics apparaissent successivement sur la courbe, leur hauteur varie bien en fonction de la concentration du gaz, quelle que soit la dérive de la ligne de base. Nous obtenons ainsi trois groupes, comme le montre la figure V-6, qui correspondent à la répétition des mesures.

La détermination de la hauteur de chacun des pics, a été obtenue après agrandissement de chaque courbe de mesures (figure V-6). Nous avons ensuite déterminé graphiquement chaque valeur de R_{max} et R_{min} (figure V-7). Ainsi la hauteur du pic est donnée par :

$$\Delta R = R_{max} \text{ et } R_{min}$$

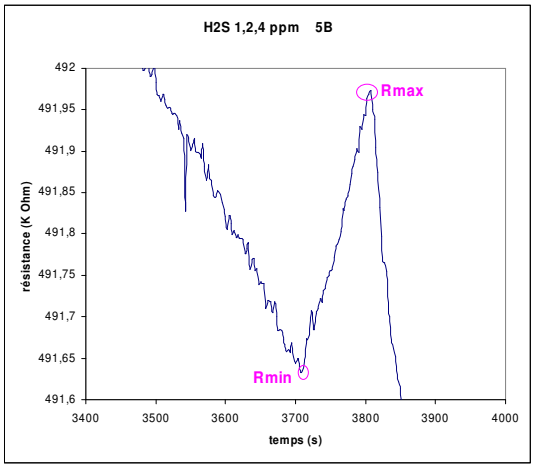


Figure V-7: Détermination des valeurs du pic

V.5.6 Analyse des résultats

A partir des données graphiques obtenues à partir du même cycle de mesures, nous avons établi un tableau relevant les hauteurs de pic à chaque passage de gaz, puis calculé la moyenne, l'écart type et le coefficient de variation des mesures.

5A	1 ppm	2 ppm	4 ppm
1	18	78	145
2		76	132
3	15	71	135
4	15	77	133
5	20	72	124
6	21	68	119
moy	**18**	**73**	**129**
é-t	**2,77**	**3,93**	**9,05**
c v	**0,16**	**0,05**	**0,07**

5B	1 ppm	2 ppm	4 ppm
1	270	808	1477
2	284	754	1345
3	239	739	1393
4	221	695	1284
5	236	738	1237
6	227	655	1189
moy	**246**	**716**	**1290**
é-t	**25,12**	**52,23**	**105,78**
c v	**0,10**	**0,07**	**0,08**

Tableau V-2 : Tableau relevant les valeurs pour chaque concentration de H_2S des capteurs 5A et 5B

Comme le montrent ces deux tableaux, la résistance à vide de chaque famille diffère énormément, pour la famille (A) $\Delta R=18$ en moyenne pour 1 ppm alors que pour la famille (B) $\Delta R=246$.

Si une case est vide, c'est que la valeur de pic correspondante était erronée.

Afin de pouvoir comparer nos résultats, nous avons alors décidé de transformer chaque résultat en sensibilité (tableau V-3), en utilisant la formule : $\mathbf{S = \Delta R / R_0}$, avec R_0 la résistance de base dans notre cas R_{min}.

capteur 5A	1ppm	2ppm	4ppm
1	18	78	145
2		76	132
3	15	71	135
4	15	77	133
5	20	72	124
6	21	68	119
moyenne	**18**	**73**	**129**
écart-type	**2,77**	**3,93**	**9,05**
coeff variation	**0,1559**	**0,0540**	**0,0704**

ΔR / R0	1ppm	2ppm	4ppm
	0,0261	0,1136	0,2124
		0,1108	0,1935
	0,0218	0,1036	0,1979
	0,0218	0,1125	0,0195
	0,0291	0,1053	0,1818
	0,0306	0,0995	0,1745
	0,0258	**0,1076**	**0,1632**
	0,0041	**0,0056**	**0,0716**
	0,1572	**0,0521**	**0,4388**

Tableau V-3 : Tableau convertissant les variations de résistance en sensibilité

V.5.6.1 Reproductibilité à court terme et influence du dopant

La figure V-8 représente la sensibilité d'un capteur de chaque famille à H_2S 2ppm, sur une période de deux mois. Chaque barre représente la moyenne des six hauteurs de pics pris consécutivement, exprimée en sensibilité. Cette figure met en évidence la reproductibilité des mesures, et l'importance du dopant (Tableau V-1). En effet, les hauteurs des quatre barres, pour une même famille, sont respectivement du même ordre de grandeur et la sensibilité est fonction du dopant. Ainsi, la famille du dopant D est trois fois plus sensible à H_2S que la famille du dopant A.

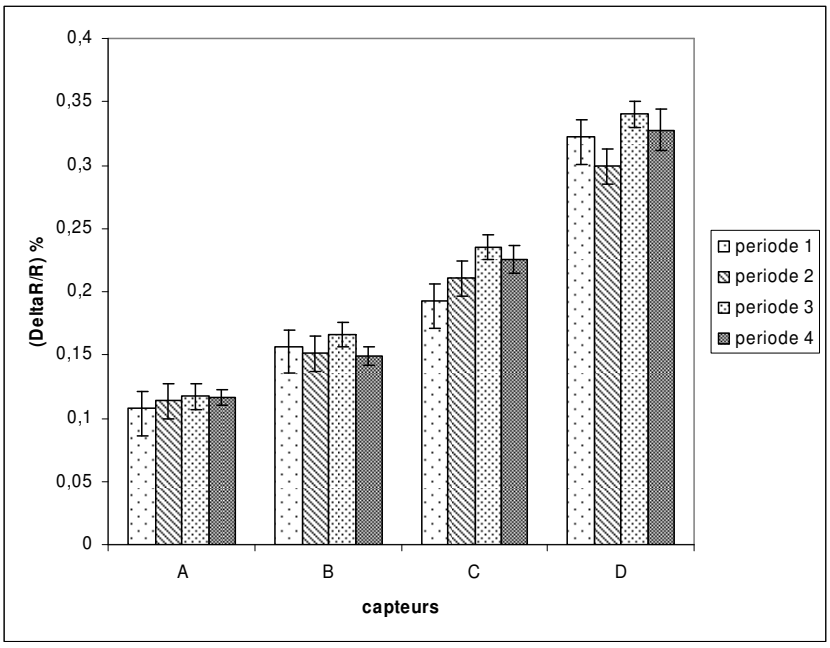


Figure V-8 : Reproductibilité des mesures en 2005

V.5.6.2 Linéarité des résultats

Sur les graphiques temporels (figureV-5 et V-6), on voit que la hauteur des pics varie en fonction de la concentration. Il est intéressant de vérifier si cette variation est linéaire ou non. La figure V-9 montre bien que, pour chaque famille de capteurs, la hauteur de pic est proportionnelle à la concentration, car le coefficient de corrélation est supérieur à 0,9900.

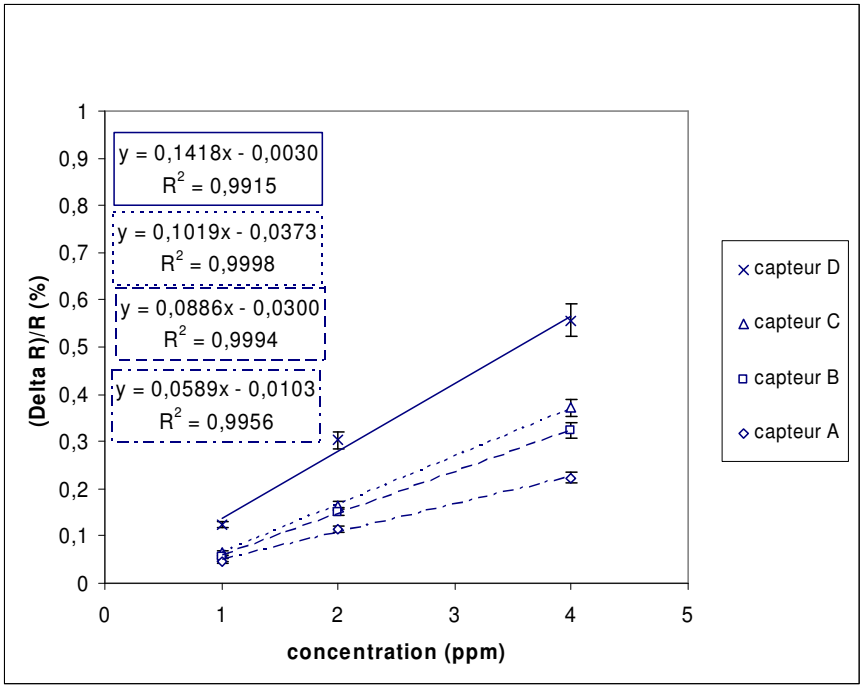


Figure V-9 : Sensibilité des capteurs en fonction de la concentration

V.5.6.3 Reproductibilité à l'intérieur d'une famille de capteurs

Ensuite, nous avons comparé le comportement de deux « frères », d'une même famille de capteurs, sous trois concentrations de gaz (1, 2, 4 ppm de H_2S). Pour cela nous avons calculé les moyennes des valeurs en sensibilité (tableau V-3), le tableau V-4 montre les résultats obtenus pour les « frères de la famille A (capteurs 5A et 6A) :

capteur 5A	1ppm	2ppm	4ppm
période1	0,0258	0,1076	0,1632
période2	0,0441	0,1143	0,2231
période3	0,0327	0,1171	0,1830
période4	0,0281	0,1163	0,1978
moyenne	**0,0327**	**0,1138**	**0,1918**

capteur 6A	1ppm	2ppm	4ppm
période1	0,0176	0,0852	0,1682
période2	0,0360	0,0912	0,1927
période3	0,0328	0,0960	0,2020
période4	0,0370	0,1155	0,0167
moyenne	**0,0309**	**0,0970**	**0,1449**

Tableau V-4 : Valeurs moyennes, par périodes, par concentrations et pour 2 frères de capteurs de la famille A

La figureV-10 (page suivante) illustre les tableaux précédents mais aussi les autres familles de capteurs (A, B, C et D), où chaque barre représente la valeur moyenne des quatre périodes de mesures pour une concentration données. En effet, cette figure montre, dans un premier temps, la reproductibilité des mesures à l'intérieur d'une famille, car à concentrations égales nous obtenons bien des sensibilités égales pour les deux frères d'une même famille (figureV-10). Dans un deuxième temps, nous pouvons observer l'influence des dopants, les valeurs de sensibilités sont différentes pour chaque famille avec le dopant A qui possède la plus faible sensibilité et le dopant D la plus forte (figureV-8). Enfin, ces deux caractéristiques des capteurs polymères se retrouvent pour les trois concentrations étudiées (figureV-10).

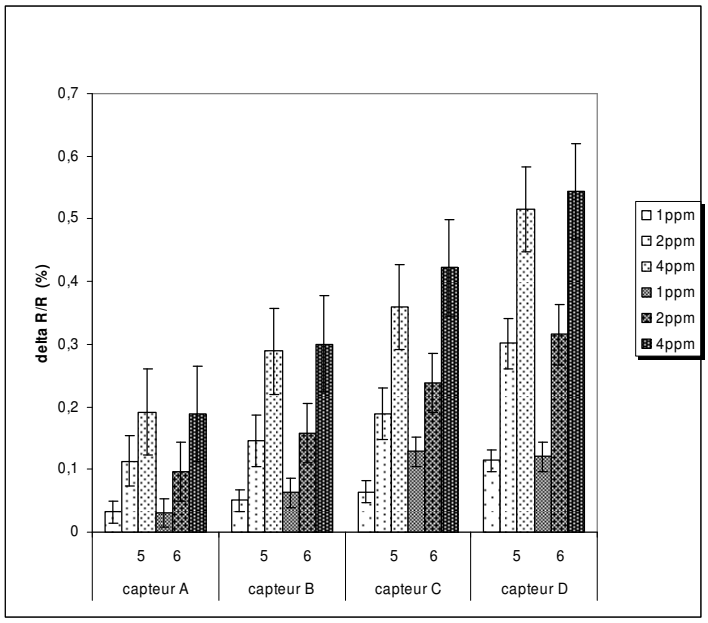


Figure V-10: Sensibilité des capteurs à trois concentrations de H_2S

C'est ainsi que nous pouvons en déduire que la méthode de fabrication des capteurs est fiable car les deux capteurs jumeaux ont sensiblement le même comportement, pour chaque concentration étudiée.

V.6 La reproductibilité à moyen terme (2006)

Un an après la caractérisation des capteurs sous différentes concentrations de H_2S, nous avons testé les capteurs sous H_2S 4ppm. Durant la période d'arrêt, les capteurs ont été conservés sous vide et à l'abri de la lumière.

Pour des raisons liées à l'expérimentation du nez électronique, la température de mesure est passée de 25°C à 33°C. Sachant que les capteurs polymères sont très sensibles à la température, les résultats obtenus en seront le reflet

V.6.1 La reproductibilité à court terme (2006)

La première étape est de vérifier si, un an après, les capteurs possèdent toujours une bonne reproductibilité à court terme. Pour cela, on utilise le même protocole de mesures que celui élaboré en 2005 pour obtenir la figureV-8. C'est-à-dire, que les mesures sont faites toutes les deux semaines pendant deux mois (quatre périodes), que l'on répète six fois un cycle de mesures dont on extrait les valeurs moyennes représentées par les barres sur la figure V-11. Nous avons utilisé les mêmes capteurs que l'année précédente et sous l'influence de H_2S 4 ppm..

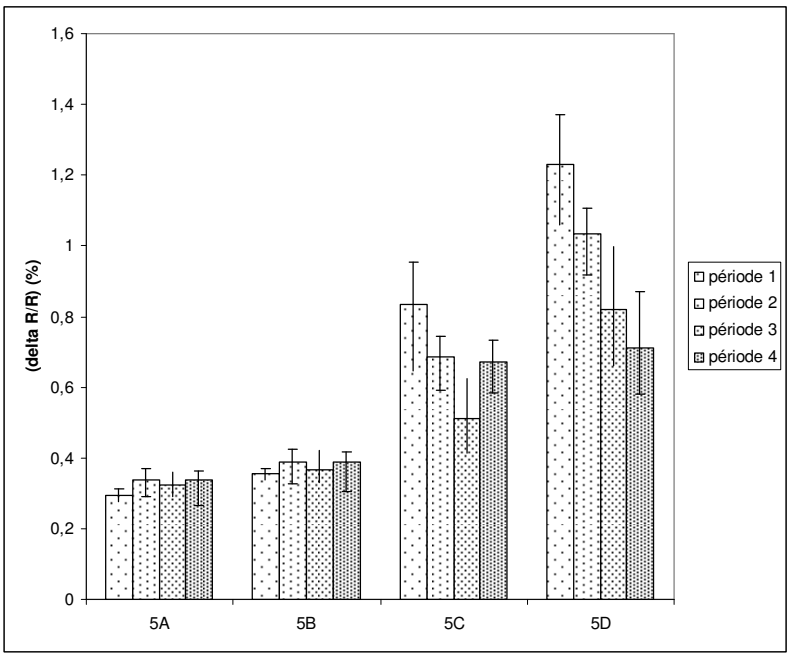


Figure V-11 : Reproductibilité des mesures en 2006

Les résultats montre ; tout d'abord ; que les capteurs sont toujours sensibles à H_2S et de manière significative.

Les capteurs des familles A et B présentent une meilleure reproductibilité que les famille C et D, et l'influence du dopant est toujours visible. L'influence du dopant est même plus marquée en 2006 que en 2005. En effet, en 2005 les valeurs de sensibilité variaient entre 0,12 (famille A) et 0,32 (famille D), alors que en 2006 la variation de sensibilité est comprise entre 0,3 (famille A)et 0,8 (famille D.). Cette hausse de sensibilité se vérifie donc pour chaque

famille de capteurs et elle d'autant plus forte que le capteur est sensible au gaz. Ceci s'explique par l'augmentation de la température de mesure.

V.6.2 Reproductibilité à l'intérieur d'une famille de capteurs (2006)

On compare le comportement de deux « frères » d'une même famille de capteurs, sous H_2S 4 ppm. Pour cela on procède de la même façon que la Figure V-10 mais pour une seule concentration. Chaque barre représente alors la valeur moyenne de la sensibilité des quatre périodes de mesures pour H_2S 4 ppm (FigureV-12).

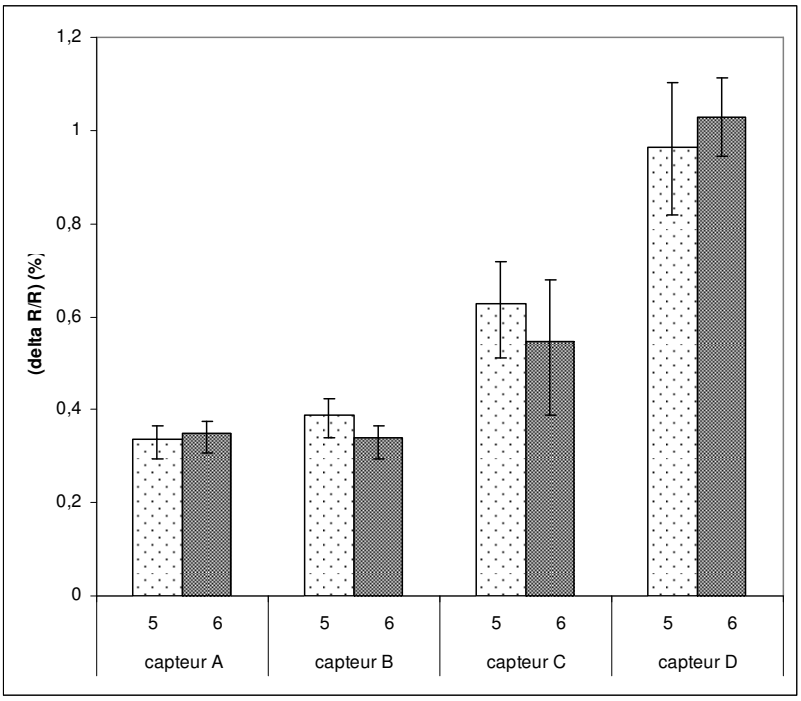


Figure V-12: Reproductibilité dans les familles de capteurs

Comme en 2005, cette figure montre que l'erreur de mesure est constante (barres d'erreur varient peu) et donc que la méthode de fabrication des capteurs est fiable car les mesures sont reproductibles au sein d'une même famille, en tout cas pour H_2S 4 ppm.

V.6.3 Comparaison des résultats obtenus en 2005 et en 2006

Afin de comparer les résultats obtenus en 2005 et en 2006, nous avons comparé les résultats obtenus avec H_2S 4 ppm. La figure V-13 illustre le comportement des capteurs 5 de chaque famille. Les valeurs sont celles calculées pour l'étude de la reproductibilité au sein d'une famille (figureV-10 et V-12).

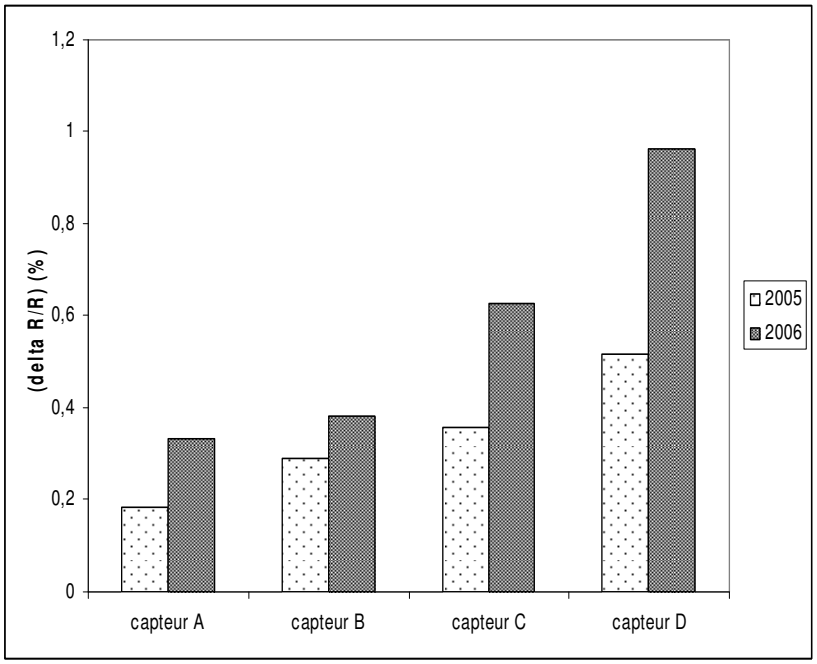


Figure V-13: Comparaison résultats 2005-2006

Cette représentation met en évidence l'influence de la température. A 33°C les capteurs sont plus sensibles qu'à 25°C. On remarque aussi que les dopants ont gardé une influence sur la sensibilité des capteurs. Le dopant D reste celui qui rend les capteurs les plus sensibles à H_2S. On ne peut malheureusement pas comparer les résultats, à cause de l'influence de la température, mais les capteurs sont toujours sensibles au gaz H_2S, avec des sensibilités différentes en fonction du dopant.

V.7 Conclusion

Cette étude a été très longue et fastidieuse : être capable de détecter une variation de résistance significative (leurs résistances ne devaient pas dépasser la centaine de kilo Ohms, afin de pouvoir détecter la variation de résistance correspondant à la détection de gaz), trouver le bon protocole de mesures, le bon appareillage. Ensuite, la méthode de relevé des valeurs, puis l'exploitation des données doivent être optimisées.

Nous avons mis en évidence que les capteurs polypyrrols, utilisés dans cette recherche, sont capables de détecter des gaz polluants, comme H_2S, SO_2 et NO_2. Ils sont beaucoup plus sensibles aux gaz oxydants que réducteurs, même si la forme de leur réponse est identique. Des mesures répétitives ont été réalisées, à un an d'intervalle, afin de mettre en avant la reproductibilité des mesures sur H_2S. Grâce à ces nombreuses séries de mesures, nous avons pu conclure sur la reproductibilité à court terme. Pour conclure sur la reproductibilité à moyen terme, il faudrait une base de données nettement plus importante.

Pour finaliser notre projet et savoir s'il est possible d'introduire ces capteurs dans un nez électronique, il faudrait continuer les mesures sur de nouveaux capteurs, en incluant le paramètre humidité et étudier la dérive à long terme.

CHAPITRE VI :
CLASSIFICATION DES RESULTATS

VI LES METHODES D'ANALYSE ET DE CLASSIFICATION

VI.1 Introduction

Nous avons vu dans les trois chapitres précédents qu'il faut extraire des résultats des paramètres représentatifs. Pour la validation du nez électronique en laboratoire, l'étude des meilleurs paramètres représentatifs et de leurs combinaisons a été d'abord menée par P.Strobel et A.Lfakir, grâce à l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) [Annexe VII-2]. Mais nous avons cherché l'intérêt d'autres paramètres pouvant servir à l'analyse sur site (G_{10}, G_{15}, G_{20}), afin d'obtenir des estimations plus rapides.

La première des méthodes à utiliser pour analyser des résultats est l'Analyse en Composantes Principales (ACP) [Annexe VII-3], qui permet de former des groupements à partir des paramètres représentatifs. Après avoir explicité les deux méthodes, nous allons présenter nos résultats pour les différentes expérimentations présentées dans cette thèse. En effet, tous les capteurs étudiés sont destinés à une application en « nez électronique ».

VI.2 Classification des résultats

VI.2.1 Caractérisation du nez en laboratoire

Pour cette étude, nous avons analysé le comportement, en laboratoire, des capteurs du nez électronique face à trois gaz cibles H_2S, SO_2 et NO_2. Le dernier gaz NH_3 ne fait pas partie de cette analyse, car les résultats obtenus ne sont pas assez bons. Effectivement, nous n'avons jamais obtenu de résultats où la conductance se stabilisait, même au bout d'une heure. Nous pensons que le problème se situe au niveau de la fabrication des bouteilles, car nous avons dû utiliser trois bouteilles pour faire quelques séries de mesures, la détection du gaz ne se faisait pas systématiquement.

Nous avons vu dans le chapitre 3 qu'il était possible d'extraire un certain nombre de paramètres caractéristiques afin d'analyser les résultats obtenus. De nombreux travaux au laboratoire sur la caractérisation d'un réseau de capteurs à oxydes métalliques sous une atmosphère gazeuse connue ont déjà permis de valider l'importance de certains paramètres caractéristiques ainsi que l'intérêt de les combiner les uns aux autres [32-33].

Nous avons choisi d'étudier d'autres paramètres significatifs et leurs combinaisons, ceci pour les besoins de notre expérimentation sur site. Tous les paramètres caractéristiques sont entrés dans le tableau de variables, qui est organisé comme le montre le tableau VI-1. Les lignes représentent les mesures (ou individus) et les colonnes se décomposent en deux groupes, les variables à expliquer (groupe de mélange gazeux ou gaz) et les variables explicatives (paramètres caractéristiques).

Variables à expliquer — p Variables explicatives

n individus

Nom de fichier	concentrations			groupes d'affectation	G_s 1	…	G_s 6	dG/dt 1	…	dG/dt 6	∫G(t) 1	…	∫G(t) 6
	H_2S	NO_2	SO_2										
20060102_c	1	0	0	1									
20060103_c	4	0	0	1									
20060302_c	4	0	0	1									
20060201_c	7	0	0	1									
20050414_c	0	1	0	2									
20040304_c	0	1	0	2									
20050424_c	0	3	0	2									
20051114_c	0	5	0	2									
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
20060404_c	7	5	20	7									

Tableau VI-1 : Base de données pour l'Analyse Factorielle Discriminante

VI.2.1.1 Paramètres caractéristiques

Nous avons vu dans le chapitre III que nous pouvons extraire des données un certain nombre de paramètres caractéristiques. Des nouveaux paramètres représentatifs tels que G_{10}, G_{15}, G_{20} sont étudiés, afin de savoir s'il est possible de diminuer le temps nécessaire à la stabilisation des mesures. Le temps de stabilisation est actuellement de 30 minutes, mais nous avons pu remarquer sur les graphiques temporels que la stabilisation commence vers 10 minutes. Ceci toujours dans le but d'une analyse sur site la plus rapide possible. Le tableau suivant résume tous les paramètres envisagés.

G_0	Valeur initiale au début d'une réponse
G_s	Valeur de la conductance stabilisée, caractéristique de la sensibilité du capteur à l'atmosphère présente (30 minutes)
G_{10}	Valeur de la conductance à 10 minutes
G_{15}	Valeur de la conductance à 15 minutes
G_{20}	Valeur de la conductance à 20 minutes
dG/dt	Pente de la phase transitoire, représentant le temps de réponse et reliée à la sensibilité des capteurs
G_m	Ecart entre les points de mesures maximum et minimum
$\int(G(t)-G_0)dt$	Surface sous la courbe durant les cinq premières minutes

Nous avons appliqué l'AFD sur plusieurs variables, d'abord seules, puis en combinaison. Le tableau suivant montre les taux de succès de chacune de ces applications.

Variables explicatives pour chaque capteur		**Taux de succès**	
		Données originales (%)	**Validations croisées (%)**
1	G_S	**84,9**	**84,3**
2	G_{10}	**84,0**	**82,9**
3	G_{15}	**84,0**	**83,9**
4	G_{20}	**85,2**	**84,3**
5	G_m	**70,8**	**70,2**
6	dG/dt	**65,5**	**65,1**
7	$\int(G(t)-G_0)dt$	**63,5**	**62,5**
9	G_0 + pente + G_S	**97,3**	**96,7**
10	G_0 + pente + G_{10}	**96,9**	**96,2**
11	G_0 + pente + G_{15}	**96,9**	**96,4**
12	G_0 + pente + G20	**96,7**	**96,6**
13	G_S + pente + surface	**94,3**	**93,2**
14	G_0 + pente + surface	**94,7**	**93,9**
15	G_m + surface + G_0	**97,0**	**96,3**
16	G_m + surface + G_S	**93,9**	**93,0**

Tableau VI-2 : Tableau des variables caractéristiques et leurs combinaisons

La deuxième partie du tableau montre l'intérêt de les combiner en groupe de trois.

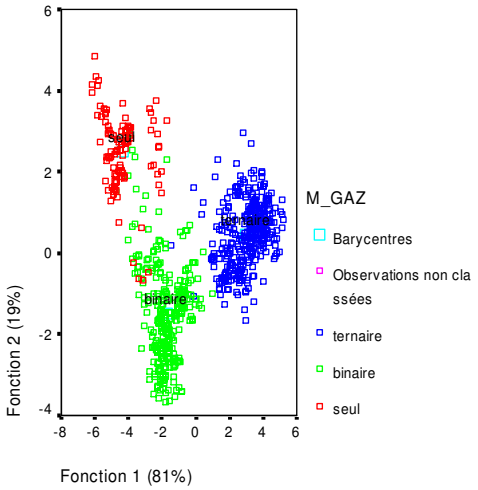
Ici, nous pouvons remarquer la meilleure combinaison 9 qui allie G_0, la pente et G_S, avec les taux de succès les plus élevés, 97,3% pour les données originales et 96,7% pour la validation croisée. Les taux de succès pour G_{10}, G_{15} et G_{20} sont acceptables (du même ordre de grandeur), mais ne sont pas aussi performants que G_S. L'utilisation de G_{10} permet tout de même une bonne estimation des résultats et même de prendre des décisions. Ceci est très intéressant pour l'expérimentation sur site.

La caractérisation des capteurs à oxydes métalliques, en laboratoire, s'est déroulée en plusieurs étapes : les gaz seuls, en mélanges binaires et en mélange ternaire. Donc, dans un premier temps, on cherche à séparer ces trois mélanges gazeux (seuls, binaires et ternaires). Puis, on va affiner l'analyse en cherchant les gaz contenus dans les groupes de mélanges gazeux (binaires et seuls). Et enfin, on va essayer d'identifier les concentrations des gaz, pour les gaz seuls.

VI.2.1.2 Identification des groupes de mélanges gazeux

Cette analyse est réalisée à partir de toutes les données et la discrimination se fait sur les groupes de mélanges, à savoir seuls, binaires ou ternaire.

La figure suivante montre que la distinction entre les trois groupes de mélanges gazeux se fait bien.



Taux de succès	Valeurs (%)
Données originales	**97,7**
Validation croisée	**96,7**

Figure VI-1: Identification des trois groupes de mélanges gazeux

En rouge les gaz seuls, en vert les gaz en mélange binaire et en bleu les gaz en mélange ternaire. De plus, les taux de succès sont très bons, ce qui nous permet de conclure sur la bonne distinction des groupes de mélange gazeux.

VI.2.1.3 Discrimination des gaz suivant leur groupe de mélanges gazeux

Nous avons analysé les données du groupe "mélange binaire" (figure VI-7), afin de distinguer les trois groupements : $H_2S + SO_2$, $H_2S + NO_2$ et $SO_2 + NO_2$. Nous avons appliqué la même démarche pour le groupe "gaz seuls" (figure VI-8), afin de séparer les trois gaz cibles.

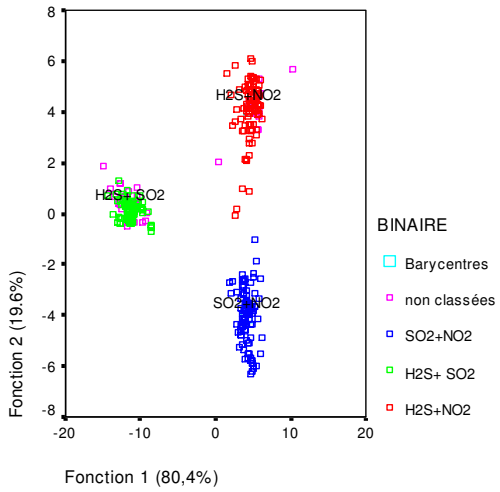


Figure VI-2 : Mélanges binaires

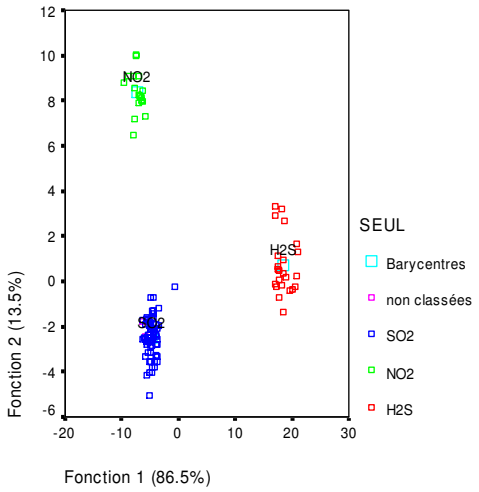


Figure VI-3 : Gaz seuls

Taux de succès	Valeurs (%)
Données originales	99,6
Validation croisée	99,2

Taux de succès	Valeurs (%)
Données originales	100
Validation croisée	100

Ces deux figures montrent bien la discrimination du groupe "binaires" en trois mélanges "binaires" distincts et identifient bien les gaz lorsque le groupe "seuls" a été étudié. Et les taux de succès sont meilleurs que pour la séparation des trois groupes de mélanges gazeux, avec même des taux de 100% pour l'identification des gaz seuls.

VI.2.1.4 Identification des concentrations pour les gaz seuls

Nous avons utilisé les bases de données contenant uniquement les résultats obtenus à partir des gaz seuls (H_2S, NO_2 et SO_2)

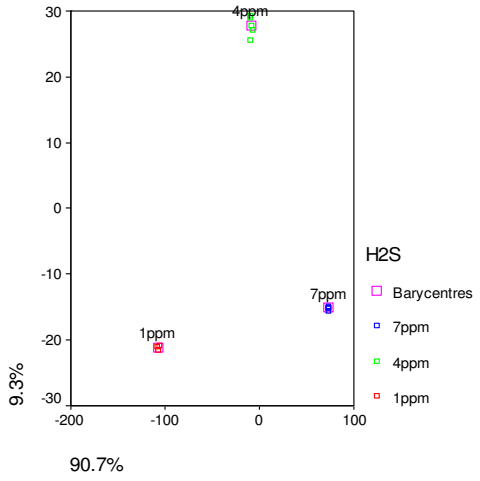


Figure VI-4 : H_2S

Taux de succès	Valeurs (%)
Données originales	**100**
Validation croisée	**100**

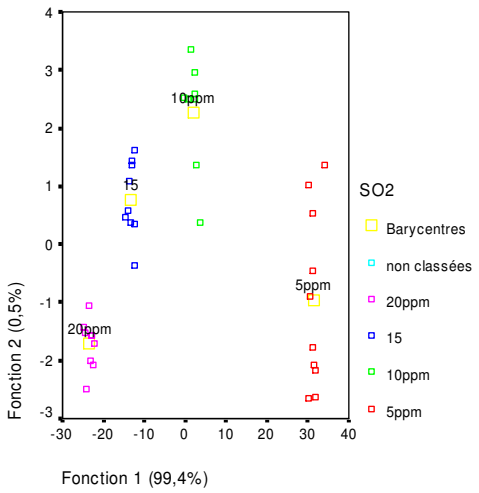


Figure VI-5 : SO_2

Taux de succès	Valeurs (%)
Données originales	**100**
Validation croisée	**100**

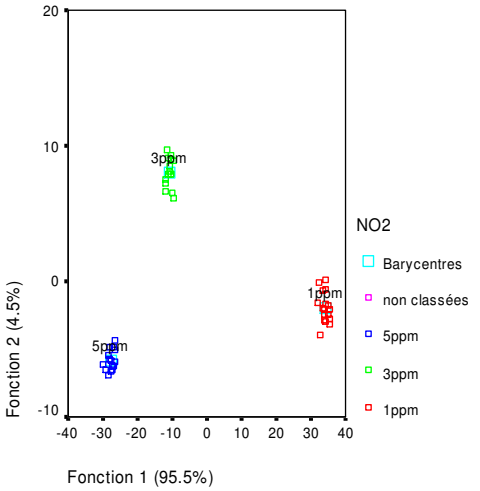


Figure VI-6 : NO_2

Taux de succès	Valeurs (%)
Données originales	**100**
Validation croisée	**97,9**

On remarque que sur tous les graphiques, les concentrations sont identifiées et regroupées suivant leur valeur.

VI.2.2 Le nez électronique dans l'élevage de canards

Dans le chapitre 4, nous avons étudié le comportement du nez électronique dans un élevage de canards. Nous avons conclu sur l'existence de trois plages d'odeur journalières (correspondant à l'activité des canards) et sur l'évolution de l'odeur en fonction de l'âge des canards.

Afin de confirmer nos résultats, nous les avons analysés à l'aide de deux méthodes : l'Analyse en Composantes Principales (ACP), qui est la première méthode à utiliser pour caractériser un groupe d'individus, et l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) [81].

VI.2.2.1 Utilisation de l'ACP

Les résultats obtenus se présentent sous forme de tableau composé de n lignes (individus) et p colonnes (variables). Les variables représentatives sont présentées dans le tableau suivant :

Variables	
1	Sensibilité (S)
3	Température (T)
4	Humidité Relative (HR)

Tableau VI-1 : Paramètres représentatifs

Afin d'optimiser nos résultats, nous avons découpé chaque plage en quatre parties (cf : figure IV-9 p.89). En effet, cette méthode est d'autant plus valable qu'il y a beaucoup de points de mesures.

Nous avons d'abord essayé avec les 6 capteurs, la température et l'humidité.

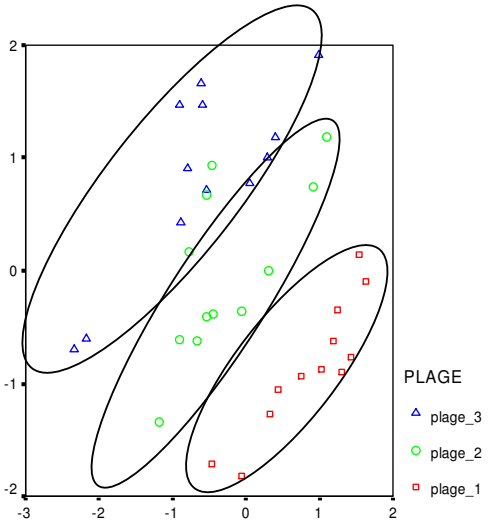


Figure VI-7 : Séparation par plages
6 capteurs, T, HR%

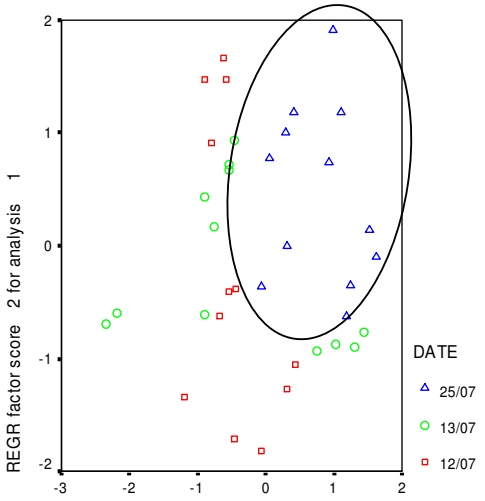


Figure VI-8 : Séparation par dates
6 capteurs, T, HR%

La figure VI-7 laisse bien apparaître les trois plages qui correspondent aux différents niveaux d'odeur détectés dans un bâtiment au cours d'une journée.

Par contre, pour la séparation par date, on ne peut isoler que le groupe du 25 juillet. Effectivement, les groupes des 12 et 13 juillet sont confondus, car très proches, et donc difficiles à distinguer l'un de l'autre.

Afin de voir s'il est possible d'obtenir une meilleure distinction, nous avons testé plusieurs combinaisons. Par exemple, les figures suivantes présentent les résultats obtenus sans tenir compte de la température et de l'humidité.

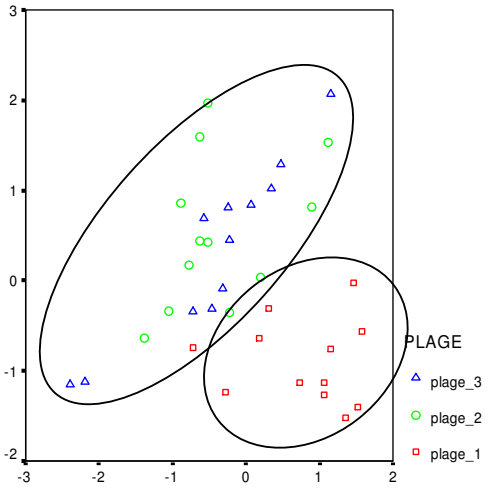


Figure VI-9 : Représentation par plages, 6 capteurs

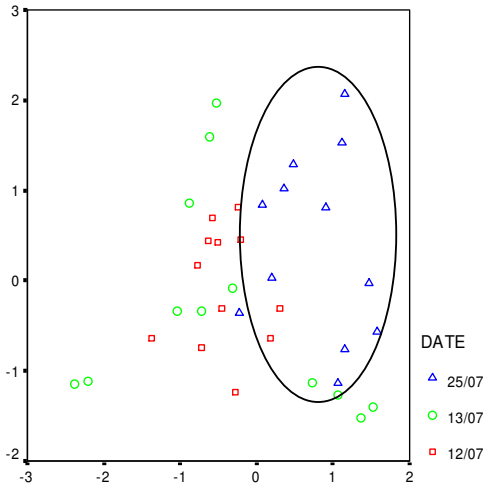


Figure VI-10 : Représentation par dates, 6 capteurs

Nous remarquons que si nous ne prenons pas en compte la température et l'humidité, les groupements sont difficiles à faire. Il est impossible de distinguer les plages 2 et 3 sur la figure VI-9, et nous ne pouvons pas mieux séparer les groupements suivant les dates de mesures.

Nous avons alors cherché à réduire le nombre de capteurs, et n'utiliser que les plus représentatifs de l'odeur dans la ferme expérimentale, qui sont les capteurs TGS 2106 (dédié à H_2S) et TGS 826 (dédié à NH_3) (FigureVI-11 et IV-12).

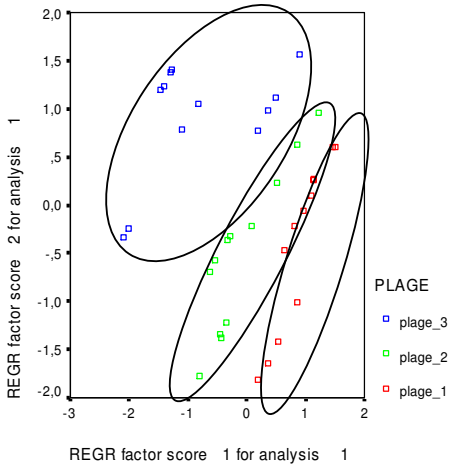


Figure VI-11 : Représentation par plages 2 capteurs, T, HR

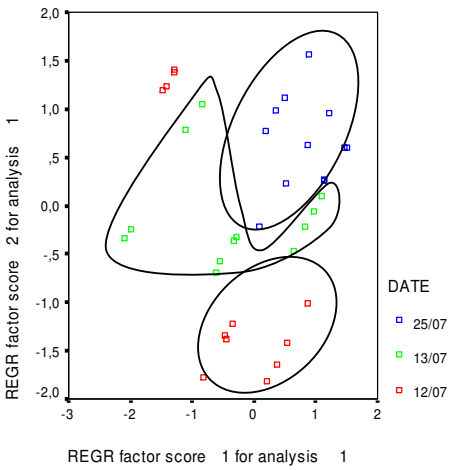


Figure VI-12 : Représentation par dates 2 capteurs, T, HR

Dans ces deux figures, la représentation par plages donne des groupes distincts. Même si, sur la figure VI-12, l'aspect du groupe intermédiaire n'est pas simple. Il faut se souvenir que nous avons réduit à deux dimensions (projections) des données multidimensionnelles [82].

Grâce à cette dernière analyse n'utilisant que les deux capteurs les plus représentatifs, on remarque que la séparation par plages est plus nette et que l'on peut distinguer les groupements par dates.

Nous avons ensuite appliqué l'AFD sur cette base de données, afin de vérifier si les groupements que nous avons choisis (a priori) sont corrects.

VI.2.2.2 Utilisation de l'AFD

Cette méthode utilise le même tableau de variables que précédemment.

Nous avons réalisé plusieurs combinaisons de variables, comme le montrent les tableaux suivants. Leurs taux de succès nous permettent de déterminer laquelle de ces combinaisons est la plus intéressante, suivant ce que l'on cherche à discriminer.

Variables explicatives pour chaque capteur		Taux de succès	
		Données originales (%)	Validations croisées (%)
1	6 capteurs + T + HR%	**100**	**100**
2	6 capteurs	**97,2**	**86,1**
3	2 capteurs + T +HR	**100**	**100**

Tableau VI-2 : Comparaison des résultats AFD pour une séparation par dates

Variables explicatives pour chaque capteur		Taux de succès	
		Données originales (%)	Validations croisées (%)
1	6 capteurs + T + HR%	**100**	**94,4**
2	6 capteurs	**86,1**	**77,81**
3	2 capteurs + T +HR	**97,2**	**86,1**

Tableau VI-3 : Comparaison des résultats AFD pour une séparation par plages

Pour la discrimination par dates, le nombre de capteurs importe peu puisque les taux de succès dans les deux cas sont égaux à 100%. Par contre, pour la discrimination par plages, on remarque que c'est la première combinaison qui est intéressante, avec un taux de succès en données originales à 100% et en validation croisée à 94,4%.

Nous avons donc choisi d'illustrer la combinaison numéro 1 qui allie les 6 capteurs, la température et l'humidité.

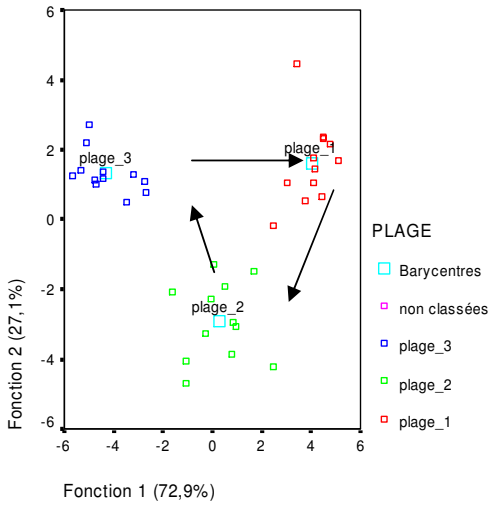


Figure VI-13 : Discrimination par plages

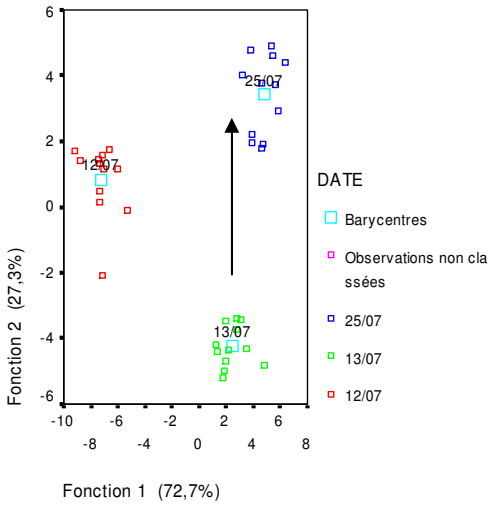


Figure VI-14 : Discrimination par dates

Contrairement à l'ACP, ici nous pouvons discriminer les groupes aussi bien par plage que par date. De plus, sur la figure VI-18, le niveau des plages 1 et 3 est supérieur à celui de la plage 2. Ceci confirme notre hypothèse, émise sur la représentation par plage, à savoir l'existence de trois niveaux d'odeur distincts, avec un niveau haut le matin (plage 1), plus bas l'après-midi (plage 2), et un retour d'activité en début de soirée (plage 3). De même, sur la figure VI-19, on peut remarquer, que les groupes de 13 et 25 juillet sont isolés du groupe du 12 juillet. Ceci peut être mis en relation avec le fait, que les mesures des 13 et 25 juillet ont été faites dans le bâtiment Nord, alors que, le 12 juillet, les mesures ont été prises dans le bâtiment Sud. Les bâtiments sont donc reconnus.

VI.2.2.3 Les capteurs polymères au laboratoire

Nous avons vu dans le chapitre V, dans une première étude, que les capteurs polymères étaient capables de détecter différents gaz polluants comme H_2S, SO_2 et NO_2, avec des sensibilités bien distinctes. Les résultats obtenus lors de cette étude ne peuvent pas être analysés par l'ACP ou l'AFD car la prise de mesures était trop incertaine (3 utilisateurs) et les résultats trop fluctuants.

Par contre, nous avons réalisé une analyse des données sur la reproductibilité des mesures, avec les mesures prises sous H_2S, à trois concentrations différentes 1, 2, 4 ppm. Le but de cette seconde étude était de savoir si les capteurs étaient assez sensibles à ce gaz pour pouvoir distinguer plusieurs concentrations. Dans ce travail, il n'y a qu'un seul paramètre qui entre en compte : la hauteur de pic (, déterminé sur la réponse temporelles des capteurs, calculée en sensibilité). Comme nous avons travaillé avec des gaz secs, l'humidité n'intervient pas. D'autre part, nous avons travaillé à température constante à 25°C en 2005 et 33°C en 2006.

Afin de vérifier nos résultats, nous avons utilisé les deux méthodes d'analyse.

VI.2.2.4 Utilisation De l'ACP

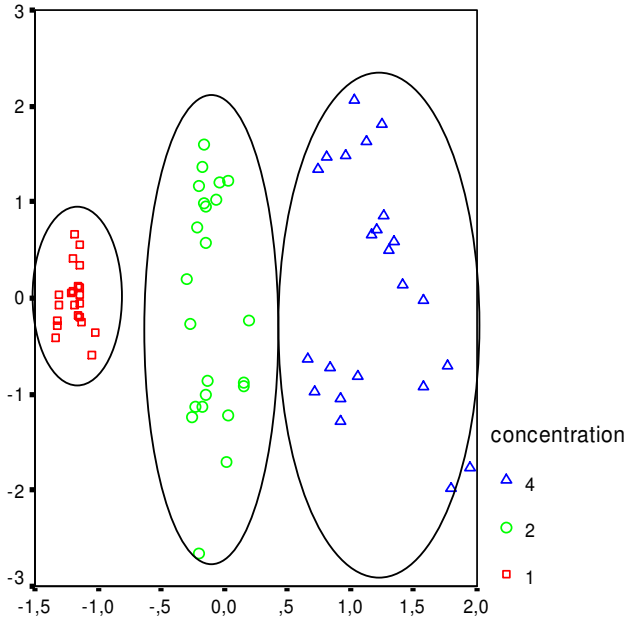


Figure VI-15 : Séparation suivant les concentrations de H_2S

La figure VI-15 est établie à partir de la base de données 2005 et montre bien les trois groupes correspondant aux trois concentrations de gaz. Ceci confirme que les capteurs polymères, utilisés dans cette étude, sont capables de distinguer des concentrations différentes de H_2S.

SEPARATION PAR PERIODES

Ensuite, nous avons cherché à mettre en évidence la reproductibilité des mesures à court terme. Nous avons pris des mesures toutes les deux semaines pendant deux mois et nous avons classé les résultats suivant quatre périodes de mesures. La figure VI-21 montre très clairement qu'il n'y a aucun groupement possible en fonction des périodes d'études.

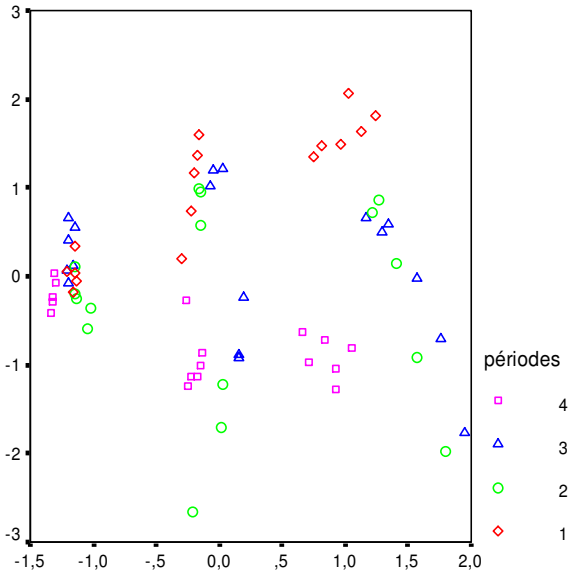


Figure VI-16 : Séparation par périodes

SEPARATION PAR ANNEES

Enfin, l'ACP nous a permis de révéler la différence de sensibilité entre les deux années de mesures, comme le montre la figure suivante.

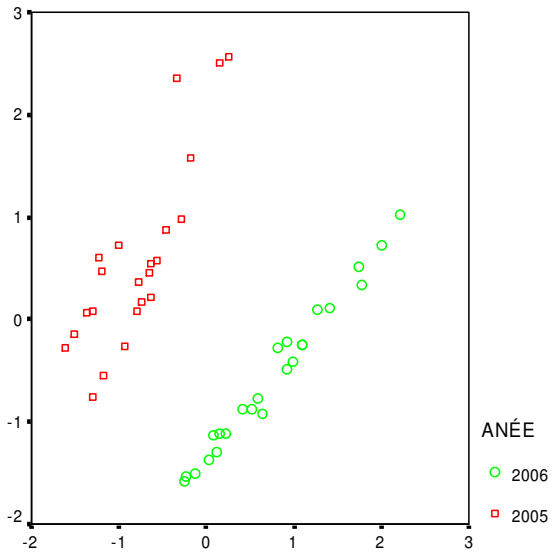
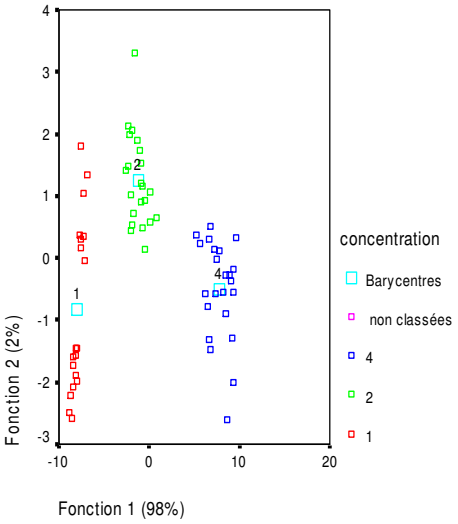


Figure VI-17 : Séparation par dates

Nous voyons nettement apparaître les deux groupements correspondant aux deux années d'étude. Cela montre l'influence de la température sur les capteurs polymères, d'où la nécessité de travailler à température contrôlée.

VI.2.2.5 Utilisation de l'AFD



Taux de succès	Valeurs (%)
Données originales	**100**
Validation croisée	**98,4**

Figure VI-18 : Discrimination par concentration

Nous pouvons remarquer, sur la figure VI-18, que les concentrations de gaz sont bien discriminées. De plus, les taux de succès confirment cette discrimination.

VI.3 Conclusion

En ce qui concerne l'analyse des résultats du nez électronique en laboratoire, nous povons conclure sur la pertinence du choix de la combinaison de trois paramètres caractéristiques (conductance de départ, conductance stabilisée, et la pente). Les résultats montrent bien la distinction entre les groupes de mélange gazeux (seuls, binaires, ternaire) et la discrimination des concentrations pour les gaz seuls. De plus, nous avons vu qu'il est possible de remplacer la conductance stabilisée G_S par la conductance prise après 10 minutes d'exploitation G_{10}. C'est un avantage majeur pour les mesures sur sites, car nous ne sommes pas obligés d'attendre les trente minutes de stabilisation.

Pour les résultats obtenus dans la ferme expérimentale, l'ACP confirme l'existence de trois plages d'odeur. L'AFD permet de discriminer ces trois plages d'odeur en distinguant leur niveau, niveau haut pour les plages 1 et 3 et bas pour la plage 1. L'AFD met aussi en avant l'influence de l'orientation des bâtiments. Ces résultats sont en adéquation avec les mesures prises avec les autres techniques. Nous pouvons ainsi envisager d'employer, après de plus amples mesures (différentes conditions climatiques), le nez électronique dans le but de la prévention d'odeurs gênantes pour les riverains.

Enfin, pour les capteurs polymères, l'ACP et l'AFD mettent en avant la capacité des capteurs à discriminer les concentrations gazeuses étudiées.

CONCLUSION GENERALE

C'est dans le but ultime de réduire, à la source, les émissions des gaz polluants atmosphériques, que s'insère notre projet. L'objectif de nos travaux était, d'une part, de participer à la conception d'un appareil portable et peu coûteux, capable d'identifier des odeurs dans une large gamme d'application. D'autre part, de valider sa conception dédiée à trois gaz cibles H_2S, SO_2 et NO_2, en réalisant des mesures en laboratoire et en extérieur. Enfin la dernière partie de ces travaux portait sur le développement de capteurs polymères.

Après avoir exposé les causes et les conséquences de la pollution atmosphérique, nous nous sommes penchés sur les législations françaises et internationales qui encouragent la recherche dans le développement d'appareils de ce type. En effet, les appareils existants sont trop chers, trop encombrants et ne permettent pas un suivi continu de la pollution. Nous avons pris en compte tous ces paramètres afin de réaliser un prototype portable, facile d'utilisation et peu coûteux.

Le nez électronique, comme le nez humain, doit apprendre à reconnaître une odeur, c'est ce que nous appelons la phase d'apprentissage. Celle-ci se déroule d'abord au laboratoire, avec des atmosphères gazeuses contrôlées qui engendrent des réponses temporelles variant en fonction de la nature du mélange gazeux (réducteur ou oxydant). La caractérisation des capteurs, sous gaz seuls et dans une atmosphère sèche, nous a permis de conclure que tous les capteurs répondent différemment à chacun des gaz étudiés : tous les capteurs répondent avec des formes et sensibilités différentes à H_2S et NO_2, alors qu'un capteur (TGS 2106) ne répond pas à NH_3 et seulement trois capteurs répondent à SO_2. De ces réponses temporelles, nous pouvons extraire une multitude de paramètres représentatifs, dont les plus intéressants sont G_0 (conductance de départ), la pente (dG/dt), G_S (conductance stabilisée). Nous les avons organisés sous forme de tableau (base de données) avant de les exploiter à l'aide de l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD). Cette dernière a permis une bonne reconnaissance des natures de gaz (seuls, binaires, ternaire) et une bonne discrimination des concentrations gazeuses à l'intérieur des mélanges. Ces bons résultats nous ont encouragés à continuer nos mesures, mais cette fois-ci sur un site réel.

Le site sur lequel nous avons étudié l'odeur était une ferme expérimentale de canards. Des études préalables, menées par les exploitants, avaient montré que les principaux gaz responsables de la gêne olfactive étaient H_2S (en très faible concentration) et NH_3. Ce dernier gaz ne faisait pas partie de nos gaz cibles de départ, nous avons donc adapté notre appareil à cette application. La matrice contenait déjà un capteur dédié à NH_3 et nous avons agrandi notre base de données, en caractérisant la matrice de capteurs sous NH_3. Les réponses temporelles montrent une réponse de type réductrice avec toujours des sensibilités différentes. Lors des prises de mesures dans l'élevage de canards, le nez électronique a bien réagi aux variations d'odeur. Lors de notre étude, nous avons pu comparer nos résultats avec des méthodes ponctuelles de détection d'odeur (tubes colorimétriques et jury de nez) et ainsi valider nos résultats qui concordaient bien avec les études préalables et les mesures ponctuelles. Enfin, ces résultats sont d'autant plus intéressants qu'ils ont été validés par l'ACP et l'AFD, deux méthodes statistiques permettant le classement de résultats.

Les capteurs utilisés dans le nez électronique présentent malheureusement un inconvénient majeur, ils nécessitent une source d'énergie constante, afin de maintenir leur température de fonctionnement. C'est pour cela que nous avons choisi de développer des capteurs polymères, qui peuvent travailler à température ambiante. Notre étude a montré que les capteurs polymères (3-méthylthiophène) sont capables de détecter nos trois gaz cibles, avec des sensibilités différentes des capteurs à base d'oxydes métalliques. Les réponses temporelles se présentent, toutes, sous forme de pic, dont la hauteur est le paramètre représentatif. De plus, nous avons aussi pu montrer que ces capteurs sont stables à court terme (deux mois) et moyen terme (une année).

Nous avons donc pu montrer que notre nez électronique peut reconnaître des polluants atmosphériques et les quantifier, aussi bien en laboratoire qu'en site réel. Nous avons aussi proposé des améliorations, comme l'utilisation de capteurs polymères fonctionnant à température ambiante. Cette utilisation demande maintenant un développement sûr.

Enfin, en nous appuyant sur ces travaux, nous commençons une étude de contrôle de diffusion d'odeurs à l'aide de notre nez électronique.

ANNEXES

VII ANNEXES

VII.1 Interface capteurs polymères-utilisateur

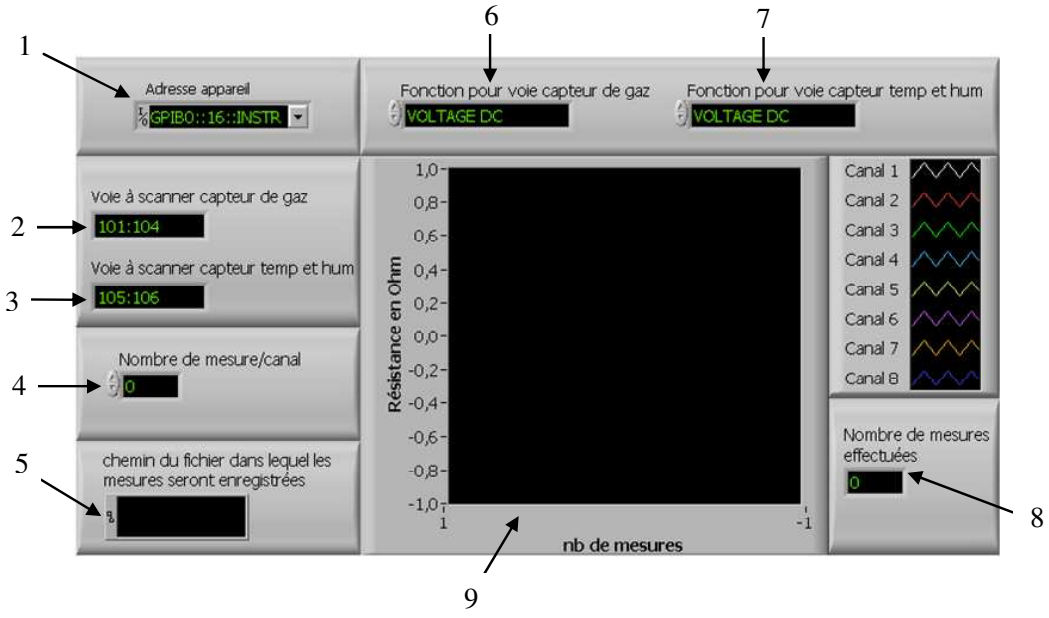


Figure VII-1 : Interface capteurs polymères - utilisateurs

1- commande Adresse GPIB du multimètre.

2- commande Noms des voies à scanner pour les capteurs polymères.

3- commande Noms des voies à scanner pour les capteurs d'humidité et de température.

4- commande Nombre de mesures à effectuer par canal.

5- commande Chemin du fichier destinataire.

6- commande Grandeur à mesurer pour les voies Capteurs Polymères.

7- commande Grandeur à mesurer pour les voies Capteurs d'humidité et température.

8- afficheur Nombre de mesures déjà effectuées.

9- afficheur Evolution en temps réel des courbes Capteurs Polymères.

Cette interface est adaptable pour d'autres applications car l'utilisateur peut intervenir sur le choix de tous les paramètres, nombre de canaux, temps de mesures, la grandeur à mesurer.

VII.2 L'Analyse en Composante Principale (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode mathématique d'analyse des données qui consiste à réduire un système complexe de corrélations en un plus petit nombre de dimensions.

On dispose d'un tableau de valeurs composé de n lignes et de p colonnes représentant respectivement les individus et les variables. On se place ainsi dans l'espace R^p où les points représentent les individus dont les composantes sont les variables. Les dimensions n et p sont tellement importantes que l'on ne peut interpréter directement les tableaux.

Ainsi on cherche à visualiser le nuage de points dans R^p par sa projection dans un sous-espace de plus faibles dimensions (2 ou 3) de sorte que cette vision représente au mieux la distribution des points du vrai nuage.

Soit l'exemple de la figure VI-1 où p = 2 et n = 5. Considérons les axes f_1 et f_2. Projetons les 5 points sur les axes du sous-espace f1 ou f2 de dimension 1.

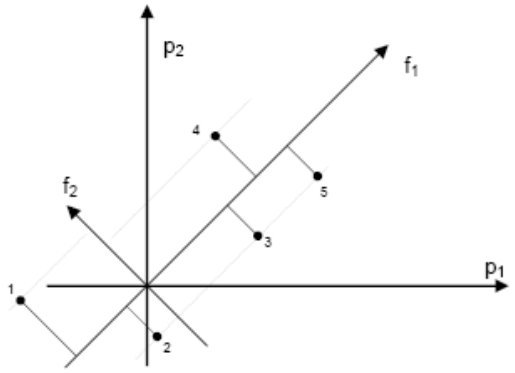


Figure VII-2 : Analyse en Composantes Principales

Les figures VI-2 a et b représentent ces projections.



Figure VII-3 : Projections des points sur f1 et f2

Il semble évident que la représentation de la distribution des points sur l'axe f1 est plus conforme à la réalité que la distribution de l'axe f2. L'objectif de l'ACP est de projeter le nuage de points sur les axes principaux (2 ou 3) avec un minimum de déformation. La visualisation de cette projection des individus permet d'avoir une vue d'ensemble sur tous les points individus (observations) et de pouvoir alors approcher l'existence d'éventuels groupes d'individus. Une fois qu'on a réussi à différencier les groupes, il faudrait prendre une décision quand une mesure inconnue apparaît avec ses paramètres. C'est son inconvénient puisqu'elle ne donne qu'une représentation géométrique. Pour pouvoir utiliser une règle de décision il faut utiliser des méthodes ayant également une finalité décisionnelle.

Cette technique présente de nombreuses variantes selon les transformations apportées au tableau de données. Cependant, celle qui est la plus utilisée est l'ACP normée qui consiste à centrer puis réduire le tableau de données originelles [42]. Ceci lui donne l'avantage de s'affranchir d'éventuels problèmes d'échelle de mesure.

De plus, grâce à l'ACP, on peut mettre en évidence la proximité entre deux points variables en terme de corrélation. Ainsi, un cœfficient de corrélation faible entre deux variables signifie que celles-ci sont indépendantes linéairement. Cependant, il peut exister des liaisons non linéaires qui ne sont pas mises en évidence par cette méthode. Nous utiliserons cette technique pour étudier la corrélation entre les différents capteurs de gaz utilisés, afin d'envisager certains remplacements de capteurs.

VII.3 L'Analyse Factorielle Discriminante (AFD)

L'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) est une technique statistique qui vise à décrire, expliquer et prédire l'appartenance à des groupes prédéfinis (classes) d'un ensemble d'observations (individus) à partir d'une série de variables prédictives (variables explicatives). L'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) est une méthode supervisée, c'est-à-dire que les observations sont affectées a priori à un groupe d'appartenance connu lors de la phase d'apprentissage. L'AFD nous donne des règles de décision (séparation des groupes) nous permettant d'identifier des échantillons inconnus. La représentation des projections des points sur les premiers axes factoriels permet de visualiser la discrimination entre les différents groupes de mesure.

Afin de pouvoir conclure sur l'efficacité de ces règles d'affectation, les erreurs de classement sont évaluées systématiquement par des méthodes de reclassification des données originales ou de ré-échantillonnage telle **la validation croisée** [42]

Cette méthode consiste à chercher des fonctions discriminantes sur l'échantillon d'apprentissage de taille n qui sont les combinaisons linéaires des p variables explicatives dont les valeurs séparent au mieux les q classes (figure VI-3).

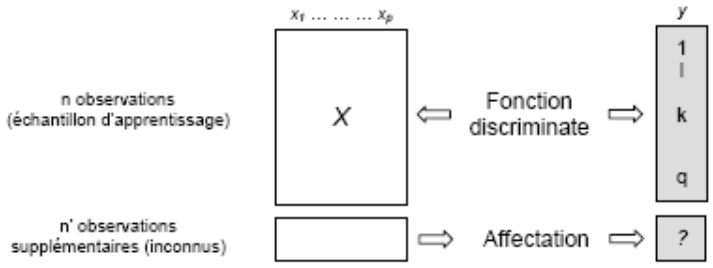


Figure VII-4 : Principe de l'AFD

Elle nécessite de calculer de nouveaux caractères qui sont des combinaisons linéaires des p variables. Le but est d'obtenir un caractère de variance maximale séparant au mieux les groupes entre eux. Plus précisément, ce nouveau caractère devra prendre les valeurs les plus voisines possibles pour les individus appartenant à un même groupe, mais les plus différentes possibles pour les individus appartenant à des groupes distincts. Pour cela, la première combinaison linéaire sera celle dont la variance entre les classes (variance interclasse) est maximale et la variance à l'intérieur des classes (variance intra-classe) est minimale. On cherche ensuite, parmi les combinaisons linéaires non corrélées à la première, celle qui discrimine le mieux les classes. Ces différentes combinaisons linéaires seront alors les fonctions linéaires discriminantes.

Considérons le tableau de données X composé de n individus décrits par p variables, dont le terme général xij est une valeur centrée réduite. Les n individus sont répartis en q classes d'affectation connues a priori (figure VI-4).

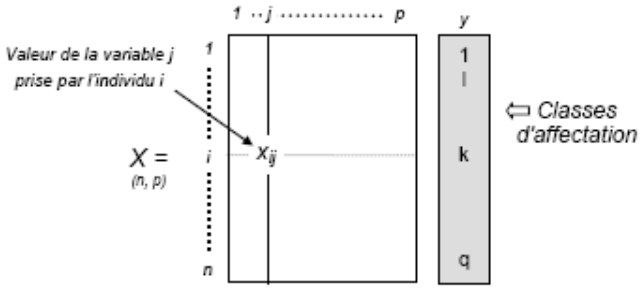


Figure VII-5 : Tableau centré réduit en AFD

A partir de la matrice X du tableau centré-réduit, la matrice d'inertie ou de corrélation, aussi appelée la matrice de variance totale V du nuage est calculée selon la relation suivante:

$$V = {}^{t}X.X \qquad \textbf{Formule VII-1}$$

Cette matrice de variance totale s'exprime aussi comme étant la somme de la variance intra-classe et de la variance interclasse. En effet, si on note W la matrice de variance intra-classe et B la matrice de variance interclasse alors on peut exprimer V d'après la relation suivante :

$$V = W + B = Cte \qquad \textbf{Formule VII-2}$$

La variance d'un caractère se décompose donc en une somme de deux termes: la variance intra-classe liée à la dispersion des individus appartenant à une même classe autour de leur centre de gravité et la variance interclasse liée à la dispersion des centres de gravité des classes autour de l'origine.

Cette méthode permet de définir l'axe factoriel, c'est-à-dire la forme linéaire qui discrimine au mieux l'ensemble des classes d'individus. Pour cela, elle cherche à maximiser la variance interclasse. Etant donné que la somme de la variance interclasse et de la variance intra-classe est une constante, elle maximise alors le rapport entre la variance interclasse et la variance totale :

$$\max \left(\frac{{}^t uBu}{{}^t uVu} \right)$$ **Formule VII-3**

Les facteurs discriminants u_1, u_2, ..., u_{q-1} sont les vecteurs propres de V-1B et ont pour valeurs propres respectives λ_1, λ_2, ..., λ_{q-1} telles que $\lambda_1 < \lambda_2 < ... < \lambda_{q-1}$. Ces valeurs propres correspondent au pouvoir discriminant du facteur discriminant correspondant, c'est-à-dire, les q-1 axes factoriels discriminants. Ainsi, par exemple, dans le cas d'une analyse avec trois groupes, l'ensemble des individus pourra être représenté dans le plan défini par les deux axes factoriels discriminants obtenus : c'est alors la meilleure représentation plane possible du nuage de points telle que les groupes soient les plus séparés possibles.

ORDRE DECISIONNEL

La seconde partie de l'AFD est d'ordre décisionnel. Il s'agit de résoudre un problème de classement ou encore d'identification : on cherche à affecter un individu dit anonyme ou inconnu, à l'un des groupes défini initialement [43]. Pour cela, il existe plusieurs règles. Une règle simple consiste à choisir la classe dont le centre de gravité est le plus proche du point individu (fonction canonique discriminante). Cette approche purement géométrique ne prend cependant pas en compte les probabilités de présence a priori des différentes classes, qui peuvent être très inégales. Pour cela, il existe d'autres approches d'analyse discriminante qui utilisent le modèle bayésien d'affectation (fonction de Fisher) pour lequel on calcule les probabilités d'appartenance à chacun des q groupes considérés d'un individu i à identifier. Cet individu sera alors affecté au groupe ayant la probabilité maximale [44].

FONCTION DISCRIMINANTE CANONIQUE

L'analyse canonique consiste à créer des combinaisons linéaires entre un ensemble de n individus caractérisés par p variables, et q classes. Dans le cas des fonctions discriminantes canoniques, chaque classe est identifiée par la projection de son centre de gravité sur les (q-1) axes factoriels définis préalablement.

Ainsi, pour le classement d'un point individu inconnu on choisit comme classe d'appartenance, celle dont le centre de gravité est le plus proche de ce point, en utilisant une métrique de distance. Ceci est représenté sur l'exemple suivant, qui consiste à classer un échantillon inconnu de gaz dans une des trois classes H_2S, NO_2 et SO_2. Chaque individu des échantillons d'apprentissage est caractérisé à partir de 9 variables (P_1, …, P_9).

Le tableau VI-1 montre les coefficients des fonctions discriminantes canoniques non standardisées, obtenus après l'analyse des données d'apprentissage. Dans ce cas nous avons deux axes factoriels (x et y).

C_x	C_y	
1	0,5	(P_1)
3	1	(P_2)
-2	-1	(P_3)
1	-3	(P_4)
0,5	2	(P_5)
-3	2	(P_6)
1	1	(P_7)
2	-1	(P_8)
-1	2	(P_9)
4	1	(Constante)

Tableau VII-1 : Coefficients canoniques

La projection sur les 2 axes factoriels du point individu inconnu, caractérisé également par 9 variables, est alors obtenue à l'aide de la formule suivante:

$$p_x = const_x + \sum_i^m C_x^i \cdot P_i \qquad \textbf{Formule VII-4}$$

$$p_y = const_y + \sum_i^m C_y^i \cdot P_i$$

m = nombre des paramètres,
C_x, C_y = coefficients canoniques,
P_i = paramètres de l'individu inconnu,
$const_y$, $const_x$ = constantes

Soit un individu caractérisé par les valeurs suivantes :

		-1	
		2	
		3	
		1	
P =		-2	
		1	
		2	
		-2	
		1	

Nous obtenons les coordonnées de sa projection sur les axes factoriels par le produit de la matrice P et la matrice des coefficients canoniques C :

x	y
-3	2,5

L'AFD fournit également la projection sur les axes factoriels des barycentres de chacune des classes. Soit par exemple :

	x	y
H_2S	2	-4
NO_2	-3	5,5
SO_2	6	3

Pour déterminer les distances du point inconnu aux barycentres de chaque classe, nous utilisons la distance euclidienne et nous comparons les trois valeurs obtenues afin d'établir afin d'établir l'affectation du point inconnu.

$$d^2 = x^2 + y^2$$ **Formule VII-5**

Comme nous pouvons le voir sur la figure II-15, la plus petite distance est trouvée entre le point-inconnu et le groupe NO_2. Ce gaz est donc identifié.

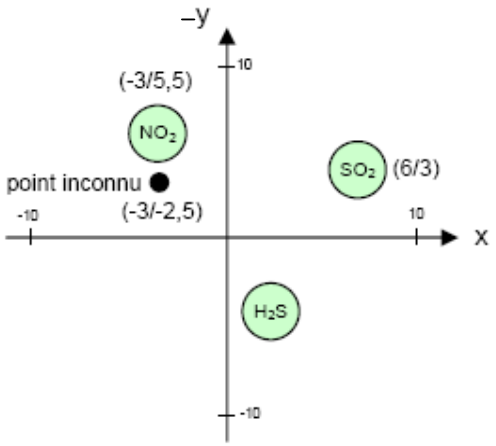


Figure VII-6 : Résultat de fonction discriminante canonique

FONCTION DE FISHER

L'analyse discriminante de Fisher part de la connaissance de la partition en classes des individus d'une population et cherche les combinaisons linéaires des variables décrivant les individus qui conduisent à la meilleure discrimination entre les classes. L'idée de Fisher a été de créer une méthode pour choisir entre les combinaisons linéaires des variables celle qui maximise l'homogénéité de chaque classe.

Les fonctions linéaires de Fisher sont déterminées à partir des cœfficients (cœfficients de Fisher) issus de l'analyse d'une base d'apprentissage. Nous utilisons le même exemple que précédemment, soit trois classes de gaz avec chaque individu défini à l'aide de 9 variables. Chaque classe d'individus est ainsi représentée à l'aide de 9 cœfficients C_{ij} (Tableau II-2).

	H_2S	NO_2	SO_2	
C =	-2	1	2	(P_1)
	-1	-2	1	(P_2)
	-5	1	3	(P_3)
	-3	2	-1	(P_4)
	-1	-4	-3	(P_5)
	3	1	-2	(P_6)
	2	-2	1	(P_7)
	-1	-1	1	(P_8)
	1	1	3	(P_9)
	4	3	-7	(Constante)

Tableau VII-2 : Coefficients de Fisher

L'affectation d'un échantillon inconnu, également caractérisé par 9 variables (P_j), se fait en calculant sa probabilité d'appartenance f_j à chacune des classes prédéfinies, à l'aide de la formule suivante :

$$f_i = \sum_{j=0}^{p+1} C_{ij} \cdot P_j$$

Formule VII-6

(Ci = coefficient de Fisher, P = paramètre de l'individu inconnu)

Nous obtenons le résultat suivant :

f_1 (H_2S)	f_2 (NO_2)	f_3 (SO_2)
3	11	8

La valeur maximale des f_i indique alors la classe d'appartenance de l'échantillon. Dans le cas de cet exemple, nous trouvons le groupe NO_2.

L'analyse discriminante de Fisher offre l'avantage d'être simple et rapide. Nous l'utiliserons plus tard pour piloter l'unité de traitement (microcontrôleur) afin d'identifier la nature des atmosphères gazeuses. Par contre l'analyse canonique, qui permet une estimation des concentrations non utilisées en apprentissage, sera utilisée pour la quantification des atmosphères gazeuses à identifier.

LISTE DES REFERENCES

[1] http://www.citepa.org/

[2] http://services.ville.montreal.qc.ca/station/fr/odeurs/H2S.htm

[3] http://www.oramip.org/html/3020-polluant.php?idc=7

[4] http://www.emissions-poitou-charentes.org/polluants.htm

[5] http://fr.wikipedia.org/wiki/O3

[6] http://www.oramip.org/html/3020-polluant.php?idc=1

[7] http://www.ec.gc.ca/ozone/DOCS/KIDZONE/FR/ozoneupthere.cfm

[8] http://www.notre-planete.info/environnement/trouozone_0.php

[9] http://www.legifrance.gouv.fr/

[10] http://www.ademe.fr

[11] l'Agence européenne de l'environnement.

[12] CITEPA - inventaire SECTEN 2002. Objectifs d'émissions retenus pour la France dans le cadre de la directive NEC

[13] http://fr.wikipedia.org/wiki/Chromatographie_en_phase_gazeuse

[14] http://gfev.univ-tln.fr/CHROMAT/Chromatographie.htm

[15] http://olfac.univ-lyon1.fr/sysolf/olf-humaine/olfactometrie/mol-olfactometrie-frame.htm

[16] http://www.irsn.fr/vf/08_pre/fichiers/f4.pdf

[17] http://www.techniques-ingenieur.fr/

[18] http://fr.wikipedia.org/wiki/Dosage_colorim%C3%A9trique

www.gallet.fr/index.php?id=257&L=5

[19] www.defipourlaterre.org/comprendre/climat/

[20] www.aran-climatest.eu/7.html.

[21] http://gfev.univ-tln.fr/CHROMAT/Chromatographie.htm

[22] F. Sarry, Contribution à la caractérisation de capteurs à base de dioxyde d'étain, Application à l'analyse d'une atmosphère conditionnée, Th. Electronique : Metz. France, 1998.

[23] C. Delpha, Contribution au développement d'un système multicapteurs de gaz. Application à la détection de gaz réfrigérant forane 134a et de gaz Carbonique dans une atmosphère conditionnée humide, Th. : Electronique : Metz, France, 2000

[24] O.Helli, Multicpateurs de gaz pour la conception d'un nez électronique de surveillance de la pollution atmosphérique. Application à la détection de NO_2 et H2S dans une atmosphère humide chargée de CO_2, Th : Electronique : Metz, France, 2003

[25] http://olfac.univ-lyon1.fr/documentation/olfaction/index.htm

[26] H.Gourari, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en vue de la réalisation de capteurs d'hydrogène, Thèse, Metz, France, 1999.

[27] X.Huang, High Tc ceramic superconductors in chemical devices, Thèse 1993, the Netherlands

[28] K.Ihokura and J.Watson, the stannic oxide gaz sensors: principles and applications, 1994 by CRC Pres, Inc. P.11-13, 71

[29] P.T.Moseley and B.CTofield, Solid state gas sensors, The Adam Hilger Series on Sensors (1987) P.165

[30] A.Kasim, Z.Btebasar, H.Mamud, Effects of preapration temperature on the conductivity of polypyrrole conducting polymer, Proc.Indien.Acad.Sci (Chem.Sci), 114, 2002, pp.155-162

[31] S.Fuchs, M.Siadat, M.Lumbreras, M.LRodriguez-Mendez, "Reproducibility, Selectivity and Sensitivity of P-3Met Polymer sensors gases detection", 4th World congress on biomimetic, artificial muscles and nano-bio polaris World, Torre Pacheco 6-9 November 2007.

[32] A.Lfakir, Identification et quantification d'une atmosphère gazeuse complexe à l'aide d'un système multi-capteurs intelligent.Application à la détection de mélanges composés de H2S, NO2, SO2 en atmosphère humide variable, TH : électronique, Metz, France, 2006

[33] P.Strobel, Conception et réalisation d'un système multicapteurs portable intelligent en vue de la détection des gaz polluants NO_2, H_2S et SO_2 en mélange de faible concentration, Th : électronique, Metz, France, 2006

[34] CompactFlash Association, http: //www.compactflash.org, 2006

[35] X. BAUCHIERO, Réalisation d'un nez électronique portatif et son alimentation, stage, 2006

[36] I.Harvey, G.Coles and J.Watson, The developpement of an environnemental chamber for the charactérisation of ges sensors, Sensors and Actauators B, 16, (1989), pp.393-405

[37] http://www.pep.chambagri.fr/aviculture/html/contenu/pdf/ammoniac.pdf

[38] A.A.Arrieta, C.Apetrei, M.LMrodriguez-Mendez,J.ASaja, Voltametric sensor array based on conducting polymer-modified electrodes for the discrimination of liquids, Sci Dir, Electrochimica, 49, 2004, pp 4543-4551

[39] B.Adhikari, S.Majumdar, Polymer in sensor applications, Sci. Dir, 29, 2004, pp 699-766

[40] Integrated panel for the organoleptic analysis of foods and beverages, Group of sensors, University of Valladolid

[41] K.mouly, R.Haddar, Elaboration d'une interface en labviw, stage, 2005

[42] L. Lebart, A. Morrineau et M. Piron, Statistique exploratoire multidimensionnelle, Paris, Dunos, 2ième Ed., 1997

[43] J. Romeder, Méthodes et programmes d'analyse discriminante, Paris: Dunod, 1973

[44] B. Dubuisson, Diagnostic et reconnaissance de formes, Paris, Hermes

[45] Capteurs intelligents et microactionneurs intégrés, LAAS-CNRS, Cépauduès-Editions, pp.144-145, 1992

[46] G. Horner, Fragances and aroma analysis using electronic nose, SÖFW journal, 9, pp. 1-4, 1998

[47] I. Zdanévitch, A. Accorsi, G. Vauchier and D. Charlot, Temperature dependence of gas sensitivities on a catalytic thin film, Sensors an Actuators B, 13-14, pp. 679-68, 1993

[48] G. Horner, Qualitative an Quantitative evaluation methods for sensor arrays, Proc. of ISOEN 99, the 6th Int. Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Tübingen, Germany, 20-22 Sept. 1999

[49] J. Giber, I.V. Perczel, J. Gerbinger, U. Lampe and M. Fleischer, Coadsortion and cross sensitivity on high temperature semiconducting metal oxides: water effect on the coadsorption process, Sensors an Actuators B, 18-19, pp. 113-118, 1994

[50] P.T. Mosley and B.C. Tofiled, Solid state gas sensors, Bristol: Adam Hilger, 1987

[51] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa and T. Seyama, Interaction of tin oxide surface with O2, H_2O, and H_2, Surface Science 86, pp. 335-344, 1979

[52] H.V. Shurmer and J.W.Garner, Odour discrimination with an electronic nose, Sensores and Actuators B, 8, pp.1-11., 1992

[53] E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, J.E. Sueiras and X. Correig, Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array, Sensors an Actuators B 41, , pp. 13-21., 1997

[54] V. V. Malyshev and A.V. Pislyakov, SnO_2-based thick-film-resistive sensor for H_2S detectin in the concentration range of 1-10mg m-3, Sensores and Actuators, B 47, pp. 181-188, 1998

[55] N. Barsan, A. Heilig, J. Kappler, U. Weimar and W. Göpel, Co-water interaction with Pd-doped SnO2 gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and work functions, Eurosensors XIII, Netherlands, pp 367-369, September 1999

[56] T. Meindorf, F. Plenert, A new, quasi-continious measuring technique to determine the condition of hydraulic fluids, Institute for Fluid Power Drives and Controls (IFAS), RWTH Aachen, Fuchs Europe Schmierstoffe GmbH, 2003

[57] R. Ionescu, A. Vancu, A. Tomescu, Time-dependent humidity calibration for drift corrections in electronic nose equipped with SnO_2 gas sensors, Sens. Actuators B 69 (2000) 283-286

[58] A. C. Romaín, Ph. André, J. Nicolas, " Three years experiment with the same tin oxide sensor arrays for the identification of malodorous sources in the environment", Sensors and Actuators B 84 (2002), 271-277.

[59] C. Delpha, M. Lumbreras, M. Siadat, "Discrimination and identification of a refrigerant gas in a humidity controlled atmosphere containing or not carbon dioxide: application to the electronic nose", Sensors and Actuators B 89 (2004), 46-53.

[60] P. Strobel, A. Lfakir, M. Siadat, M. Lumbreras, "Detection of three pollutant gases and their mixtures in a humid atmosphere using portable electronic nose", Sensor letters, vol. 4 (2006), pp. 1-7.

[61] M. Pardo, G. Sberveglieri, "Electronic Olfactory Systems Based on metal Oxide Semiconductor Sensor arrays", MRS Bulletin, vol. 29, no. 10, oct. 2004.

[62] T. Dewettinck, K. Van Hege, W. Verstraete, "The electronic nose as a rapid sensor for volatile compounds in treated domestic wastewater", Water research, vol. 35, Issue 10, July 2001, pp. 2475-2483.

[63] A. Nake, B. Dubreuil, C. Raynaud, T. Talou, "Outdoor in situ monitoring of volatile emissions from wastewater treatment plants with two portable technologies of electronic noses", Sensors and Actuators B 106 (2005), 36-39.

[64] Q. Ameer, S.B. Adelojou, "Plypyrolle-based electronic noses for environmental and industrial analysis", Sensors and Actuators B 106 (2005), 541-552.

[65] A. Guadarrama, M. L. Rodríguez-Méndez, C. Sanz, J. L. Ríos and J. A. de Saja, Electronic Nose based on conducting polymers for the quality control of the olive oil aroma: Discrimination of quality, variety of olive and geographic origin, Anal. Chim. Acta 432 (2001) 283-292

[66] S. Zampolli, I. Elmi, F. Ahmed, M. Passini, G.C. Cardinali, S. Nicoletti, L. Dori, “An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications”, Sensors and Actuators B 101 (2004), 39-46.

[67] [67] M. Gaidi, B. Chenevier and M. Labeau, "Electrical properties evolution under reducing gaseous mixtures (H_2, H_2S, CO) of SnO_2 thin films doped with Pd/Pt aggregates and used as polluting gas sensors", Sens. Actuators, B, Chem 6 (2000) 43-48.

[68] O. Helli, M. Siadat, M. Lumbreras, "Qualitative and quantitative identification of H_2S/NO_2 gaseous components in different reference atmospheres using a metal oxide sensor array", Sens. and Actuators, B, Chem 103 (2004) 403-408.

[69] P. Strobel, A. Lfakir, M. Siadat, M. Lumbreras, "A portative gas recognition system based on metal oxide gas sensor array", IEEE Sensors, Vienna, Austria, 24-27 October 2004, pp 123-126.

[70] R. Ionescu, A. Hoel, C. G. Granqvist, E. Llobet and P. Heszler, "Low-level detection of ethanol and H_2S with temperature-modulated WO_3 nanoparticle gas sensors", Sens. Actuators, B, Chem 104 (2005) 132-139.

[71] A. Guadarrama, J.A. Fernandez, M. Iñiguez, J. Souto and J.A. de Saja, "Array of conducting polymer sensors for the characterization of wines", Anal. Chim. Acta 411 (2000) 193-200.

[72] A. Guadarrama, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, J. L. Ríos and J. M. Olías, "Array of sensors based on conducting polymers for the quality control of the aroma of the virgin olive oil", Sens. Actuators, B, Chem 69 (2000) 276-282.

[73] A. Guadarrama, M.L. Rodriguez-Mendez, J.A. de Saja, "Influence of electrochemical deposition parameters on the performance of poly-3-methyl thiophene and polyaniline sensors for virgin olive oils". Sens. Actuators, B, Chem 100 (2004) 60-64.

[74] G. Jin, J. Norrish, C. Too and G. Wallace, "Polypyrole filament sensors for gases and vapours", Current Applied Physics, 4 (2004) 366-369.

[75] A.D. Pasquier, A. Laforgue and P. Simon, "Li4Ti5O12/poly(methyl)thiophene asymmetric hybrid electrochemical device", Journal of Power Sources, 125 (2004) 95-102.

[76] H. Sarker, Y. Gofer, J.G. Killian, T.O. Poehler and P.C. Searson, "Synthesis and characterization of fluoro-substituted polyphenylthiophenes for charge storage applications", Synth. Met. 88 (1997) 179–185.

[77] L.B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik and J.R. Reynolds, "Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present and Future", Adv. Mater, 12 (2000) 481–494.

[78] P. N. Bartlett and S. K. Ling-Chung, "Conducting polymer gas sensors", Sens. Actuators, B, Chem 20 (1989) 287-292.

[79] W. Yuanda, T. Maosong, H. Xiuli, Z. Yushu and D. Guorui, "Thin film sensors of SnO2-CuO-SnO2 sandwich structure to H_2S", Sens. Actuators, B, Chem 79 (2001) 187-191.

[80] A. -C. Romain, J. Nicolas, V. Wiertz, J. Maternova and Ph. André, "Use of a simple tin oxide sensor array to identify five malodours collected in the field", Sens. Actuators, B, Chem 62 (2000) 73-79.

[81] J. Nicolas, A. -C. Romain, V. Wiertz, J. Maternova and Ph. André, "Using the classification model of an electronic nose to assign unknown malodours to environmental sources and to monitor them continuously, Sens. Actuators B, Chem. 69 (2000) 366-371.

[82] Jacques Nicolas and Anne-Claude Romain "Establishing the limit of detection and the resolution limits of odorous sources in the environment for an array of metal oxide gas sensors" Sens.Actuators B, Chem. 99 (2004) 384-392.

[83] A. C. Romain, D. Godefroid, M. Kuske and J. Nicolas "Monitoring the exhaust air of a compost pile as a process variable with an e-nose". Sens. Actuators B, Chem. 106 (2005) 29-35.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Evolution du taux de SO_2 de 1960 à 2006 12
Figure I-2 : Evolution du taux de NO_2 de 1960 à 2006 13
Figure I-3 : Présentation schématique de formation des pluie acides 17
Figure I-4 : L'effet de serre et les conditions d vie 18
Figure I-5 : Evolution du trou de la couche d'ozone de 1979 à 1999 19
Figure I-6 : Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse 25
Figure I-7 : Exemple de chromatogramme 26
Figure I-8 : Tube colorimétrique 28
Figure II-1 : Composition du système olfactif humain 33
Figure II-2 : Analogie système olfactif humain-système électronique 35
Figure II-3 : Schéma d'un capteur à oxydes métalliques 38
Figure II-4 : Schéma du montage 40
Figure II-5 : Matrice des 6 capteurs 42
Figure II-6 : Forme et taille du nez électronique 43
Figure II-7 : Principaux dispositifs dynamique (à gauche) statique (à droite) 44
Figure II-8 : Position du générateur de flux soufflant (à gauche), aspirant (à droite) 45
Figure II-9 : Photo de la micro pompe utilisée 45
Figure III-1 : Dispositif expérimental du laboratoire 51
Figure III-2 : Humidificateur 54
Figure III-3 : Courbe d'étalonnage du capteur d'humidité 55
Figure III-4 : Courbes d'étalonnage du système d'humidification. 55
Figure III-5 : Interface Pastro 58
Figure III-6 : Fenêtre des paramètres 59
Figure III-7 : Fenêtre de contrôle 60
Figure III-8 : Cycle de mesures pour les Capteurs à Oxydes Métalliques 61
Figure III-9 : Réponses des 6 capteurs à 1, 3 et 5 ppm de NO_2 62
Figure III-10 : Réponse des 6 capteurs à 5, 10, 15 et 20 ppm de SO_2 64
Figure III-11 : Réponses temporelles à 1, 4 et 7 ppm de H_2S 65
Figure III-12 : Réponses temporelles à 3, 5 et 10 ppm de NH_3 66

Figure III-13 : Réponse de 2 capteurs à des mélanges binaires 68
Figure III-14 : Réponse de deux capteurs à un mélange ternaire 69
Figure III-15 : Influence de l'humidité sur H2S 70
Figure III-16 : Récapitulatifs des paramètres significatifs pour 10 minutes 74
Figure IV-1 : Taux moyens de NH_3 en fonction de l'âge des animaux et de la saison (en ppm ± ES) 78
Figure IV-2 : Taux moyens d'H_2S en fonction de l'âge des animaux et de la saison (en ppm ± ES) 78
Figure IV-3 : Interface carte mémoire- utilisateur 82
Figure IV-4 : Réponse d'un capteur en temps réel 83
Figure IV-5 : Les différents filtrages 84
Figure IV-6 : Signal filtré en sensibilité 85
Figure IV-7 : Comparaison de moyennes mobiles sur 5 minutes et sur 10 minutes 86
Figure IV-8 : Comparaison courbe réelle - représentation en paliers 87
Figure IV-9 : Découpage des paliers en 2 ou 4 plages 88
Figure IV-10 : Représentation en paliers 89
Figure IV-11 : Analogie entre les valeurs en palier et les valeurs des tubes colorimétriques 91
Figure IV-12 : Analogie entre Unités Odeur et olfactométrie 93
Figure IV-13 : Niveau odeur en fonction de l'âge des canards+ Unités Odeur 94
Figure V-1 : Schéma d'un capteur polymère 97
Figure V-2 : Cellule de mesure des capteurs polymères 98
Figure V-3 : Réponse type d'un capteur polymère 100
Figure V-4 : Cycle de mesures pour les capteurs polymères 102
Figure V-5 : Réponse temporelle 103
Figure V-6 : Agrandissement 103
Figure V-7: Détermination des valeurs du pic 104
Figure V-8 : Reproductibilité des mesures en 2005 106
Figure V-9 : Sensibilité des capteurs en fonction de la concentration 107
Figure V-10: Sensibilité des capteurs à trois concentrations de H_2S 109
Figure V-11 : Reproductibilité des mesures en 2006 110
Figure V-12: Reproductibilité dans les familles de capteurs 111
Figure V-13: Comparaison résultats 2005-2006 112
Figure VI-1: Identification des trois groupes de mélanges gazeux 118

Figure VI-2 : Mélanges binaires 119
Figure VI-3 : Gaz seuls 119
Figure VI-4 : H_2S 120
Figure VI-5 : SO_2 120
Figure VI-6 : NO_2 120
Figure VI-7 : Séparation par plages 6 capteurs, T, HR% 122
Figure VI-8 : Séparation par dates 6 capteurs, T, HR% 122
Figure VI-9 : Représentation par plages, 6 capteurs 123
Figure VI-10 : Représentation par dates, 6 capteurs 123
Figure VI-11 : Représentation par plages 123
Figure VI-12 : Représentation par dates 2 capteurs, T, HR 123
Figure VI-13 : Discrimination par plages 126
Figure VI-14 : Discrimination par dates 126
Figure VI-15 : Séparation suivant les concentrations de H_2S 127
Figure VI-16 : Séparation par périodes 128
Figure VI-17 : Séparation par dates 129
Figure VI-18 : Discrimination par concentration 130
Figure VII-1 : Interface capteurs polymères - utilisateurs 134
Figure VII-2 : Analyse en Composantes Principales 135
Figure VII-3 : Projections des points sur f1 et f2 135
Figure VII-4 : Principe de l'AFD 137
Figure VII-5 : Tableau centré réduit en AFD 138
Figure VII-6 : Résultat de fonction discriminante canonique 142