

# Master of Science HES-SO in Life Sciences

Orientation :  
Chemical Development and Production

## Urban water basins as a wastewater treatment plant

Réalisé par  
**Cloé Leclercq**

Sous la direction de  
Prof. Jean-Pascal Bourgeois

Beat Oertli, Expert  
Samuel Roth, Additional Advisor HES

Lausanne, HES-SO Master, 2021

Accepted from the HES-SO Master (Switzerland, Lausanne) on proposal of

Prof. Jean-Pascal Bourgeois, Master Thesis Advisor  
Beat Oertli, Main Expert

Lausanne, 5<sup>th</sup> March 2021

Prof. Jean-Pascal Bourgeois  
Advisor

Dr. Urban Frey  
Head of the Master Life Sciences

# Table des matières

Table des matières	ii
Remerciements	v
Abbréviations	vii
Abstract	ix
1. Introduction	1
1.1. Objectifs du projet	2
1.2. Limitations du projet	3
2. Recherches de littérature	5
2.1. Etat de l'art des étangs urbains	5
2.2. Echantillonnage	6
2.3. Polluants courants pour des eaux urbaines	7
2.3.1. Les éléments traces métalliques (ETM) et la phytoremédiation	7
2.3.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)	7
2.3.3. Les microplastiques	8
2.3.4. La nicotine et la cigarette	8
2.3.5. Les pesticides	8
2.4. Qualité de l'air	9
2.4.1. Les principaux gaz à effet de serre	9
2.4.2. Autres polluants atmosphériques	10
3. Théorie	11
3.1. Equilibre chimique du carbone inorganique	11
3.2. Cycle aquatique du carbone	12
3.3. Méthode analytique pour la mesure du dioxyde de carbone	13
3.4. Détection du dioxyde de carbone	14
4. Produits « Yoctopuce »	15
4.1. Mesure du CO <sub>2</sub> : Module Yocto-CO2-V2	15
4.2. Mesure des COV : Module Yocto-VOC-V3	15
4.3. Communication à distance : Module YoctoHub-GSM-3G-EU	16
4.4. Protection des capteurs : Mini-Battery-Supervisor	16
4.5. Relais : Yocto-LatchedRelay	16
5. Résultats et Discussion	17
5.1. Fabrication d'un environnement de mesure	17
5.2. Evaluations des capteurs	17
5.2.1. Dans l'air	18
5.2.2. Avec du dioxyde de carbone	21
5.2.3. Avec le méthane et des solvants	24
5.2.4. Conclusion sur l'évaluation des capteurs	27

5.3.	Conception du module flottable	28
5.3.1.	Mise à l'équilibre	28
5.3.2.	Fabrication du module	30
5.4.	Test au laboratoire	32
5.5.	Tests sur l'étang	33
5.5.1.	Caractéristiques de l'étang	33
5.5.2.	Mesure du dioxyde de carbone en ligne	34
5.5.3.	Analyses du pH et de la conductivité	35
6.	Partie expérimentale	37
6.1.	Matériel	37
6.1.1.	Equipement électronique	37
6.1.2.	Matériel	38
6.2.	Produits et sécurité	38
6.2.1.	HAZOP du dioxyde de carbone et du méthane	39
6.3.	Travail pratique	39
6.3.1.	Environnement de test	39
6.3.2.	Préparation des échantillons de gaz	40
6.3.3.	Automatisation	40
6.3.4.	Tests des capteurs	42
6.3.5.	Fabrication du module final	45
6.3.6.	Test au laboratoire	45
6.3.7.	Tests sur l'étang	45
7.	Conclusion	47
8.	Références	49
9.	Annexes	53



## Remerciements

**A Monsieur Jean-Pascal Bourgeois** : Merci pour votre confiance et d'avoir su guider mes recherches pour aboutir à un prototype exploitable.

**A Monsieur Beat Oertli** : Merci d'avoir suivi le projet avec intérêt et d'avoir amené de nombreuses connaissances et publications utiles pour la compréhension du sujet.

**A Monsieur Samuel Roth** : Merci pour le partage de connaissances sur les méthodes analytiques.

**A Monsieur Olivier Vorlet** : Merci pour les précieux conseils concernant l'électronique.

**A Messieurs Thierry Ursenbacher et Christian Nadler** : Merci pour l'aide inestimable lors de la conception et de la fabrication du module en polystyrène extrudé.

**A Monsieur Éric Clément** : Merci d'avoir passé du temps sur la connexion des modules pour que le projet aboutisse sur un module autonome, comme espéré.

**A Monsieur Michel Audriaz** : Merci de m'avoir aidé et de m'avoir fourni les outils adaptés pour la réussite du projet.



## Abbréviations

3G	Troisième génération
°C	Degré Celsius, unité de température
Ca <sup>2+</sup>	Ion calcium
CaCO <sub>3</sub>	Carbonate de calcium
CH <sub>4</sub>	Méthane
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ethanol
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acétone
C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	Bleu de méthylène
cm <sup>-1</sup>	Centimètre réciproque, unité de longueur d'onde
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ion carbonate
COP	Composé organique particulaire
COV	Composé organique volatil
COVT	Composés organiques volatils totaux
.csv	.comma-separated values, format de document
CV[%]	Coefficient de variation en pourcent
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
ETM	Elément trace métallique
GC/MS	Chromatographie gazeuse / Spectromètre de masse
GES	Gaz à Effet de Serre
GPL	Gaz de pétrole liquéfié
GSM	Global System for Mobile Communications
HAPs	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HAZOP	HAZard and OPerability analysis, analyse de risques et de sécurité de fonctionnement
HCl	Acide chlorhydrique
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion hydrogénocarbonate ou bicarbonate
H <sub>2</sub> O	Eau
Hz	Hertz, unité de fréquence
IR	Infrarouge
K	Kelvin, unité de température
Ka	Constante d'acidité
kPa	kiloPascal, unité de pression
LED	Light-emitting diode
mA	milliampère, unité de courant électrique
MOX	Metal Oxide, capteur à oxyde métallique
N <sub>2</sub>	Azote
NaCl	Chlorure de sodium
NaHCO <sub>3</sub>	Hydrogénocarbonate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NDIR	Non dispersive infrared, Infrarouge non dispersif
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ion ammonium

N <sub>2</sub> O	Protoxyde d'azote
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion nitrate
NO <sub>x</sub>	Oxydes d'azote
O <sub>3</sub>	Ozone
pH	Unité de mesure de l'acidité
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ion phosphate
ppb	Particules par billion (rapport de 1*10 <sup>-9</sup> : ppb : µg/kg, ppbv : nl/L)
ppm	Particules par million (rapport de 1*10 <sup>-6</sup> : ppm : mg/kg, ppmv : µl/L)
R <sup>2</sup>	Coefficient de corrélation
rpm	Rotation par minute
S/m	Siemens par mètre, unité de conductivité électrique (µS/cm : unité pour eau potable)
σ	Ecart-type standard
SPPAM	Service de la protection de la population et des affaires militaires (de Fribourg)
TCD	Thermal conductivity detector
USB	Universal Serial Bus
UV	Ultraviolet
W	Watt, unité de puissance électrique
$\bar{X}$	Moyenne

## Abstract

This project is part of a larger project in collaboration with several Swiss universities. The objective of the “Conforto” project is to promote the benefits of urban ponds for city dwellers and their environment. After much research into the pollutants typically found in such spaces, the importance of greenhouse gas emissions was addressed. Are urban ponds able to capture carbon dioxide, or do they release it into the atmosphere? To answer this question, a self-contained floating module for measuring carbon dioxide emissions has been designed. For gas measurement, CO<sub>2</sub> and VOC sensors were purchased. Their stability and sensitivities have been tested in many preliminary tests. Air, carbon dioxide, sparkling water, methane, and organic solvents were used to carry out these tests. These tests determined that the CO<sub>2</sub> sensor had an error of approximately 3% and that the VOC sensor only reports the presence of volatile organic compounds. Once the evaluation of the sensors was completed, a prototype in extruded polystyrene looking like a swan was manufactured. Once the gas measuring elements were correctly installed on the polystyrene module, laboratory and outdoor measurements could be carried out.

The laboratory test allowed the entire prototype to be tested in a controlled space before being exposed to the natural environment. The urban pond experiment seems to show that water does indeed emit carbon dioxide into the air and that this amount is quantifiable.

The pH and conductivity of the selected natural pond were measured during the online measurement period of the stand-alone system. Time of day variations could not be determined with these measures.

Key Words: Urban waterbody, water pollution, carbon dioxide emission, online gas analysis, floatable prototype.

# 1. Introduction

Ce travail de master rentre dans le cadre d'un projet important en collaboration avec la HES-SO. Le projet se nomme « Conforto » et il a pour but de créer un nouveau concept d'étang urbain avec de nombreux bienfaits. Ces bassins sont utiles à la protection de la biodiversité, à la purification de l'eau ainsi qu'à l'amélioration des lieux de vie pour les citoyens. L'étude se fait en collaboration avec les écoles de Genève (HEPIA), d'Yverdon (HEIG-VD) et de Fribourg (HEIA-FR).<sup>1</sup>

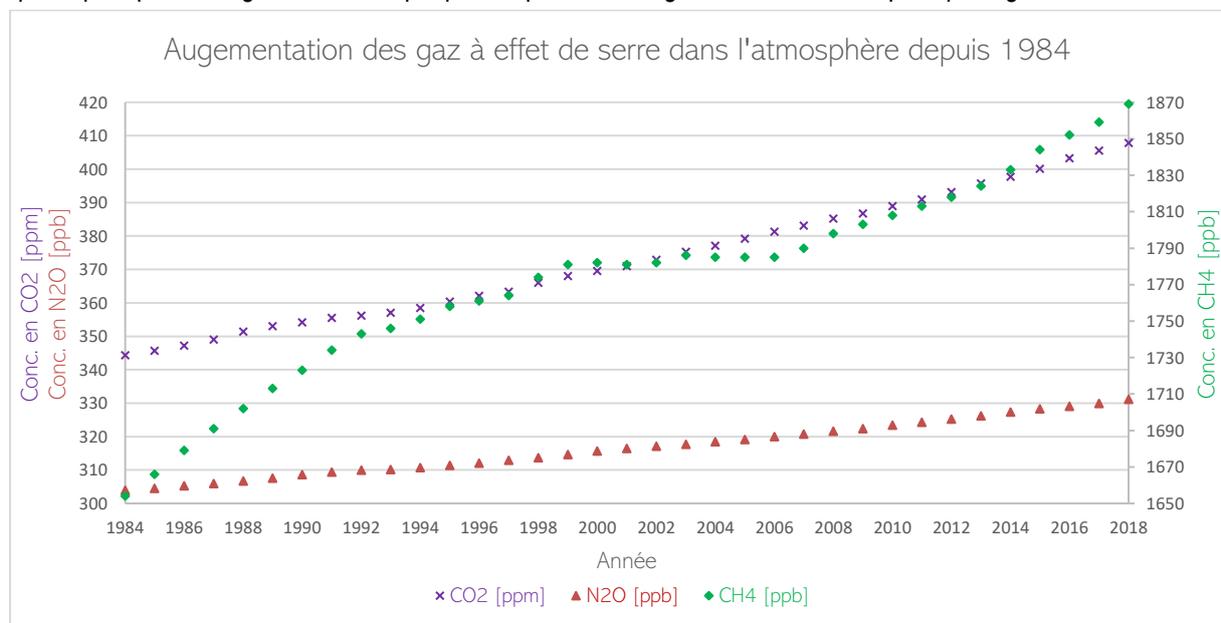
Pour déterminer si un étang est de type urbain, il faut étudier l'environnement autour de ce point d'eau. Si dans un rayon de deux kilomètres autour de la zone aquatique, il y a de 1 à 15% de sol étanche, le lieu est considéré rural. Entre 16 et 30%, cette zone est dite périurbaine, lorsque le pourcentage augmente entre 31 et 41% l'étang sera suburbain. Pour qu'un bassin soit considéré comme urbain, il faut donc qu'il ait un recouvrement de surface imperméabilisée, dans un rayon de deux kilomètres, de plus de 40%.<sup>2</sup>

Les rejets urbains en temps de pluie sont considérés comme l'une des principales causes de pollution des milieux aquatiques. Les polluants typiques dans ces environnements, tels que les émissions des véhicules à moteur, les fuites d'huiles ou encore l'usure des pneus et des freins de voitures, sont un fléau pour les zones aquatiques. Les éléments traces métalliques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, la nicotine, les microplastiques sont autant de polluants qui se retrouvent dans les bassins urbains à cause de l'activité humaine.<sup>3</sup>

De nombreuses études mettent à présent en avant le fait que ces points d'eaux, riches en polluants, sont des éléments importants pour les émissions de gaz à effet de serre. Les recherches concernant les flux de gaz et les échanges entre l'atmosphère et l'eau de ces étangs se sont significativement multipliées depuis les années 2000.<sup>4</sup>

Ces émissions de gaz sont grandement liées à la température de l'eau, à la couverture végétale ainsi qu'à la concentration en nitrates. Un phénomène biologique, modifiant les écosystèmes et ayant comme facteurs la concentration en nitrates, entre autres, se nomme eutrophisation. Lors de son apparition, l'étang se retrouve dans un état d'anoxie et le milieu relâche dans l'environnement du méthane (CH<sub>4</sub>), du dioxyde de carbone ou encore du protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O), des gaz à effet de serre. Il est nécessaire de surveiller les déversements d'engrais, sources importantes de nitrates, pour éviter ce processus néfaste pour l'environnement. L'émission de méthane des points d'eau est aussi dangereuse pour l'environnement que celle du CO<sub>2</sub>.<sup>5</sup>

L'augmentation de ces gaz à effet de serre dans l'atmosphère est une problématique environnementale mondiale qui ne peut plus être ignorée. Le Graphique 1 représente l'augmentation des trois principaux gaz nocifs.



Graphique 1 Augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère depuis 1984<sup>6</sup>

## 1.1. Objectifs du projet

Pour débiter le projet, une partie de recherches de littérature a été faite. Elle a permis de faire un état de l'art sur les étangs urbains, de résumer les principaux polluants urbains typiques qui pourraient se trouver dans l'eau ainsi que de s'intéresser aux gaz à effet de serre et autres polluants de l'air. Un moyen de mesurer le dioxyde de carbone en ligne a été envisagé. Par la suite, des recherches plus approfondies ont été réalisées pour concevoir un module autonome permettant la mesure de dioxyde de carbone à la surface d'un étang urbain. Des questions d'équilibre entre l'eau et l'air ont été soulevées et des moyens de stimuler le milieu ont été réfléchis. Plusieurs prototypes ainsi que divers accessoires ont été envisagés pour concevoir un module autonome qui permettrait la mesure en ligne des émissions de dioxyde de carbone provenant d'un étang urbain.

Finalement, de nombreux tests ont été réalisés avec les capteurs de dioxyde de carbone ainsi que celui de COV dans le but de les évaluer et le module a été construit pour réaliser des mesures sur un étang.

Des objectifs précis ont été rédigés afin d'atteindre le but du projet. Ils sont les suivants :

- Vérifier la validité du capteur de dioxyde de carbone acheté chez « Yoctopuce »
  - Evaluer le capteur dans une atmosphère contrôlée (avec et sans dégagement de CO<sub>2</sub>)
  - Fabriquer un système de contrôle pour les émissions de dioxyde de carbone (banc de calibration)
  - Calibrer le capteur dans le banc de calibration en utilisant un analyseur de gaz comme référence
- Développer un module d'acquisition de CO<sub>2</sub> flottant et autonome adapté aux conditions d'un étang urbain
  - Choisir le design, le matériel et les ballasts du module
  - Choisir les sondes et équipements supplémentaires
  - Fabriquer un prototype
- Coder un programme pour traiter les données collectées
- Effectuer des analyses sur la qualité de l'eau de l'étang de mesure
  - Trouver une méthode d'échantillonnage
  - Développer une méthode pour quantifier le dioxyde de carbone par GC-MS
  - Analyser les polluants principaux par différentes méthodes analytiques (HAP, ETM, anions, ...)

La Figure 1 résume le travail réalisé durant cette partie de la thèse (X03).

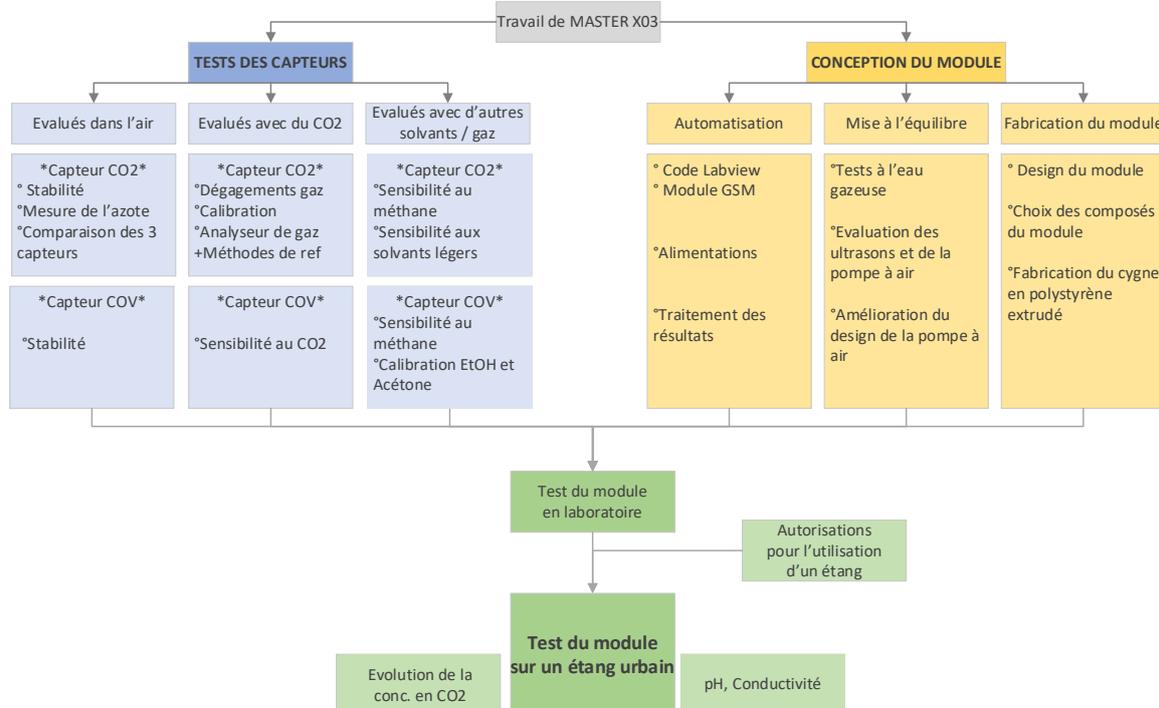


Figure 1 Overview du X03

## 1.2. Limitations du projet

Le projet regroupe un ensemble de compétences variées. La chimie est présente pour la compréhension de l'équilibre gazeux entre l'eau et l'air et pour la manipulation de gaz. Une part de biologie environnementale est également présente pour la compréhension de l'évolution d'un étang. De l'automatisation a été faite pour réussir à faire fonctionner les capteurs utilisés ainsi que tous leurs composants électroniques qui servent au module de mesure. Finalement, la mécanique a été utile pour fabriquer le système flottable qui supporte tout le compartiment de mesure.

Le sujet étant environnemental et s'intéressant à des étangs urbains, il n'a pas été possible de recréer un comportement naturel en laboratoire pour les tests préliminaires réalisés.

La thèse de Master se terminant en mars, le test sur l'étang a été réalisé en hiver. Pour une compréhension plus globale des émissions de dioxyde de carbone par un étang urbain, l'expérience devrait se dérouler sur au moins toute une année afin d'observer les variations saisonnières.



## 2. Recherches de littérature

Dans le but de mieux comprendre le sujet, un état de l'art a été réalisé sur les étangs urbains ainsi que des recherches sur les polluants susceptibles de se retrouver dans l'eau des étangs et sur les gaz polluants se trouvant dans l'air. La section suivante présente les diverses informations réunies.

### 2.1. Etat de l'art des étangs urbains

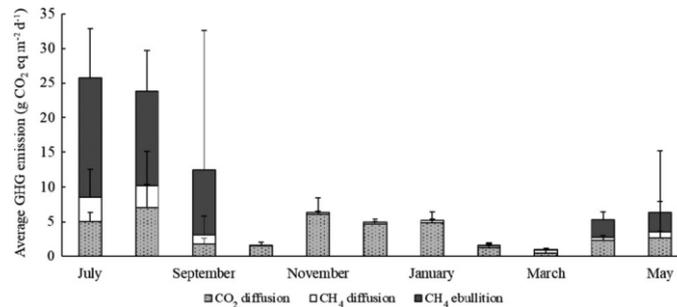
Les étangs urbains, comparativement aux lacs et aux rivières, sont généralement considérés comme pauvres du point de vue de la biodiversité. Pourtant, un grand nombre d'espèces y sont présents mais en petite quantité. Cette richesse n'a pas que des avantages : certaines espèces exotiques (tels que certains moustiques) sont nuisibles pour un équilibre environnemental sain. L'abandon d'animaux domestiques (poissons, serpents) dans ce genre d'espace entraîne l'apparition d'espèces qui ne devraient pas s'y trouver. Il est important de gérer les rejets anthropiques (plantes et animaux) pour perturber le moins possible ces étendues d'eau.<sup>7,8</sup>

Malheureusement l'augmentation de l'urbanisation a impliqué de nombreux changements pour l'environnement et le comportement climatique. L'agrandissement des zones imperméables entraîne des accroissements de la mobilité des métaux, des nutriments et des pesticides jusqu'à l'eau des étangs urbains. Celle-ci est souvent stagnante et reçoit des apports importants, provenant des déversements d'eaux usées ou encore des ruissellements d'eau de pluie. Cet apport excessif en nutriments implique parfois un phénomène naturel nommé eutrophisation.<sup>7</sup> Les deux nutriments, les plus influents, sont l'azote et le phosphore. L'azote provient soit des engrais utilisés par l'agriculture ou soit, si des cyanobactéries diazotrophes sont présentes dans le plan d'eau, par sa fixation à partir de sa forme gazeuse venant de l'atmosphère. L'azote est absorbé par les plantes et les micro-organismes surtout sous forme minérale dissoute ( $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{NO}_3^-$ ). Quand l'oxygène commence à manquer, lorsque trop d'espèces ont proliféré à la surface, par exemple, certaines bactéries sont capables d'utiliser l'oxygène présent dans les nitrates en les transformant en azote moléculaire ( $\text{N}_2$ ). Le phosphore est lui principalement amené par les engrais minéraux ou organiques. Les organismes l'absorbent sous la forme de phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Cependant, d'autres facteurs tels que la température de l'eau ou la lumière contrôlent également ce processus biologique. L'augmentation de la température stimule toutes les activités biologiques, y compris l'eutrophisation. Concernant la lumière, elle est indispensable pour la photosynthèse et pour que les organismes convertissent cette énergie lumineuse en énergie chimique sous forme de carbone organique. La matière organique est ensuite, grâce au processus de respiration aérobie, dégradée par oxydation et du dioxyde de carbone est libéré.

Une quantité excessive de nutriment entraîne la prolifération de plantes aquatiques ou de certaines fougères. Leur apparition à la surface de l'eau empêche l'échange gazeux entre l'eau et l'air ainsi que l'arrivée de la lumière pour les organismes réalisant la photosynthèse. Le système se trouve alors dans un état d'anoxie, plus assez d'oxygène est présent dans le milieu, les cyanobactéries prolifèrent pour dégrader les nutriments azotés et phosphorés. Lorsque toutes ces ressources sont épuisées et que l'oxygène manque encore, certains micro-organismes, les méthanogènes, sont capables de dégrader la matière organique en méthane ( $\text{CH}_4$ ). Ce gaz provoque des dégâts sévères sur les êtres vivants se trouvant dans le plan d'eau et est ensuite libéré dans l'atmosphère.<sup>5</sup>

La température de l'eau des étangs joue un rôle essentiel dans les flux de gaz à effet de serre des étangs. C'est pourquoi les émissions sont significativement différentes selon le mois de l'année. Les étangs urbains sont généralement plus chauds que les étangs des zones rurales.<sup>9</sup>

Les rejets de méthane et de dioxyde de carbone sont plus importants en été, à cause de l'augmentation de la quantité de phytoplancton, entre autres. Lorsque la température de l'eau se trouve supérieure à  $15^\circ\text{C}$  (environ), les émissions de méthane par ébullition sont les plus importantes. Cette observation est représentée sur le Graphique 2, où les dégagements gazeux sont nettement plus élevés durant les mois chauds. L'axe des ordonnées est en «  $\text{gCO}_2 \text{ éq}$  », ce qui permet de comparer les différents gaz entre eux.<sup>10</sup>



Graphique 2 Evolution des émissions de GES selon le mois<sup>10</sup>

Bergen et Al.<sup>10</sup> ont également voulu déterminer s'il existait des variations journalières (jour/nuit) pour les émissions de GES. Ils n'ont pas pu prouver statistiquement qu'il y avait une différence entre les émissions nocturnes et journalières. Ils n'ont pas pu démontrer non plus que les dégagements de dioxyde de carbone se font à un endroit particulier de l'étang, alors que l'ébullition de méthane y est favorisée au centre.

Bien que les étangs urbains représentent qu'une petite surface d'eau lenticule, ils sont vraisemblablement responsables d'une quantité importante de gaz à effet de serre émis dans l'environnement. Le réchauffement climatique ne fait qu'accroître ces dégagements gazeux.<sup>11,12</sup>

Le pH d'un étang varie selon les heures de la journée et de la nuit, entre 6.5 et 8.5. Le matin, le pH est au plus bas puis la photosynthèse démarre et du dioxyde de carbone est consommé, ce qui rend l'eau un peu moins acide. Lorsque le soleil se couche, la photosynthèse diminue et le dioxyde de carbone reste dans l'étang, le pH diminue de nouveau. Ce phénomène est normal, cependant des polluants venant des milieux urbains peuvent entraîner une acidification permanente des eaux. Les composés soufrés et azotés ainsi que le dioxyde de carbone sont les sources principales d'agents acidifiants pour les eaux douces. Le dioxyde de soufre est un gaz émis à la suite de la combustion du pétrole, par exemple. Une fois que ce polluant a atteint l'eau (ou l'humidité ambiante), il se transforme en acide sulfurique. Quant aux dérivés azotés, ils proviennent principalement, comme déjà mentionné, de l'agriculture et se retrouvent sous forme acide en tant qu'acide nitrique dans les eaux des étangs.

Cette acidification entraîne une meilleure dissolution des métaux lourds ce qui augmente le risque de contamination pour la faune s'y abreuvent. La diminution du pH provoque également des carences en minéraux pour certaines plantes et facilite la dissolution des coquilles calcaires de certaines espèces. Il favorise aussi un effet d'eutrophisation due à la présence significative d'azote.<sup>13</sup>

Un autre paramètre qui a une influence importante sur le bien-être des étangs urbains est la concentration en chlorure, plus largement, la concentration en sels dissous mesurés par conductivité. Les chlorures sont amenés au milieu principalement par le biais du salage des routes en hiver. Même en faible quantité, ce polluant peut être létal pour certaines espèces.<sup>14</sup>

Les étangs urbains subissent de nombreux méfaits liés à l'homme. Ils sont une source importante de gaz à effet de serre et stockent de nombreux polluants susceptibles de déranger la biodiversité.

## 2.2. Echantillonnage

Quand il est question de projet environnemental, le prélèvement d'échantillon d'eau ou de sédiments est bien souvent nécessaire. Une bonne méthode d'échantillonnage est la première chose à mettre en place pour avoir des mesures fiables. Elle permet d'avoir des échantillons similaires, peu importe le site de collecte, pour qu'ils puissent être comparés sans risque d'ajouter des erreurs liées à leurs prélèvements.

Pour la prise d'échantillon d'eau dans l'environnement, il est nécessaire de choisir un équipement qui n'interagisse pas avec le milieu dans lequel il est plongé (émission, absorption, adsorption) afin d'éviter toute contamination. Le moment et la fréquence d'échantillonnage sont des paramètres importants à définir. Pour réaliser un échantillonnage des plus représentatifs, il faut tenir compte des changements saisonniers ainsi que des variations jour/nuit mais également faire attention à des événements aléatoires comme des précipitations ou des périodes de sèches dans le cadre de bassins urbains.<sup>15</sup>

La majorité des analyses pouvant se faire dans les échantillons aqueux peuvent également être réalisés dans les sédiments composant le fond du bassin. Une technique souvent utilisée pour l'échantillonnage de sédiments est le carottage.<sup>16</sup>

## 2.3. Polluants courants pour des eaux urbaines

La rubrique suivante regroupe une série de polluants qu'il n'est pas rare de mesurer dans des étangs urbains.

### 2.3.1. Les éléments traces métalliques (ETM) et la phytoremédiation

Les éléments traces métalliques ou métaux lourds, par abus de langage, sont les polluants les plus souvent étudiés dans le cadre des recherches sur les contaminations d'eaux de pluie et de bassins versants. Dans le cadre des bassins urbains, ce sont les contaminations liées à l'activité humaine qui sont majoritaires. Le trafic automobile à proximité des bassins ainsi que le rinçage de surface métalliques par des eaux pluviales sont les causes principales de pollution.<sup>17</sup>

Le Tableau 1 met en relation les métaux qui peuvent se trouver dans les eaux des bassins et leurs sources.

Les métaux peuvent se trouver sous différentes formes dans les étangs urbains. Ils existent dissous dans l'eau, sous forme de ions, ou encore sous forme de particules qui composent en partie les matières en suspension.<sup>18</sup>

Ces métaux ont pour conséquence de déstabiliser la biodiversité des milieux aquatiques. Le rôle de la phytoremédiation est de soustraire ces ETM à leur milieu pour retrouver un équilibre sain grâce à des métallophytes. Ce sont des ressources biologiques capables de stocker et grandir en présence de métaux lourds. Il existe plusieurs types de phytoremédiation : la phytoextraction, où les ETM sont extraits du milieu à l'aide des racines ou des feuilles de la plante, la phytostabilisation, où le polluant est immobilisé grâce à des lits de plantes ou encore la rhizofiltration, où l'extraction de métaux se fait en milieu aquatique au niveau de la racine des plantes (rhizosphère).<sup>19</sup>

Pour que les métaux puissent être absorbés par la plante, il faut que ceux-ci se trouvent sous forme de ions. Pour faciliter la transition vers les racines, certaines plantes relâchent des agents de chélation pour que les ions métalliques s'y lient en formant des complexes solubles et soient plus faciles à absorber. Des chélateurs, comme l'EDTA par exemple, sont parfois ajoutés par l'homme pour aider le phénomène. La sève brute de la plante permet de transporter le complexe métallique depuis les racines jusqu'aux cellules où le métal sera stocké. Les multiples ETM sont accumulés dans des parties différentes de la plante.<sup>20</sup>

La phytoremédiation est un moyen très efficace de capter des quantités importantes de métaux. Malheureusement, les plantes sont chargées en métaux toxiques. Une méthode de plus en plus répandue pour valoriser ces plantes polluées est l'écocatalyse. Les déchets contaminés, que sont devenus ces végétaux, sont utilisés comme catalyseur pour des synthèses organiques. Ce sont donc des catalyseurs polymétalliques qui s'engagent dans la chimie verte et qui donnent généralement de meilleurs rendements de réaction que les catalyseurs chimiques de même métal.<sup>21</sup>

Tableau 1 ETM et leurs sources<sup>17</sup>

Métal	Source
Zinc	Résidus de pneus Corrosion des toitures
Cuivre	Fongicides Freins pour voiture
Cadmium	Gaz d'échappement Résidus de pneus
Nickel	Acier inoxydable
Vanadium	Trafic automobile
Arsenic	Pesticides

### 2.3.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Les HAPs sont des composés organiques ayant dans leur structure au moins deux cycles aromatiques condensés. Le plus petit HAP est le naphthalène, il est formé par deux cycles benzéniques liés.

Les HAPs sont généralement apolaires, hydrophobes et peu solubles dans l'eau. Plus le nombre de cycles aromatiques augmente, plus les HAPs sont hydrophobes et moins ils sont solubles dans les milieux aqueux. C'est pour cela qu'il est possible de trouver des HAPs avec au maximum dix noyaux aromatiques dans des plans d'eau.

Il existe deux sources principales de HAP. La première, dite pyrolytique, se fait par la combustion incomplète de matière organique naturelle (feu de forêt) ou est liée à l'activité humaine. La seconde source a une origine pétrogénique. Ces pollutions se caractérisent par la mauvaise combustion de carburant dans des véhicules diesel, une fuite d'huile de moteur, une perte d'essence, l'émission des gaz d'échappement et la fumée de cigarette, entre autres. Une grande quantité de HAPs sont émis lors de la mauvaise combustion de matière organique telle que le bois, le charbon ou le pétrole utiles pour le chauffage d'habitations. La Figure 2 montre 3 exemples de molécule HAPs.<sup>17,22</sup>

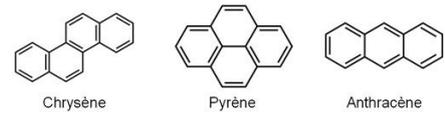


Figure 2 Exemples HAPs <sup>21</sup>

### 2.3.3. Les microplastiques

L'augmentation de la production de plastique dans le monde ne fait qu'aggraver un peu plus tous les jours l'état de pollution des étangs urbains. Bien que l'usage principal du plastique soit l'emballage, il est également présent dans le secteur de la construction ou de l'automobile.

Un microplastique se définit comme une particule de plastique ayant une taille inférieure à 5mm. Ces déchets sont parmi les moins biodégradables des matériaux synthétiques.<sup>23</sup>

En Suisse, les résidus de pneus sont la source d'émission de près de 12'000 tonnes de matières par an. L'abrasion des pneus est la première cause de microplastiques dans les eaux de chaussés. Le pneu est principalement composé de caoutchouc et de câbles textiles et mécaniques.<sup>24</sup>

Ces composés sont transportés par la pluie jusqu'aux bassins versants et se retrouvent en tant que matière en suspension ou, s'ils sont plus lourds, en tant que sédiments.<sup>25</sup>

### 2.3.4. La nicotine et la cigarette

Il y aurait 137 millions de mégots de cigarette jetés par terre, par jour, dans le monde. Avec ses 4000 composés chimiques, la cigarette met en moyenne 12 ans à se biodégrader. Les mégots sont un fléau pour l'environnement. En effet, les filtres qui sont composés d'acétate de cellulose (matière plastique) polluent grandement tous les milieux aquatiques puisqu'un seul mégot peut contaminer jusqu'à 500 litres d'eau. Sur les 5'200 milliard de cigarettes produites dans le monde par année, 66% des mégots se retrouvent dans la nature.<sup>26</sup>

La nicotine, un composant organique important de la cigarette, est une molécule chirale. La nicotine naturelle est principalement de la forme énantiomérique (S)-nicotine. La (R)-nicotine s'y trouve en très petite quantité (0.1-1.2%) La (S)-3-(1-méthyl-2-pyrrolidiny)pyridine peut être extraite à partir du tabac. La nicotine est utilisée comme psychotrope et participe grandement à la dépendance tabagique.<sup>27</sup>

La nicotine étant très soluble dans l'eau, la biodiversité aquatique y est facilement exposée. Certains invertébrés se retrouvent grandement affectés par la présence de mégots dans leur milieu. Les Daphnies (ou puces d'eau), par exemple, sont décimées même avec une concentration en mégot inférieure à 1 mégot par litre.<sup>28</sup>

### 2.3.5. Les pesticides

Les pesticides ont pour rôles de prévenir, contrôler ou éliminer les organismes jugés indésirables. Tous les pesticides sont constitués de substance active et sont classés selon l'organisme ciblé à éliminer (insecticides, fongicides, ...). L'efficacité du pesticide dépend de sa persistance dans les sols et de sa vitesse de dégradation. La grande majorité des pesticides sont utilisés à des fins agricoles mais également pour le traitement de surfaces imperméables comme les toitures ou l'asphalte, par exemples. L'exposition aux pesticides est susceptible de provoquer des cancers.

Le glyphosate (voir Figure 3) est l'herbicide le plus utilisé au monde. Le N-(phosphonométhyl)-glycine est amplement utilisé en agriculture, en sylviculture ou pour l'aménagement des espaces verts et le contrôle de la végétation des voiries (routes et voies ferrées). Cet herbicide est considéré comme moyennement persistant puisqu'il a un temps de demi-vie moyen de 47 jours. Sa dégradation est principalement due aux processus biologiques. Elle dépend de la température et du type de sol. Les concentrations en glyphosate dans les eaux de ruissellement dépendent des doses appliquées et de la date à laquelle apparaît le ruissellement après le traitement.<sup>17</sup>

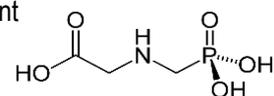


Figure 3 Glyphosate

## 2.4. Qualité de l'air

Puisque le dioxyde de carbone, gaz d'intérêt de ce projet, est un gaz à effet de serre, connu et redoutable, cette rubrique synthétise les principaux gaz polluants qui composent l'air.

### 2.4.1. Les principaux gaz à effet de serre

L'effet de serre est un phénomène naturel qui permet d'assurer sur la Terre des températures compatibles avec la vie humaine. Les rayons du soleil atteignent la Terre, le sol les réfléchit et les gaz à effet de serre empêchent que tout ce rayonnement ne retourne dans l'espace, ce qui permet de chauffer l'atmosphère. Le problème actuel est qu'une trop grande quantité de gaz à effet de serre est présente dans l'atmosphère et une trop grande partie des rayonnements infrarouges sont réfléchis et restent dans l'atmosphère ce qui entraîne un réchauffement inquiétant de la température moyenne de la Terre.<sup>29</sup>

Les gaz à effet de serre ont tous un même point commun, ils absorbent le rayonnement infrarouge. Ceci est lié à leurs structures polyatomiques linéaires (comme le CO<sub>2</sub> ou le N<sub>2</sub>O), tétrahydriques (comme le CH<sub>4</sub>) ou sans symétries (comme la vapeur d'eau) qui leur permettent de vibrer. Un gaz sera particulièrement influent sur l'effet de serre selon sa concentration dans l'air et son effet radiatif. Cet effet se définit comme la puissance radiative que le gaz à effet de serre renvoie vers le sol, cumulée sur une durée de cent ans. La référence étant le dioxyde de carbone, il a un effet radiatif de 1. Les autres gaz ont donc une valeur relative par rapport au dioxyde de carbone.<sup>30,31</sup>

La vapeur d'eau contribue au ¾ de l'effet de serre naturel. Mais son effet lié à ses émissions anthropologique est négligeable comparativement aux gaz à effet de serre présentés ci-dessous. Cependant, avec l'augmentation de la température de l'atmosphère, celle-ci est capable d'accepter de plus en plus de vapeur d'eau ce qui accroît l'effet de serre.<sup>30,32</sup>

#### Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est le gaz à effet de serre le plus connu. Une molécule de CO<sub>2</sub> reste dans l'atmosphère environ 100 ans. Il est abondamment émis de façon naturelle, par la respiration humaine, entre autres, mais cette portion de gaz est compensée par des puits, tels que la photosynthèse. Son méfait pour l'environnement est donc principalement lié aux émissions anthropologiques. La majorité des émissions de dioxyde de carbone provient de la combustion des énergies fossiles et de la fabrication de ciment.

La concentration en dioxyde de carbone n'est pas similaire sur l'entièreté du globe. Les quantités de CO<sub>2</sub> sont supérieures dans l'hémisphère nord, du fait de la plus grande densité de population et économique. La différence est d'environ 10 ppm. La concentration en gaz carbonique augmente d'environ 3 ppm par an.

Si la concentration en dioxyde de carbone dans l'air augmentait de 100 ppm, l'effet de serre anthropique serait de 60% supplémentaire.<sup>33</sup>

#### Le méthane

Depuis 1750 et le début de l'ère industrielle, la quantité de CH<sub>4</sub> présent dans l'air a augmenté de 150% et il représente environ un tiers de l'émission de gaz à effet de serre. Il existe deux sources principales de méthane : celle dite fossile et celle dite biologique. Il est possible de différencier les deux sources grâce à l'analyse du carbone 14. Le méthane biologique en possède forcément alors que le méthane fossile, celui provenant de l'utilisation du pétrole ou du charbon, entre autres, n'en possède plus.<sup>34</sup> Approximativement 75% du méthane atmosphérique est d'origine biologique. La concentration en méthane dans l'air est d'environ 1870 ppb. Sur une période de 100 ans, il est estimé qu'une molécule de méthane a un effet radiatif 25 fois supérieur à une molécule de dioxyde de carbone. Sa durée de vie dans l'air est estimée à 10 ans. La molécule de méthane émet dans l'infrarouge à des longueurs d'onde de 3020 cm<sup>-1</sup>, 1306 cm<sup>-1</sup>, 2914 cm<sup>-1</sup> et 1526 cm<sup>-1</sup>.

Dans le cadre de milieux aquatiques lacustres, le méthane est principalement produit par la minéralisation anaérobie (sans oxygène) des sédiments de matière organique.

Le processus se réalise à l'aide de microorganismes du domaine des *Archaea* (archées). Leur prolifération est augmentée lors d'un état d'eutrophisation du système aquatique. La réaction de minéralisation s'appelle méthanogénèse et est favorisée par les phénomènes physico-chimiques. Cette dégradation représente entre 30% et 80% de la minéralisation anaérobie, de la matière organique de ces écosystèmes.

Le méthane, une fois produit, se retrouve dans l'atmosphère grâce à deux voies différentes. La première est par ébullition. Le CH<sub>4</sub> étant très peu soluble dans l'eau (23 mg/kg), celle-ci se trouve facilement saturée et le gaz remonte à la surface puis est libéré dans l'air. Ce phénomène est responsable d'environ 50% des émissions de méthane venant d'un plan d'eau. La seconde voie est par transport et diffusion. Le méthane dissous est transporté par le brassage du milieu (vent, perturbations) jusqu'à la surface de l'eau. Ce phénomène-ci pourrait être responsable jusqu'à 48% du méthane émis par les étangs.

Bien que seulement une petite partie du méthane produit dans un étang est transmis à l'atmosphère (1-70%), et donc qu'il ne représente qu'environ 10% des émissions de carbone, son impact pour l'environnement est aussi important que celui du dioxyde de carbone.<sup>35</sup>

### Le protoxyde d'azote

Le protoxyde d'azote, de formule chimique N<sub>2</sub>O, est le troisième plus abondant gaz à effet de serre présent dans l'atmosphère. Sa concentration dans l'air est d'environ 330 ppb. Il émet à des longueurs d'onde de 4425 cm<sup>-1</sup>, 2564 cm<sup>-1</sup> et 1163 cm<sup>-1</sup>. Ce gaz a un effet réchauffant 25 fois supérieur à celui du méthane et 300 fois plus que celui du dioxyde de carbone. La durée de vie dans l'atmosphère d'une molécule de protoxyde d'azote est de 120 ans en moyenne.

La source anthropologique principale de N<sub>2</sub>O est le secteur de l'agriculture. Les engrais azotés qui permettent de fertiliser les sols sont responsables du 2/3 des émissions de ce gaz à effet de serre. Pour le tiers restant, l'émission est due à l'industrie chimique. Ce gaz est libéré lors de la fabrication d'acide nitrique et d'acide adipique. En ville, la combustion de carburant engendre également des émissions de protoxyde d'azote, surtout depuis que les véhicules sont équipés de pots catalytiques.<sup>36</sup>

En plus d'être un gaz avec un effet radiatif très important, le protoxyde d'azote a un effet néfaste sur la couche d'ozone présente dans la stratosphère. Le protoxyde d'azote subit dans cette couche de ciel une réaction catalytique qui le dégrade en NO<sub>x</sub>. Ces NO<sub>x</sub> réagissent avec l'ozone, le dégradent et l'empêchent de jouer son rôle de filtre contre les rayons nocifs (UV) du soleil.<sup>37</sup>

## 2.4.2. Autres polluants atmosphériques

### Les composés organiques volatils

Les composés organiques volatils sont par définition des « composés organiques (contenant au moins un carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'oxygène, l'azote, un halogène) ayant une pression de vapeur de 0.01kPa ou plus à une température de 293.15K. »<sup>38</sup>. Les COV regroupent donc un grand nombre de familles de composés organiques tel que alcools, aldéhydes, hydrocarbures aliphatiques, amines, hydrocarbures aromatiques, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, gaz de pétrole liquéfié (GPL), cétones et acides organiques. Il est possible de retrouver plus de 500 COV différents présents dans un local intérieur fermé. La source des COV est très variée, dans des endroits clos tels que les habitations, ils sont émis par les matériaux de constructions, les meubles ou encore les produits d'entretiens. Dans l'environnement extérieur, la source principale des COV est la combustion de gaz, de fuel, de bois, de charbon ou de tabac.

Lorsque les composés organiques volatils sont contenus dans l'air, ils subissent une réaction sous l'effet des rayons ultraviolets du soleil et forment, entre autres, de l'ozone (O<sub>3</sub>). Une concentration en ozone trop élevée provoque d'importante irritation pulmonaire.

La mesure des COV donne donc une information importante sur la qualité de l'air, surtout utile pour les environnements intérieurs.<sup>38</sup>

### 3. Théorie

Maintenant que les connaissances fournissant une meilleure compréhension du sujet sont résumées, il faut réfléchir aux éléments qui seront utiles pour atteindre le but du projet. Cette rubrique a pour rôle d'amener les notions théoriques nécessaires à la réalisation d'un système permettant la mesure de dioxyde de carbone.

#### 3.1. Equilibre chimique du carbone inorganique

Le dioxyde de carbone présent dans l'air, une fois en contact avec de l'eau, peut se dissoudre et devenir du dioxyde de carbone aqueux. Ce CO<sub>2</sub> aqueux réagit avec l'eau pour former l'acide carbonique, très peu stable. Cet acide se décompose instantanément en ions hydrogénocarbonate (ou plus communément appelé bicarbonate). Ce ion se dissocie à nouveau, en repardant un proton, pour donner l'ion carbonate. Ces équilibres sont décrits dans l'ensemble des équations en Figure 4.<sup>39</sup>

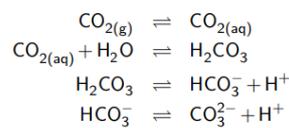


Figure 4 Equations d'équilibre

La concentration de chaque ion en solution dépend principalement du pH. Il est possible de déterminer le taux des espèces mises en jeu en utilisant les équations présentées en Equation 1.

$$[\text{CO}_{2(aq)}] = \frac{1}{\left(1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} \times \left(1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]}\right)\right)} \quad [\text{HCO}_3^-] = \frac{1}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]}\right)} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{1}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} \times \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}}\right)\right)}$$

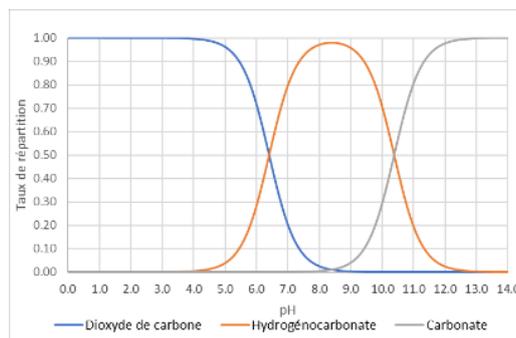
Equation 1 Calculs des concentrations en fonction du pH<sup>40</sup>

Comme le démontre les équations, les concentrations des différentes espèces dépendent des constantes d'acidité K<sub>a1</sub> (perte du premier proton) et K<sub>a2</sub> (perte du second proton), elles-mêmes dépendantes de la température.<sup>40,41</sup>

Le Tableau 2 donne la valeur des pK<sub>a</sub> = -log(K<sub>a</sub>) pour deux températures.

Le taux de chaque espèce peut être représenté graphiquement en fonction du pH en utilisant les équations de concentrations (Equation 1). Ces répartitions sont présentées au Graphique 3.

pKa	0°C	25°C
1	6.58	6.37
2	10.63	10.33



Graphique 3 Taux de répartition des espèces en fonction du pH à 25°C<sup>40</sup>

La détermination de la concentration molaire en bicarbonate et en carbone n'est pas évidente. Les deux entités forment un tampon. Cela signifie que le pH est stabilisé bien que des variations de concentrations sont appliquées au système. Il faut alors utiliser l'équation d'Henderson-Hasselbalch (voir Equation 2) et connaître au moins la concentration d'un des deux composés pour déterminer la concentration de l'autre entité.<sup>42</sup>

$$\text{pH} = \text{pKa} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Equation 2 Equation de Henderson-Hasselbalch pour le calcul du pH d'une solution tampon de bicarbonate / carbonate<sup>42</sup>

## 3.2. Cycle aquatique du carbone

Le dioxyde de carbone est l'acteur principal du cycle du carbone. Pour le cycle aquatique du carbone, le premier équilibre important à considérer est l'équilibre établi entre le dioxyde de carbone atmosphérique (dans l'air) et celui dissous dans l'eau. Une fois le  $\text{CO}_2$  dissous, et en fonction du pH et de la température de l'eau, un autre équilibre se met en place, avec les carbonates inorganiques (bicarbonate et carbonate) (Voir Chapitre 3.1). Lorsqu'il y a une présence importante de calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), il se lie aux carbonates pour former du calcaire qui précipite et sédimente au fond de l'étang. Le calcaire est capable, même s'il est très peu soluble dans l'eau, de se redissoudre en partie selon les conditions d'acidité et de température.

Le dioxyde de carbone dissous joue d'autres rôles importants dans les phénomènes présents dans un étang. Il participe, avec les végétaux, à la photosynthèse. Cette réaction utilise le dioxyde de carbone, en plus de la lumière, pour produire de l'oxygène permettant, entre autres, la respiration des organismes vivants. Un autre processus se produit avec les bactéries résidant dans le plan d'eau. Il s'agit de la chimiosynthèse. Cette réaction produit de la matière organique en absence de lumière. Ce phénomène se passe dans des étangs suffisamment profonds pour que la lumière du soleil ne parvienne pas à atteindre le fond.

Des petits organismes, vertébrés ou non, se décomposent également par action de bactéries et forment de la matière organique dissoute (COD) ou de la matière organique particulaire (COP). Cette dernière sédimente et participe à la formation de la couche sédimentaire au fond de l'étang. Du COP, provenant directement de l'air (polluants atmosphériques) et sédimentant dans l'eau, fournit un apport supplémentaire pour la couche sédimentaire.

Les bactéries, lors de leurs actions, subissent différents métabolismes selon la présence ou non d'oxygène dissous. Quand les bactéries sont soumises à l'oxygène, elles respirent et produisent du dioxyde de carbone. Alors que quand elles sont dans un milieu anaérobie, les bactéries font de la fermentation et du méthane est produit par dégradation des sédiments. Le méthane, très peu soluble à l'eau, remonte à la surface et est relibéré dans l'atmosphère. Une partie de ce méthane est finalement oxydé en dioxyde de carbone.<sup>43</sup>

Les échanges décrits sont schématiquement représentés à la Figure 5.

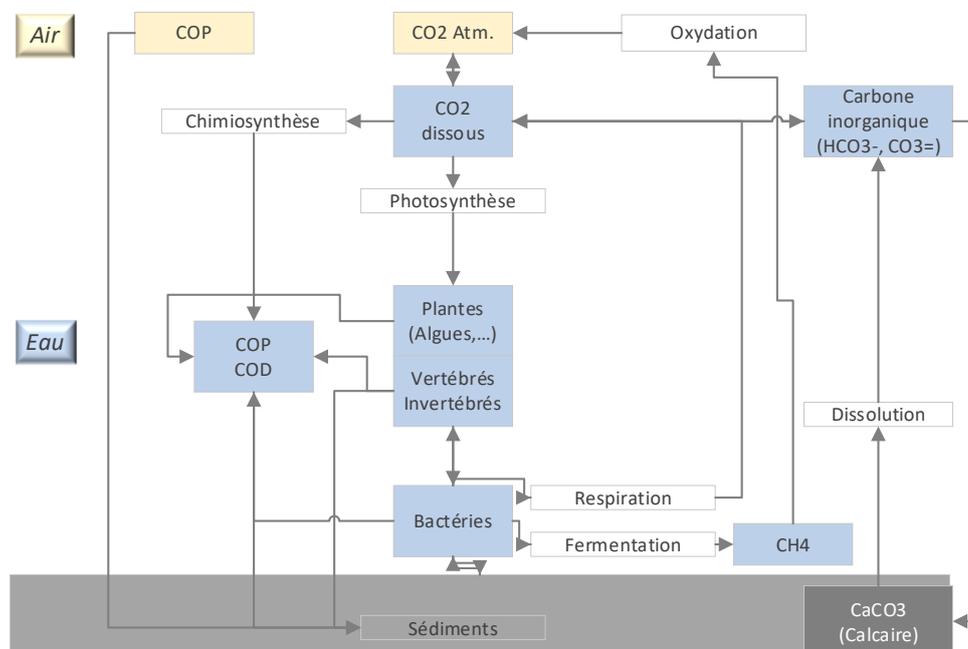


Figure 5 Cycle aquatique du carbone<sup>44</sup>

### 3.3. Méthode analytique pour la mesure du dioxyde de carbone

#### Préparation de l'échantillon

Pour quantifier la concentration de dioxyde de carbone qui se trouve dissoute dans l'eau, une méthode de préparation d'échantillon doit être réalisée. Il s'agit de la méthode « Headspace » ou « Espace de tête » en français. L'échantillon est placé dans un vial hermétiquement fermé. Le soluté volatil, ici le dioxyde de carbone, se met en équilibre entre la matrice et l'espace de tête. L'air composant l'espace de tête est ensuite retiré pour être analysé.<sup>45</sup> La concentration en soluté dans le liquide peut ensuite être déterminée grâce à la loi d'Henry en Equation 3 :

$$C_{CO_2(aq)} = H_{CC,CO_2} \times C_{CO_2(g)}$$

$C_{CO_2(aq)}$ : concentration molaire de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau (mol/l)

$H_{CC,CO_2}$  : constante de Henry (0.8317 à 25°C)

$C_{CO_2(g)}$ : concentration molaire de CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse (mol/l)

Équation 3 Loi de Henry pour le dioxyde de carbone<sup>46</sup>

#### GC-MS

Le dioxyde de carbone peut être mesuré grâce à une analyse par GC-MS. L'appareil de chromatographie en phase gazeuse doit posséder une colonne spécifique de type PLOT. PLOT signifie Porous Layer Open Tubular (Tubulaire ouverte à couche poreuse). La phase stationnaire est composée de petites particules poreuses collées à la paroi interne du capillaire par un liant. Ce type de colonne est idéal pour séparer les petits hydrocarbures (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ainsi que les gaz soufrés et les gaz présents dans l'air, dont le CO<sub>2</sub>.

La Figure 6 est un chromatogramme proposé par *Agilent* représentant la séparation d'un mélange composé de méthane, de dioxyde de carbone et de protoxyde d'azote. Le gaz vecteur est l'hélium et la température est isotherme à 35°C. La phase stationnaire pour réaliser cette séparation est une structure poreuse de polystyrène et de divinylbenzène. La détection est faite par un détecteur à conductibilité thermique (TCD).<sup>47</sup>

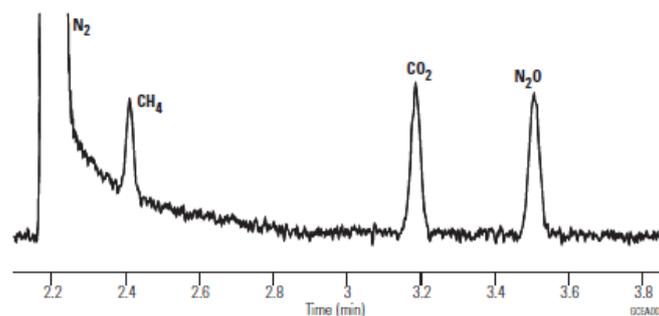


Figure 6 Exemple de chromatogramme pour la mesure du CO<sub>2</sub><sup>47</sup>

Le TCD fonctionne sur le principe suivant :

Un filament métallique, traversé par un courant, est placé sur un flux de gaz (gaz vecteur) à forte conductibilité thermique, qui assure la dissipation de la chaleur produite par effet Joule dans le filament. Lorsqu'un échantillon est ajouté à ce flux de gaz, la conductibilité thermique change, ainsi que la température du filament ce qui implique une modification de la résistance du filament.

Le détecteur à conductibilité thermique est constitué de quatre filaments montés en pont, alimentés par un courant constant. Deux des filaments sont balayés par l'échantillon contenu dans le gaz vecteur et les deux autres uniquement par le gaz vecteur. Cette différence entre les fils à échantillons et les fils du gaz vecteur est prise en compte. La sensibilité du détecteur est liée à l'intensité du courant ainsi qu'à la température du détecteur.<sup>48</sup>

Une fois l'échantillon passé dans le GC, il est emmené dans le MS où il sera fragmenté par impact électronique créant un spectre permettant d'identifier les molécules. Puisque les fragments produits par l'impact électronique sont reproductibles, il est possible d'y effectuer des mesures quantitatives.<sup>49</sup>

### 3.4. Détection du dioxyde de carbone

#### Détecteurs à IR

La détection par rayon infrarouge est la technique la plus utilisée pour le dioxyde de carbone. Les capteurs par IR ont de nombreux avantages. Ils sont stables et hautement sélectifs par rapport au gaz à mesurer et ont une durée de vie bien supérieure aux capteurs électrochimiques qui peuvent également être utilisés pour la mesure de gaz.

La molécule de dioxyde de carbone est mesurée dans le moyen infrarouge (MidIR : 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , soit 2.5-25  $\mu\text{m}$ ) puisque son moment dipolaire varie lors de sa vibration avec trois bandes caractéristiques : à 2349  $\text{cm}^{-1}$  pour les vibrations d'élongations antisymétriques, à 1338  $\text{cm}^{-1}$  pour les symétriques et à 667  $\text{cm}^{-1}$  pour les vibrations de déformation d'angle dans le plan (ou respectivement 4.3  $\mu\text{m}$ , 7.5  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$ ) visibles sur la Figure 7.<sup>50</sup>

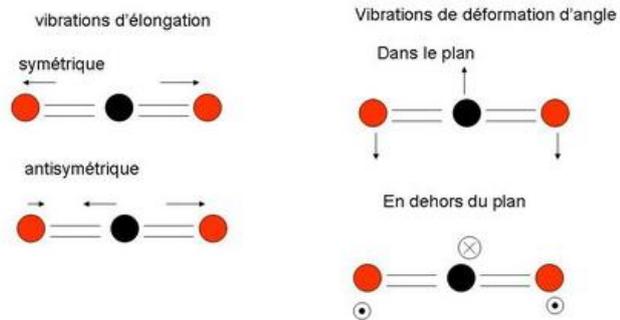


Figure 7 Vibration IR de la molécule de  $\text{CO}_2$ <sup>49</sup>

Pour détecter le dioxyde de carbone, il faut un capteur à infrarouge non dispersif (NDIR). Cela signifie que rien ne disperse le faisceau provenant de la source et que le rayon infrarouge qui traverse l'échantillon d'air atteint le filtre optique puis directement le détecteur infrarouge.<sup>51</sup>

Ce type de détecteur est le plus employé pour le dioxyde de carbone et est couramment utilisé pour de nombreux gaz. La Figure 8 représente les différents gaz communs mesurés par l'infrarouge non dispersif selon leur longueur d'onde.<sup>52</sup>

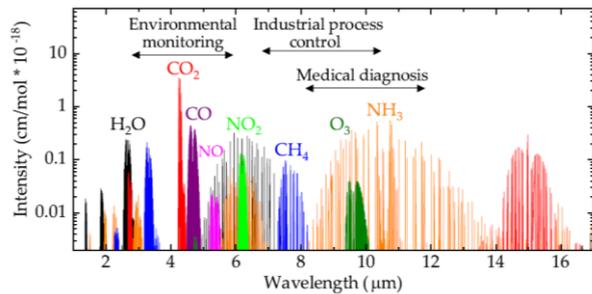


Figure 8 Plage de mesure pour les gaz communs dans le NDIR<sup>51</sup>

#### Détecteurs à oxyde métallique

La détection des gaz se fait par un capteur à oxyde métallique abrégé MOX pour « Metal Oxide ». Tous les gaz qui sont oxydants (ou réducteurs) sont mesurables avec ce genre de capteurs. Ils sont composés d'un élément sensible et d'un transducteur. La réaction avec le gaz oxydant (ou réducteur) se fait sur la partie sensible du capteur, le signal est amplifié et transformé en grandeur facilement mesurable grâce au transducteur. L'élément sensible est fabriqué en matériau semi-conducteur déposé sur deux petites plaques métalliques servant d'électrodes, elles-mêmes déposées sur une couche isolante les séparant d'une plaque chauffante. Pour son bon fonctionnement, l'élément chauffant atteint généralement une température entre 300°C et 500°C. Selon la quantité de l'espèce gazeuse qui est adsorbé sur la couche sensible, un échange d'électron se fait et la résistance entre les deux électrodes change proportionnellement. La Figure 9 résume les différentes couches composant un capteur à oxyde métallique (colonne de gauche) ainsi que la fonctionnalité de ces différentes couches (colonne de droite).<sup>53,54</sup>

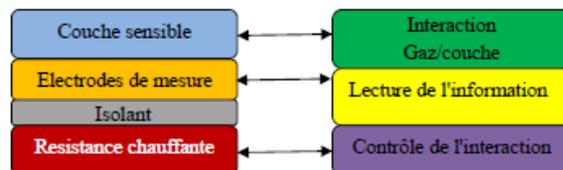


Figure 9 Couches du détecteur MOX et leurs fonctions<sup>53</sup>

## 4. Produits « Yoctopuce »

Les connaissances et la théorie sont à présent acquies. Il faut maintenant s'équiper de matériel qui permettra la réalisation du prototype et les mesures en ligne du dioxyde de carbone et des COV.

### 4.1. Mesure du CO<sub>2</sub> : Module Yocto-CO2-V2

Dans l'optique de réaliser un module permettant de capter le CO<sub>2</sub> de l'air à la surface d'un étang urbain, un capteur « Yocto-CO2-V2 » a été acheté. Ce senseur provient de la société « Yoctopuce », basée à Genève (CH), qui a pour objectif de « rendre accessible au plus grand nombre le plaisir de construire des systèmes automatiques ». Ce capteur a donc pour avantages d'être relativement simple d'utilisation (comparé aux autres capteurs disponibles sur le marché), d'avoir un grand nombre de supports disponibles pour le codage ce qui rend la partie électronique moins compliquée et de proposer des prix abordables pour du « Swiss Made ».<sup>55</sup>

Le Yocto-CO2-V2 possède un détecteur IR avec une longueur d'onde de mesure de 2326 cm<sup>-1</sup> (4.3µm)<sup>56</sup> pour la détection du dioxyde de carbone, ainsi qu'un capteur de température, de pression et d'humidité relative. Les spécifications du capteur sont présentées dans le Tableau 3. La Figure 10 est un schéma du capteur.<sup>55</sup>

Tableau 3 Spécifications capteur CO<sub>2</sub> « Yocto-CO2-V2 »<sup>55</sup>

Capteur	Plage de mesure/ de travail	Précision sur la plage de travail
CO <sub>2</sub>	0-40'000ppm / 400-10'000 ppm	30ppm + 3%
Humidité relative	-/ 10-90% RH	3% RH
Pression	250-1150 mbar / 950-1050 mbar	0.01 mbar
Température	-20-65°C / 5-40°C	0.5°C

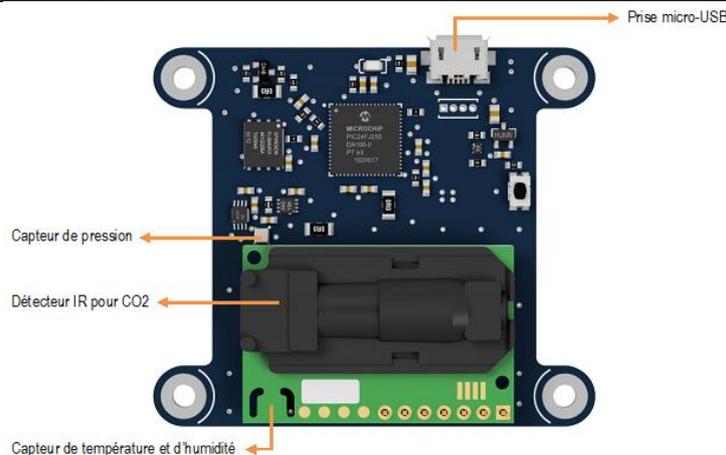


Figure 10 Capteur de CO<sub>2</sub> « Yocto-CO2-V2 »<sup>55</sup>

### 4.2. Mesure des COV : Module Yocto-VOC-V3

Le capteur de COV, montré en Figure 11, provient également de chez « Yoctopuce ». Le module permet de mesurer la température, l'humidité, les composés organiques volatils totaux en particules par billion (ppb) et les composés organiques volatils en « équivalent CO<sub>2</sub> » avec comme unité les particules par million (ppm). La mesure des COV par ce capteur permet de donner une estimation de la qualité de l'air, il ne peut pas être considéré comme un appareil de mesure précis. Ceci est dû au fait que le détecteur à oxyde métallique qui compose le capteur prend une mesure ciblée sur l'hydrogène précise à 10% et une autre mesure ciblée sur l'éthanol précise à 15% et transforme, par algorithme, ces valeurs en valeurs de COV. La mesure d'humidité permet également de corriger l'estimation des COV mesurés. Cette correction se fait automatiquement puisqu'elle est directement implémentée dans le module.<sup>57</sup> Toutes ses spécifications sont décrites dans le Tableau 4.

Tableau 4 Spécifications capteur COV « Yocto-VOC-V3 »<sup>57</sup>

Capteur	Plage de mesure	Précision
COV	0-60'000ppm	15%
COV t	0-60'000ppb	15%
Humidité	10-90% RH	1.5%
Température	5-40°C	0.2°C



Figure 11 Capteur COV «Yocto-VOC-V3»<sup>56</sup>

### 4.3. Communication à distance : Module YoctoHub-GSM-3G-EU

Afin d'établir une communication avec les modules à distance, un boîtier GSM a été acheté. Il utilise la connexion cellulaire pour transférer les datas récoltées par le module jusqu'à un site internet choisi. Il peut supporter jusqu'à trois modules de mesure Yoctopuce et peut déporter leurs données simultanément. Une horloge intégrée permet au module de s'endormir et de se réveiller lorsqu'il doit prendre une mesure. Ce système permet de limiter les données envoyées ainsi que d'économiser les ressources de la batterie lorsque le module est inactif. Le module est livré avec une antenne pour permettre à la connexion 3G de s'établir. Le module et son antenne sont visibles à la Figure 12.<sup>58</sup>



Figure 12 Module «YoctoHub-GSM-3G-EU»

Pour avoir une sortie supplémentaire, un module « Micro-USB-Hub-V2 » a été ajouté au module GSM.<sup>59</sup>

### 4.4. Protection des capteurs : Mini-Battery-Supervisor

Le Mini-Battery-Supervisor de chez Yoctopuce est ajouté à l'ensemble quand le système généralement alimenté par USB est alimenté par une batterie externe, par exemple. Il permet de fournir l'alimentation nécessaire aux appareils qui y sont rattachés et lorsque la batterie est déchargée, il coupe l'alimentation pour protéger les appareils et la batterie. La pièce est schématisée à la Figure 13.<sup>60,61</sup>



Figure 13 «Mini-Battery-Supervisor»

### 4.5. Relais : Yocto-LatchedRelay

Le relais « Yocto-LatchedRelay », représenté à la Figure 14, est un relais bistable. Cela signifie que lorsque le relais est passé en position B et que l'alimentation est coupée, il restera en position B, alors que d'autres relais reviendraient en position A. Ce relais a un autre avantage comparé aux relais « classiques », il consomme qu'environ 25mA (sauf quand le relais commute, le courant monte à 65mA). Le changement de position peut également se faire de façon manuelle. La position en fonction est indiquée par une LED verte allumée du côté de la sortie utilisée. Ce relais supporte un courant jusqu'à 8A. Cependant, son utilisation avec des appareils à fort courant entraîne une usure prématurée du module.<sup>62,63</sup>

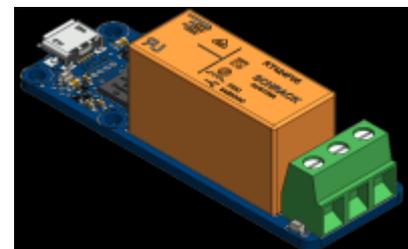


Figure 14 Relais «Yocto-LatchedRelay»

## 5. Résultats et Discussion

### 5.1. Fabrication d'un environnement de mesure

Afin de réaliser des tests sans être perturbé par l'influence de l'air ambiant, qui contient une concentration en  $\text{CO}_2$  variable, un moyen de créer un système étanche a été réfléchi. Pour ce faire, plusieurs environnements ont été fabriqués et évalués. Les deux systèmes les plus intéressants sont présentés ci-après.

1<sup>ème</sup> environnement : Sac plastique fermé par un bouchon en caoutchouc.

2<sup>ème</sup> environnement : Bidon plastique avec couvercle et côté perforés pour des bouchons en caoutchouc.

Les deux systèmes sont en photo en Figure 15.

D'autres environnements tels que des boîtes en plastiques de différents volumes avec des couvercles plus ou moins étanches ont été testés mais abandonnés suites aux tests d'étanchéité.

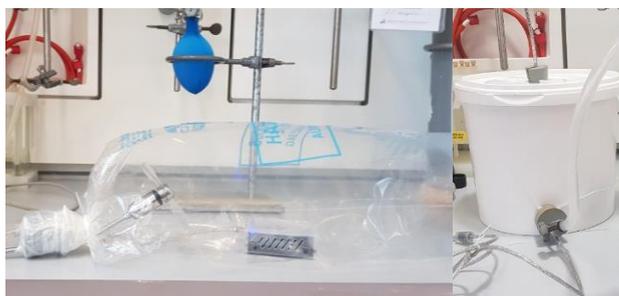


Figure 15 Environnements principaux de mesures pour les tests préliminaires

Le sac en plastique a pour avantages d'avoir une bonne étanchéité et il est facile d'y contrôler l'air intérieur. Cependant, les cycles de gonflage, dégonflage à répétition usent le plastique du sac et des fissures se forment. Le système n'est donc pas optimal car il est compliqué de l'ouvrir et de le refermer en maintenant une parfaite étanchéité.

Le second environnement offre une étanchéité quasi parfaite et une très bonne robustesse puisque le plastique du bidon est dur et résistant. Il est facile d'ouvrir et de fermer le système sans perdre en étanchéité quand le bidon est refermé. Les bouchons en caoutchouc perforés permettent d'interagir avec l'intérieur du bidon sans perdre son imperméabilité.

### 5.2. Evaluations des capteurs

De nombreux tests ont été réalisés, en laboratoire dans un environnement contrôlé, pour déterminer si les capteurs achetés pourraient permettre d'atteindre l'objectif principal du projet, mesurer les émissions de dioxyde de carbone provenant d'un étang urbain.

Les capteurs ont été exposés à différentes atmosphères pour évaluer des compétences spécifiques. L'analyse de l'air ambiant a permis de choisir l'environnement contrôlé optimal pour le reste des mesures et de déterminer la variation minimale de la mesure observable par les capteurs. Les tests avec du dioxyde de carbone pur ont indiqué la déviation du capteur de  $\text{CO}_2$  face à la réalité et si le capteur de COV était sensible à ce gaz. Finalement, les deux capteurs ont été soumis au méthane ainsi qu'à l'éthanol et à l'acétone pour déterminer leurs sensibilités face à ce gaz et ces solvants.

## 5.2.1. Dans l'air

### Yocto-CO2-V2

Lors des premiers essais réalisés avec le capteur de dioxyde de carbone Yocto-CO2-V2, un problème lié à la température a été observé. Elle augmentait de façon inexplicable et indiquait une température supérieure d'environ 6°C à la température réelle. Le fournisseur a été contacté et en faisant des tests supplémentaires en a conclu que le capteur mesurait correctement la température mais qu'un élément à sa proximité faisait chauffer l'air excessivement. Pour résoudre ce problème, ils ont décidé de surélever le module de mesure de la plaque de base pour permettre à l'air « chaud » de mieux circuler et ainsi éviter le biais sur la mesure de température. Cette modification est montrée en Figure 16.

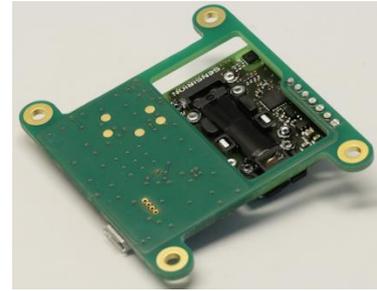


Figure 16 Capteur CO<sub>2</sub> amélioré

Le capteur N°1 a l'ancienne configuration alors que les capteurs N°2 et N°3 ont cette nouvelle configuration.

Les premiers essais qui ont été menés avec le capteur Yocto-CO2-V2 (N°1) ont eu lieu dans une caisse de 50L avec un couvercle. La stabilité du capteur a été évaluée lorsque la boîte n'était pas isolée et quand elle l'était. Plusieurs séries d'essais ont été faites : une série avec 30 mesures d'une minute et une seconde série avec 10 mesures de 10 minutes par essais pour la boîte isolée ou non.

La moyenne de chaque série ainsi que son écart-type ( $2\sigma$ ) et le coefficient de variation ont été calculés. Le Tableau 5 résume les résultats des quatre séries réalisées.

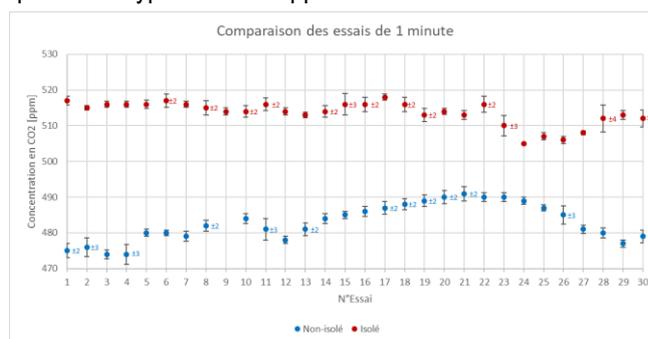
Tableau 5 Résultats Stabilité du capteur de CO<sub>2</sub>

Nom essais	$\bar{X}$ [ppm]	$2\sigma$ [ppm]	CV [%]
SD1_1-30*	483	10	2.0
SD11_1-30**	514	7	1.4
SD10_1-10*	515	15	2.9
SD110_1-10**	504	5	1.0

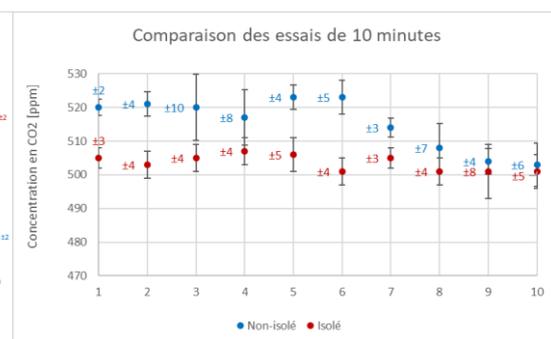
\*SDX\_1-Y : Sans Dégagement de gaz, temps d'un essai X minute(s), nombre d'essais 1 à Y

\*\*SDIX\_1-Y : Sans Dégagement de gaz, Isolé, temps d'un essai X minute(s), nombre d'essais 1 à Y

Les Graphiques 4 et 5 montrent l'évolution de la concentration en dioxyde de carbone mesurées lors des essais cités ci-dessus. L'écart-type de chaque mesure est indiqué sur le graphique, lorsque rien n'est indiqué, cela signifie que l'écart-type est de  $\pm 1$  ppm.



Graphique 4 Comparaison des essais de 1 minute



Graphique 5 Comparaison des essais de 10 minutes

Pour les essais durant 1 minute, les écarts-types sont très faibles. Le capteur est très stable sur une petite plage. Il est observé que l'isolation permet d'avoir moins de variation sur l'ensemble des mesures, les influences provenant de l'air ambiant sont significatives.

Les écarts-types pour les essais de 10 minutes sont légèrement plus élevés. Le système non-isolé subit de nouveau plus de variation que le système isolé. Cette variation est représentée par l'erreur relative qui passe de 2.9% lorsque la boîte n'est pas isolée à 1.0% lorsqu'elle l'est.

Les variations de concentrations entre les différentes séries sont liées au fait que les mesures n'ont pas été réalisées le même jour et que les concentrations en dioxyde de carbone dans l'air varient.

Ensuite, le nouveau capteur (N°2) a été reçu et comparé à l'ancien(N°1) dans une boîte d'un litre. Il en a été déduit que les deux capteurs sont similaires.

Pour la suite des essais, c'est le capteur N°2 qui est utilisé puisque le transfert de chaleur se fait mieux et que les mesures de dioxyde de carbone sont comparables à l'ancien capteur.

Le système avec le sac plastique ainsi que celui avec le bidon en plastique sont utilisés pour les essais suivants.

Le réseau d'azote de la HEIA a été testé. Dans un premier temps, ce test a été réalisé pour déterminer le « zéro » du capteur (N°2), soit la valeur minimale à laquelle il pouvait mesurer quelque chose. Cependant, il a été constaté que le réseau d'azote de l'école était pollué par du dioxyde de carbone. Cette pollution a alors été quantifiée. Trois tests ont été faits pour mesurer le CO<sub>2</sub> dans l'azote. Un premier essai a été réalisé dans le sac en plastique, un second où le flux d'azote passait dans une solution NaOH 1M (pour neutraliser le CO<sub>2</sub>) avant d'être injecté dans le sac en plastique et le troisième essai dans le bidon ventilé.

La moyenne de chaque essai ainsi que son écart-type (2σ) et le coefficient de variation ont été calculés. Le Tableau 6 résume les résultats des trois essais réalisés.

Tableau 6 Résultat mesure de l'azote du réseau

Nom essais	$\bar{X}$ [ppm]	2σ [ppm]	CV [%]
<i>N<sub>2</sub> Sac</i>	113	3	2.8
<i>N<sub>2</sub> NaOH_Sac</i>	116	6	5.3
<i>N<sub>2</sub> Bidon</i>	109	15	13



Graphique 6 Mesure de l'azote du réseau

Le Graphique 6 montre l'évolution de la concentration en dioxyde de carbone dans le réseau d'azote de la HEIA selon les différentes méthodes de mesure. Le graphique montre des valeurs après stabilisation de la concentration soit environ 15 minutes après l'allumage du flux.

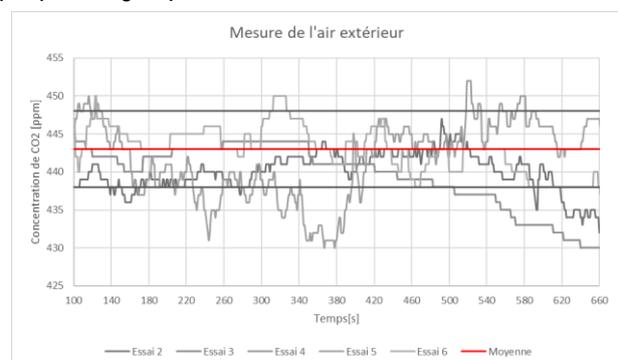
Ce graphique montre que le réseau est effectivement pollué par du dioxyde de carbone et que les variations peuvent être importantes. Par exemple, lorsque la mesure est réalisée dans le bidon, la concentration est stable sur plus de 10 minutes puis elle dégringole avant de remonter.

Afin de tester le « zéro » du capteur, de l'azote prélevé depuis une bonbonne de gaz pur a été injecté dans le bidon. Cependant, le test n'a pas été concluant puisque la quantité de gaz nécessaire était trop importante. Un système d'injection en continu n'a pas pu être mis en place.

Le capteur, installé dans le bidon, a ensuite été emmené à l'extérieur pour mesurer la concentration en dioxyde de carbone dans l'air de Fribourg. Les mesures ont été réalisées un jour de pluie, sur une passerelle de l'école protégée par un toit. 5 essais ont été pris en considération pour calculer la moyenne, l'écart-type et le coefficient de variation de ce test, présentés au Tableau 7. Le Graphique 7 regroupe les mesures de concentrations.

Tableau 7 Résultat air extérieur

Nom essai	$\bar{X}$ [ppm]	2σ [ppm]	CV [%]
<i>Air extérieur</i>	443	10	2.3



Graphique 7 Mesure de l'air extérieur

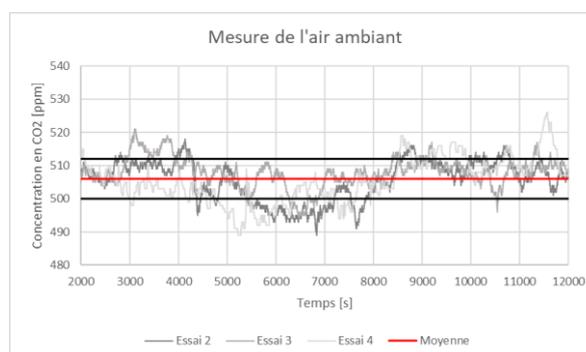
Le premier essai n'a pas été pris en considération car un fumeur est passé avec sa cigarette à proximité de la boîte de mesure. Les 100 premières secondes ne sont pas représentées sur le graphique, c'est le temps de stabilisation nécessaire pour le capteur. La ligne rouge représente la moyenne de tous les essais et les lignes horizontales noires sont les écarts-types (supérieur et inférieur) par rapport à cette moyenne. L'ensemble des essais se regroupent autour de cette moyenne. Ceci est confirmé par un faible coefficient de variation.

La même expérience a été réalisée à l'intérieur sur une plus longue durée. Le capteur était positionné dans le bidon. Le Tableau 8 et le Graphique 8 montrent les résultats de cette expérience.

Tableau 8 Résultat air ambiant

Nom essai	$\bar{X}$ [ppm]	$2\sigma$ [ppm]	CV [%]
Air ambiant	506	12	2.4

Ce test a permis de confirmer que le capteur a une variation autour de la moyenne inférieure à 3%. Cela signifie que toutes variations supérieures à 3% de la mesure pourra être considérée comme liée à l'atmosphère de mesure et non pas à un biais du capteur. Bien que les deux essais aient un coefficient de variation à 2.3% et 2.4%, la variation minimale mesurable sera considérée à 3%.

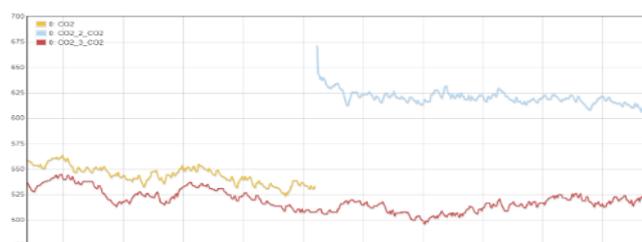


Graphique 8 Mesure air ambiant

L'idée de placer un capteur à l'intérieur du bidon et un second sur le support du module flottable, afin de comparer les deux mesures pour évaluer une différence de concentration en dioxyde de carbone libérée ou absorbée par l'étang, a été réfléchi. Il a donc fallu comparer les trois capteurs de CO<sub>2</sub> entre eux. Au moment de ce test, le module GSM avait été acheté et les données étaient transmises en ligne. Uniquement deux canaux de transmissions étaient possibles à ce moment-là, c'est pourquoi le capteur N°1 a été comparé au capteur N°3 puis le capteur N°2 comparé au capteur N°3. Pour ce test, les deux capteurs qui étaient simultanément entrain de mesurer se trouvaient dans le bidon étanche. Les résultats sont présentés en Tableau 9. Le Graphique 9 est une représentation des courbes mesurées.

Tableau 9 Comparaison des trois capteurs

Nom	$\bar{X}$ [ppm]	$2\sigma$ [ppm]	CV [%]
N°1	543	8	2.9
N°2	621	9	2.8
N°3	518	10	3.7



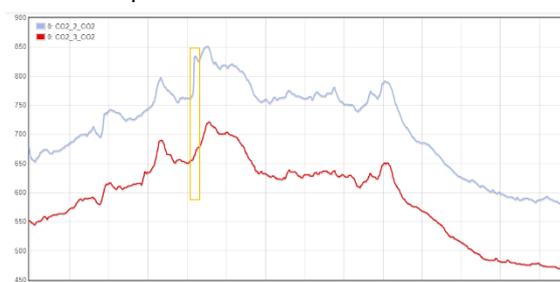
Graphique 9 Comparaison des trois capteurs

A la suite d'un malheureux accident, le premier capteur est tombé dans l'eau. Le capteur N°1 est donc inutilisable. La comparaison entre le deuxième et le troisième capteur a donc été à nouveau testée puisque les deux capteurs seront présents sur le module final.

Le Tableau 10 et le Graphique 10 regroupent les résultats pour cette expérience.

Tableau 10 Ecart entre le capteur N°2 et N°3

Nom	$\bar{X}$ [ppm]	$2\sigma$ [ppm]	CV [%]
(2)-(3)	121	22	18



Graphique 10 Comparaison du capteur N°2 et N°3

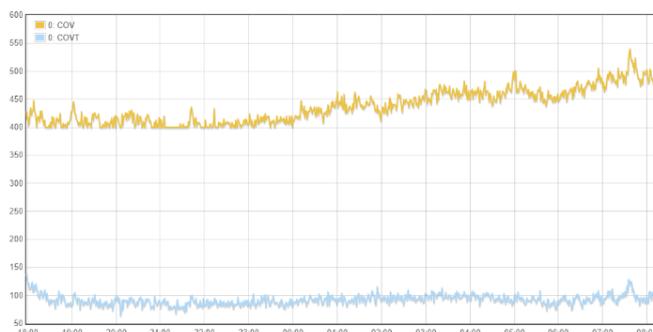
Ce test a montré que les deux capteurs suivaient la même évolution de la concentration en dioxyde de carbone. Le décalage entre les deux mesures est constant et un biais d'environ 120 ppm pourra être considéré pour les mesures faites en grand au laboratoire et en extérieur sur l'étang. Puisque la valeur du capteur N°3 est la plus proche de la valeur réelle<sup>64</sup> de CO<sub>2</sub> dans l'air, il sera considéré comme le capteur mesurant « juste ». Sur les plus de 2h de mesure du test, il y a eu à un seul moment où la différence entre les deux capteurs était très élevée. Ceci fait partie des erreurs de mesure à prendre en compte dans la variation minimale du capteur. Le test a été réalisé dans le bidon non isolé, ce qui explique que les valeurs mesurées pour l'air ambiant ne soient pas stables mais varient en fonction de la composition de l'air au moment de la mesure.

### Yocto-VOC-V3

Dans l'optique de déterminer si le capteur de COV subissait des variations significatives dans l'air ambiant, le module a été soumis au même test que le capteur de dioxyde de carbone. Le senseur est placé dans le bidon ouvert pour cette expérience. La mesure de COV est en ppm, celle des COVT est en ppb. Les deux variables sont représentées sur le même Graphique 11, bien que les deux axes des ordonnées soient différents d'un facteur mille. Le Tableau 11 montre la moyenne, l'écart-type et le coefficient de variation pour les deux courbes.

Tableau 11 Résultat mesure COV dans l'air ambiant

Nom essais	$\bar{X}$	$2\sigma$	CV [%]
COV_Air ambiant [ppm]	439	63	14
COVT_Air ambiant [ppb]	93	18	19



Graphique 11 Mesure des COV dans l'air ambiant

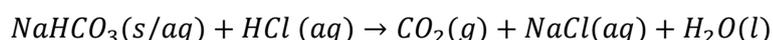
La mesure des COV est bridée à 400ppm, elle ne descend jamais en dessous de cette valeur. Cette limite semble être fixée pour prendre en compte la concentration en dioxyde de carbone présente dans l'air.

Le bruit de la mesure est important. L'augmentation visible sur le graphique, subie par la courbe de COV, ne paraît pas avoir le même impact sur la mesure de COVT. Une faible quantité de COV était présente dans l'air, au moment du test.

## 5.2.2. Avec du dioxyde de carbone

### Yocto-CO2-V2

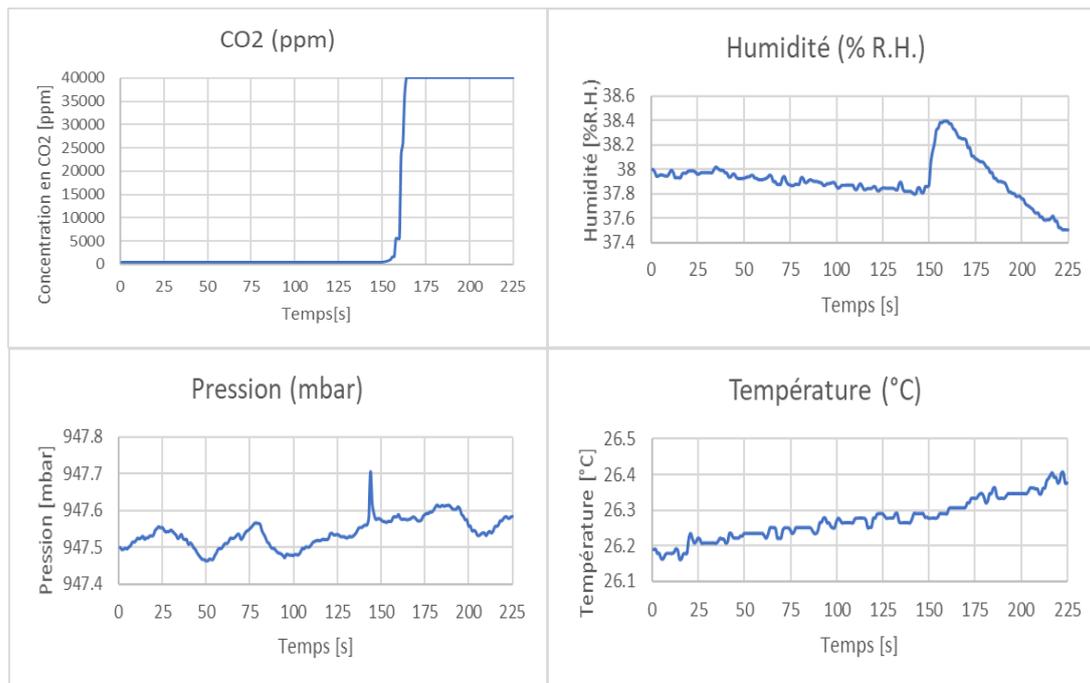
Avant que la bonbonne de dioxyde de carbone ne soit livrée, des tests avec du bicarbonate de sodium et de l'acide chlorhydrique ont été réalisés. Cette réaction permet de libérer du dioxyde de carbone comme montré dans l'Equation 4.



Equation 4 Réaction entre le bicarbonate de sodium et l'acide chlorhydrique

De nombreux essais avec différentes concentrations de sel et d'acide ont été entrepris. Ces tests n'ont pas permis de produire des essais exploitables. Cependant, parfois, quand un dégagement de gaz était trop important, le capteur se saturait à 40'000 ppm.

Pour l'essai représenté sur les graphiques ci-dessous, il s'agit de l'addition d'un millilitre d'acide chlorhydrique 32% sur 1.0g d'hydrogénocarbonate de sodium. L'ensemble des graphiques mesurés, pour cet essai, sont présentés en Graphique 12 .



Graphique 12 Ensemble de graphiques pour un essai avec dégagement de CO<sub>2</sub>

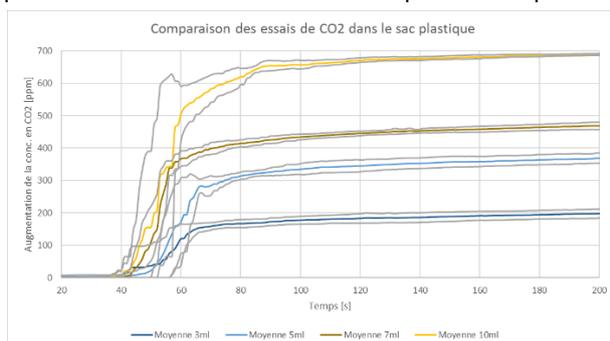
Grâce au graphique de la pression, il est possible d'observer que l'adjonction de l'acide sur la poudre s'est faite à t=144s. L'augmentation de l'humidité, visible à partir de t=150s, correspond à l'augmentation rapide de concentration subit par le capteur IR.

Le résumé de tous ces essais se trouvent en Annexe I.

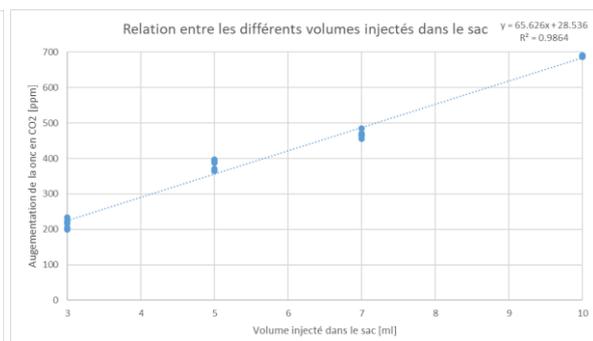
Ensuite un cylindre de dioxyde de carbone d'une pureté à 99.7% a été utilisé pour réaliser les expériences. Des volumes connus ont été injectés d'abord dans le sac plastique pour connaître la réponse du capteur.

Chaque volume a été injecté 5 fois. Le graphique 13 représente la moyenne et les écarts-types inférieurs et supérieurs des différents volumes injectés. Le graphique 14 met en relation l'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> mesurée et le volume injecté dans le sac de façon linéaire.

Sur les deux Graphiques 13 et 14, l'axe de l'ordonnée est une augmentation de la concentration et non pas la concentration absolue mesurée au moment du test. Cela permet de pouvoir comparer des essais qui n'auraient pas été réalisés dans la même atmosphère de départ.



Graphique 13 Comparaison des essais dans le sac plastique

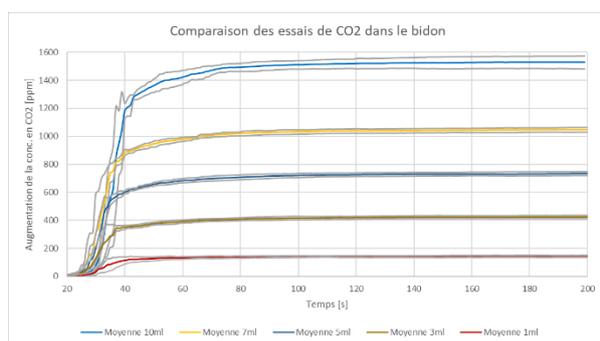


Graphique 14 Relation entre la concentration et le volume injecté

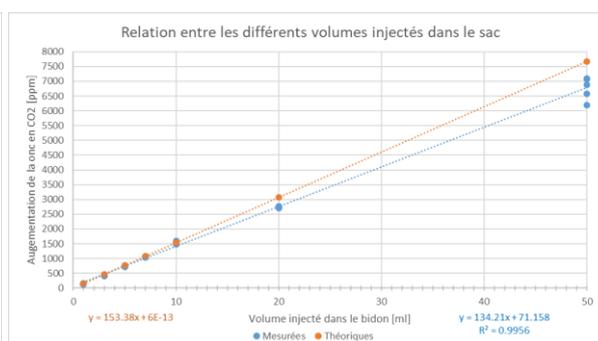
Puisque les essais montraient que la concentration augmentait encore dans le sac, une fois le temps de stabilisation atteint, les mêmes essais ont été refait dans le bidon. Puisque le bidon a un volume rigide, contrairement au sac en plastique, il a été possible de comparer les mesures à des valeurs théoriques. L'ensemble des résultats sont résumés au Tableau 12 et aux Graphiques 15 et 16.

Tableau 12 Résultat des injections de CO<sub>2</sub> dans le bidon

Volume injecté [ml]	Moyenne[ppm]	Ecart-type (2σ) [ppm]	Coefficient de variation [%]	Valeur théorique [ppm]	Erreur relative [%]
1	141	8	6	153	8
3	423	11	3	460	8
5	734	15	2	767	4
7	1047	17	2	1074	2
10	1528	46	3	1534	1
20	2746	25	1	3068	10
50	6762	382	6	7669	12



Graphique 15 Comparaison des essais dans le bidon



Graphique 16 Relation entre la concentration et le volume injecté

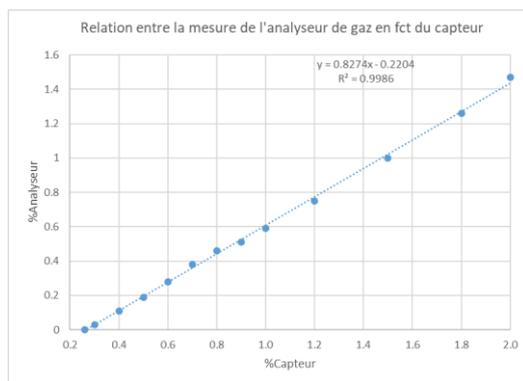
Les points ne sont pas uniformément répartis sur la courbe. Les petits volumes ont d'abord été testés puis pour connaître l'évolution de la tendance de grands volumes d'injections ont été mesurés. Cette courbe permet de définir que la relation entre le volume injecté et la valeur mesurée est linéaire et que la valeur mesurée est toujours sous-estimée par rapport à la valeur théorique. Ces pertes peuvent être dues au transfert de gaz entre le ballon et le système par la seringue ou par une dilution du gaz contenu dans le ballon par de l'air ambiant.

Cependant, ces pertes ne sont sûrement pas dues à une mauvaise étanchéité du système. Lorsque qu'une certaine concentration est atteinte après injection de gaz, elle reste stable sur un long terme. Le temps de stabilisation est également plus court que lors des précédents essais.

Pour prévenir les effets néfastes d'humidité, le circuit imprimé du capteur de dioxyde de carbone est protégé par une couche de silicone en faisant attention de ne pas altérer les éléments de mesure (capteur de pression en particulier).

Maintenant que le bidon est considéré comme l'environnement le plus étanche et le plus robuste, le système de comparaison du capteur avec un analyseur de gaz ayant également un détecteur infrarouge peut être envisagé.

Pour le bon fonctionnement de l'analyseur de gaz, un flux continu de gaz doit être injecté dans l'appareil. Plusieurs essais avec l'aspiration du gaz depuis un ballon de baudruche par la pompe de l'appareil et jusqu'au détecteur ont été réalisés. Cependant, la machine étant très vieille, les pertes étaient beaucoup trop importantes pour mesurer une quantité constante de concentration connue. Un autre système a donc été mis en place avec un « Y » en plastique. L'azote ainsi que la bonbonne de dioxyde de carbone étaient reliés aux deux entrées du « Y » et la sortie était raccordée à l'analyseur de gaz. Le flux d'azote était allumé en continu et la bonbonne de dioxyde de carbone a été brièvement ouverte pour injecter du gaz dans le système. Ensuite, les concentrations mesurées par le capteur et par l'analyseur de gaz ont été comparées à temps fixe. Ceci est représenté au Graphique 17.

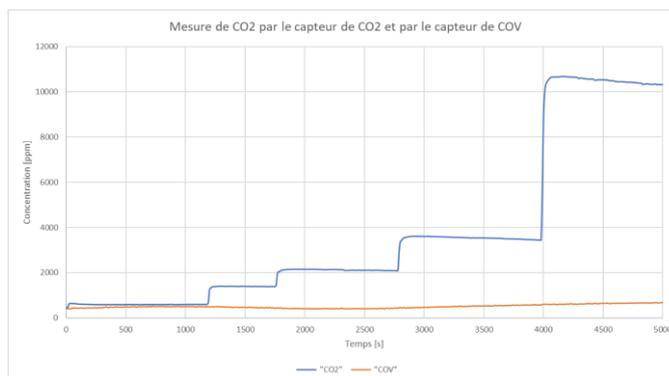


Graphique 17 Comparaison entre la mesure du capteur et de l'analyseur de gaz

L'analyseur de gaz ne permettait pas de descendre suffisamment bas dans les concentrations souhaitées pour pouvoir le comparer au capteur de CO<sub>2</sub> « Yocto-CO2-V2 ». Une méthode utilisant un appareil à infrarouge a été envisagée, cependant, la méthode avec la cellule de gaz était compliquée à mettre en place et quand il aurait été possible d'essayer, la source infrarouge de l'appareil a grillée. Une méthode de quantification du dioxyde de carbone, par Ascartie II, a également été testée. Aucun résultat n'a pu en être tiré, l'analyse a été faite sans dessiccant ce qui fausse significativement le résultat. Un nouvel essai n'a pas été réalisé par manque de matériel et de temps.

### Yocto-VOC-V3

Afin de savoir si le capteur de composés organiques volatils était sensible au dioxyde de carbone, il a été soumis au gaz provenant du cylindre. Différentes quantités de CO<sub>2</sub> ont été injectées dans le bidon. Les mesures ont été faites en ligne à l'aide du module GSM, ce qui explique que le capteur de CO<sub>2</sub> et celui de COV pouvaient mesurer simultanément, comme montré au Graphique 18.



Graphique 18 Mesure de CO<sub>2</sub> par le capteur de CO<sub>2</sub> et celui de COV

Le capteur de COV « Yocto-VOC-V3 » ne permet ni de détecter ni de quantifier le dioxyde de carbone. Même avec un volume de 50ml de dioxyde de carbone injecté, la concentration en COV ne varie pas.

### 5.2.3. Avec le méthane et des solvants

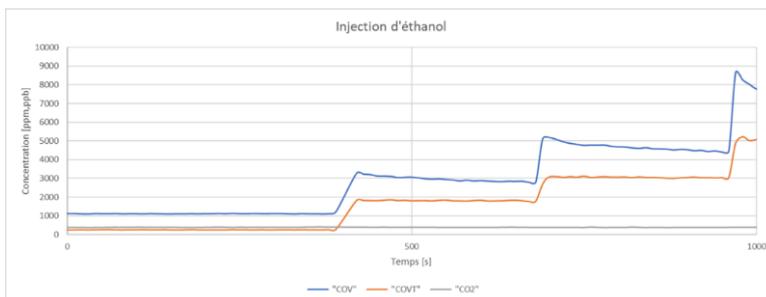
Un second gaz d'intérêt pour ce projet a été soumis aux capteurs, il s'agit du méthane. Étant un des gaz à effet de serre le plus important, il était nécessaire de connaître la sensibilité des capteurs face à cette molécule. Des solvants légers ont également été testés, tels que l'acétone et l'éthanol. Le Tableau 13 résume les gaz et solvants testés ainsi que leur sensibilité qualitative face aux différents capteurs.

Tableau 13 Evaluation qualitative de la sensibilité des deux capteurs face à plusieurs produits

Produit injecté	Sensibilité du capteur de COV/COVT	Sensibilité du capteur de CO <sub>2</sub>
Dioxyde de carbone	Aucune	Très bonne
Méthane	Faible	Aucune
Ethanol	Bonne	Aucune
Acétone	Très bonne	Aucune

### Yocto-CO2-V2

De l'éthanol a été placé dans un vial GC fermé par un bouchon à septum. Le vial a été chauffé à la main pour permettre une évaporation du solvant dans le vial. 1ml de l'espace de tête de ce vial a été prélevé et injecté dans le bidon où se trouvait le capteur de dioxyde de carbone et le capteur de COV. L'évolution des concentrations est visible sur le Graphique 19.



Graphique 19 Mesure d'éthanol par le capteur de CO<sub>2</sub> et celui de COV

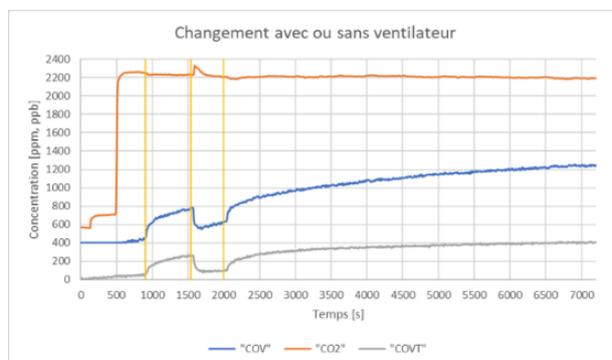
Ce même test a été également réalisé avec de l'acétone et a donné le même résultat.

Du méthane a été injecté sur le capteur de dioxyde de carbone, il n'y a pas réagi non plus.

Ce test a permis d'affirmer que le capteur à dioxyde de carbone n'est pas sensible aux solvants légers tels que l'éthanol et l'acétone ni au méthane.

### Yocto-VOC-V3

Au moment où cette expérience a été réalisée, les modules étaient fixés au fond du bidon par du papier collant. Par erreur, le ventilateur permettant une bonne homogénéisation n'était pas enclenché, ce qui a entraîné une augmentation de la concentration en carbone organique volatil sans que des solvants ou gaz ne soient ajoutés. Un essai, cette fois-ci en enclenchant et déclenchant de façon volontaire le ventilateur a été mené. Du dioxyde de carbone a été injecté lorsque le ventilateur était allumé. Puis, quand la concentration s'est stabilisée, il a été éteint. Au bout d'un moment, il a été rallumé et ensuite de nouveau éteint.



Graphique 20 Variation liée au papier collant et au ventilateur

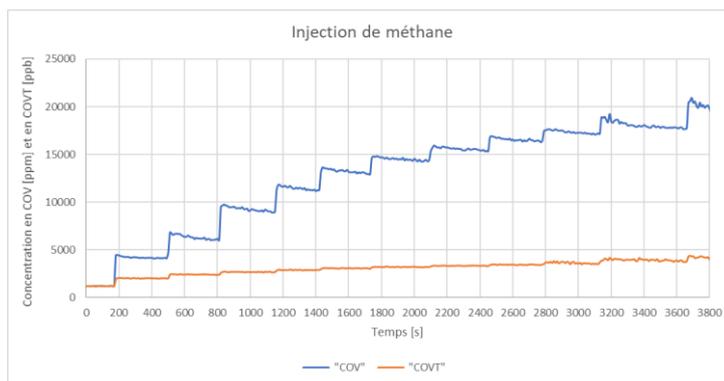
La concentration en dioxyde de carbone et en COV/COVT ont été mesurées simultanément grâce au module GSM et visibles sur le Graphique 20.

Il est observé que la concentration en COV/COVT augmente significativement lorsque le ventilateur n'est pas allumé. Ceci est sûrement lié à l'émission de COV provenant du papier collant fixant les capteurs dans le bidon. La décision de fixer les capteurs par un moyen mécanique (fils de cuivre) dans le prototype final a été prise à la suite de cet essai.

Le capteur de COV a été testé face au méthane pur. Faisant parti de la liste des composés organiques volatiles, ce gaz devrait être détecté par ce capteur. 11x5ml de méthane ont été injectés dans le bidon pour l'essai suivant. Le méthane est prélevé du ballon de baudruche en suivant la méthode décrite au chapitre 6.3.2. Le Tableau 14 et le Graphique 21 résument les résultats obtenus.

Tableau 14 Concentrations en méthane mesurées par le capteur de COV

N°essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[COV][ppm]	2956	2111	3031	2216	1754	1277	1018	888	848	662	1918
[COVT][ppb]	833	407	263	217	175	147	118	109	227	314	231



Graphique 21 Evolution de la concentration de méthane après plusieurs injections de mêmes volumes

Bien que le volume injecté soit le même pour chaque essai, il est observé que l'augmentation de concentration mesurée n'est pas constante. La concentration en COVT ne subit pas les mêmes variations que la concentration en COV. La comparaison est faite dans le Tableau 15. Les coefficients de variations sont extrêmement élevés. Il n'est pas possible de mesurer une quantité précise de méthane avec ce capteur.

Tableau 15 Résultats Injections de méthane sur le capteur de COV

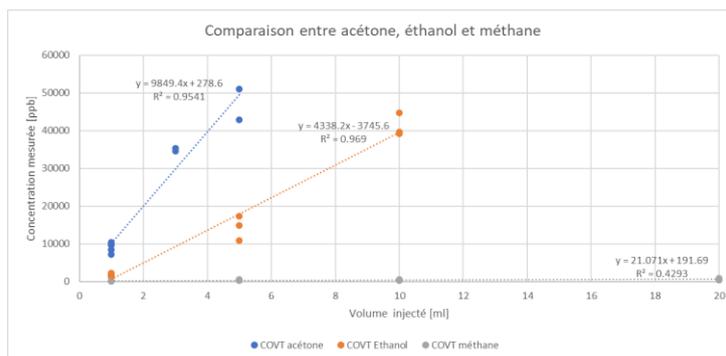
	$\bar{X}$	$\sigma$	CV [%]
COV	1698 ppm	833 ppm	49
COVT	277 ppb	204 ppb	74

Il n'est pas exclu que le ballon de baudruche ne soit pas adapté pour contenir ce gaz : les pores du ballon sont potentiellement trop larges et laissent échapper le méthane.

Par la suite, le capteur de COV a été soumis à différents volumes de méthane pour tenter d'établir une relation entre la quantité de gaz injectée et la réponse du capteur. Les mêmes essais ont été réalisés avec de l'éthanol et de l'acétone. Les injections sont réalisées à triplicata. Les mesures de COVT ont été considérées pour la comparaison des différents solvants/gaz et présentés dans le Tableau 16. Ce choix est fait car les COVT semblent mieux réagir aux injections de solvants et de gaz.

Tableau 16 Résultat Capteur de COV face au méthane et aux solvants

Solvant/Gaz	Volume injecté [ml]	$\bar{X}$ [ppb]	$\sigma$ [ppb]	CV [%]
Acétone	1	9103	1282	14
Acétone	3	34952	482	1.4
Acétone	5	46963	5852	12
Ethanol	1	1765	423	24
Ethanol	5	14428	3263	23
Ethanol	10	41200	3041	7
Méthane	1	86	24	28
Méthane	5	449	118	26
Méthane	10	415	150	36
Méthane	20	533	284	53



Graphique 22 Relations entre les volumes injectés et les concentrations mesurées par le capteur de COV

Des solvants testés, le capteur de COV est le plus sensible à l'acétone. Ceci est prouvé par la grande variation de la concentration mesurée pour une petite variation de volume injecté (grande pente), visible sur le Graphique 22. L'évolution de la concentration par rapport au volume injecté peut être considérée comme linéaire pour l'acétone et l'éthanol. Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) approchant la valeur de 1 prouve statistiquement cette relation linéaire.

Concernant le méthane, une aberration est survenue pour les mesures avec un volume d'injection de 5ml. Les concentrations mesurées à 5ml sont supérieures à celles mesurées avec une quantité de gaz 2 fois plus grande. Ceci explique la non-linéarité du modèle pour le méthane ( $R^2 = 0.4293$ ). En retirant les points à 5ml injecté, le coefficient de corrélation de la droite augmente à 0.6095. Ceci ne permet toujours pas de considérer que le méthane réagit de façon proportionnelle envers le capteur de COV. Il n'est pas non plus envisageable de prendre en compte la valeur obtenue lors du test des 11 injections de 5ml de méthane puisque son coefficient de variation est extrêmement élevé. De plus, ce test n'a pas été réalisé dans les mêmes conditions que ceux pour la calibration. La sensibilité du capteur face à ce gaz est très faible : le méthane peut être détecté mais pas quantifié par ce capteur.

#### 5.2.4. Conclusion sur l'évaluation des capteurs

Tous ces essais ont permis d'en apprendre plus sur l'utilisation et le fonctionnement des capteurs, tout en améliorant le système d'acquisition des données et l'environnement de mesure.

Les tests réalisés dans l'air ont permis de déterminer la variation minimale mesurable par le capteur de dioxyde de carbone. Cette valeur est de 3%. Il a été observé que la variation se fait autour d'une moyenne et que le capteur de dioxyde de carbone est stable dans le temps. Il est également possible de comparer les deux capteurs de dioxyde de carbone qui seront placés sur le prototype en prenant en compte le biais de 120 ppm existant. Il a été prouvé que le capteur de dioxyde de carbone répond uniquement à cette molécule. Les tests avec du dioxyde de carbone pur ont permis de prouver que le capteur réagissait de façon linéaire sur toute sa plage de mesure. La protection des circuits imprimés par du silicone n'a pas entravé la performance des capteurs.

Malheureusement, la technique de comparaison avec l'analyseur de gaz n'a pas abouti. L'appareil utilisé ne possédait pas une limite de détection suffisamment basse pour comparer ses mesures à celle du capteur dans une plage de concentration intéressante. Le fait de ne pas réussir à injecter un flux continu à concentration constante a également péjoré la méthode. Une bonbonne, contenant 5% de  $CO_2$ , a été utilisée pour certains tests, cependant puisque que le capteur a une saturation à 4%, le gaz devait être dilué, ce qui ajoutait une erreur humaine et ne permettait pas de définir précisément l'erreur du capteur. La méthode optimale qui permettrait de quantifier efficacement le dioxyde de carbone est l'analyse pas GC/MS. Pour cela, une colonne de chromatographie adaptée devrait être achetée.

Concernant le capteur de COV, il est sensible pour les solvants légers mais ne permet pas de quantifier précisément un ou l'autre produit. Il indique la présence ou non de composés organiques volatiles mais subit trop facilement des perturbations pour pouvoir quantifier ces composés. Ce capteur est légèrement sensible au méthane et ne réagit pas du tout au dioxyde de carbone. Il n'a pas été possible de trouver une logique permettant de passer de la mesure des COVT (en ppb) à celle de COV (en ppm). Afin de mieux comprendre l'évolution du capteur face aux différents solvants, des quantifications par chromatographie gazeuse auraient pu être effectuées. Les informations provenant du fournisseur n'indiquent pas de quel oxyde métallique il s'agit, ce qui complique encore sa compréhension. Les vendeurs indiquent également que le capteur permet « d'estimer la qualité de l'air » et non pas de mesurer une concentration précise en composés organiques volatils.<sup>65</sup>

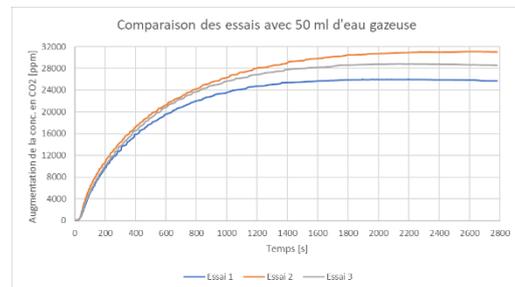
## 5.3. Conception du module flottable

### 5.3.1. Mise à l'équilibre

Les essais suivants ont été réalisés afin de trouver un moyen d'accélérer l'échange entre le dioxyde de carbone dissous et celui présent dans l'air. C'est pourquoi de l'eau gazeuse a été utilisée pour ces tests.

#### Tests avec de l'eau gazeuse

De l'eau gazeuse commerciale a été achetée et utilisée pour ce premier essai. 50 ml d'eau gazeuse ont été placés dans un cristalliseur et déposé au fond de la boîte de 2L contenant le capteur de dioxyde de carbone. Le tout était posé sur une plaque agitatrice afin d'agiter par un aimant l'eau gazeuse à une vitesse de 300 rpm. L'évolution de la concentration en dioxyde de carbone a été mesurée et présentée sur le Graphique 23. L'expérience a été répétée 3 fois.



Graphique 23 Premier essai avec de l'eau gazeuse du commerce

Ce test a permis d'observer que du dioxyde de carbone est facilement dégagé par l'eau gazeuse. Il a permis aussi de voir que le système n'était pas suffisamment étanche car, pour le même volume, de la même eau gazeuse, du commerce, l'augmentation de la concentration mesurée n'est pas la même.

#### Evaluations avec les ultrasons et la pompe à air

Dans le but de favoriser la libération du dioxyde de carbone dissous dans l'eau pour atteindre un équilibre plus rapidement, différents moyens de stimulation ont été envisagés. L'agitation magnétique, présenté en Figure 17, les ultrasons et le bulleur ont été soumis à plusieurs tests pour déterminer lequel est le plus efficace.

Un bulleur fabriqué à l'aide d'un entonnoir et de parafilm troué par une aiguille a servi pour certains tests (voir Figure 18). Le capteur de dioxyde de carbone est fixé au fond du bidon par du papier collant. Les datas sont récupérées en ligne grâce au module GSM.

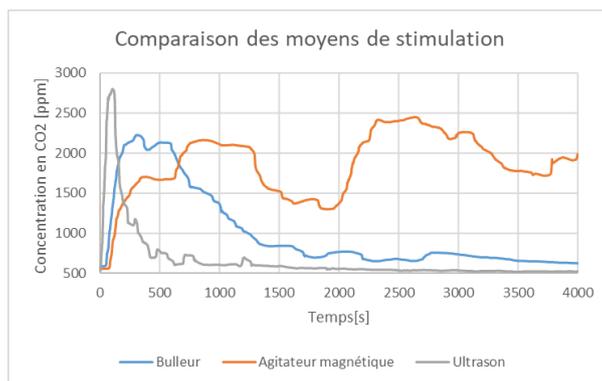


Figure 17 Exemple de mesure avec le bidon à l'envers



Figure 18 Bulleur fabriqué avec un entonnoir

Tout d'abord, une bouteille d'eau gazeuse, fabriquée à partir du *Sodastream*, a été ajoutée à environ 8L d'eau potable dans le bac en plastique (ou dans le bain à ultrason). Les émissions provenant du bac (ou du bain) ont alors été mesurées et les trois moyens d'agitation ont été comparés.



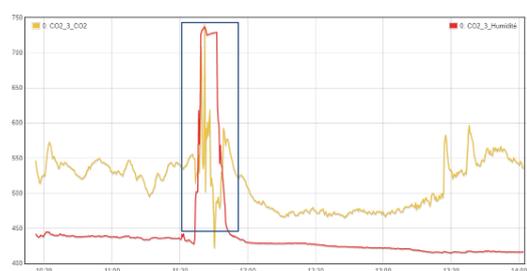
Graphique 24 Comparaison des moyens de stimulation

L'ultrason est une méthode extrêmement efficace. Une grande quantité de gaz est émise sur un très court temps, comme montré sur le Graphique 24. Le bulleur ainsi que les aimants restent efficace pour dégazer l'eau.

Puisque les ultrasons et le bulleur sont significativement efficace et qu'il n'est pas envisageable de rendre les aimants portatifs, un mini-ultrason ainsi qu'une pompe à air ont été achetés.

Le mini-ultrason sert en réalité de brumisateur. Des essais ont été réalisés lorsque le brumisateur se trouvait à la surface de l'eau, comme normalement utilisé. Cependant, la brume vaporisée par l'appareil faisait excessivement augmenter l'humidité (courbe rouge sur le Graphique 25 du capteur ce qui le fit bugger (courbe orange sur le Graphique 25).

Pour limiter le problème de l'humidité, le mini-ultrason a été immergé. Cependant, son utilité pour le dégazage n'est plus optimale.



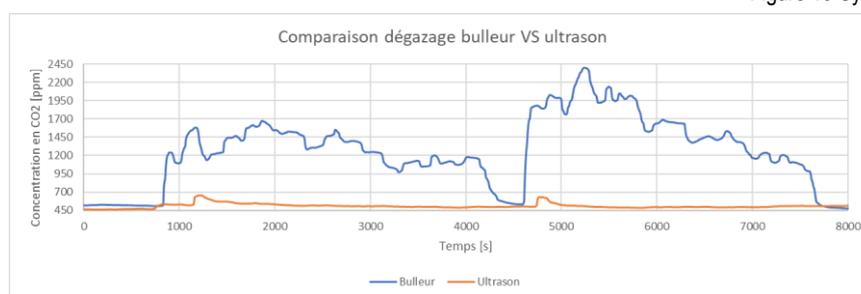
Graphique 25 Effet de l'humidité excessive sur le capteur

La pompe à air achetée était alimentée par un mini panneau solaire. Malheureusement, il n'était pas suffisamment puissant pour faire fonctionner la pompe correctement. La pompe a alors été branchée à un transformateur électrique lui fournissant les 6 Volts nécessaires à son fonctionnement. Afin de diriger les bulles sortant de la boule frittée de la pompe à air, elle a été placée dans un système composé de deux entonnoirs attachés l'un à l'autre surmonté d'un tube plastique ouvert aux deux extrémités. La Figure 19 est une photo du système testé.



Figure 19 Système des entonnoirs

Le système de bulleur avec entonnoir ainsi que le mini-ultrason immergé ont été testés et comparés. Le Graphique 26 montre l'augmentation de concentration en dioxyde de carbone.

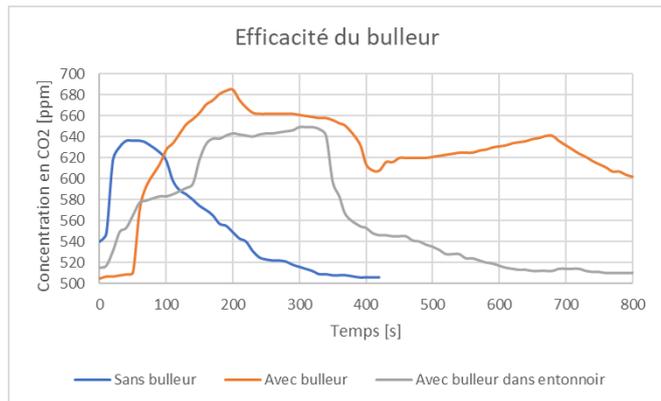


Graphique 26 Comparaison entre le bulleur et l'ultrason : Conc. en CO<sub>2</sub>

La différence d'augmentation de concentration entre le premier ajout d'eau et le second est probablement liée au fait que l'eau gazeuse utilisée est fabriquée par le Sodastream et qu'il n'est pas possible de doser précisément le gaz injecté dans l'eau.

Pour l'essai suivant, de l'eau du commerce a été utilisé pour pouvoir significativement comparer les différents tests entre eux. 250ml d'eau gazeuse « Cristalp »<sup>66</sup> ont été ajoutés aux 8L d'eau potable dans le bac en plastique.

L'efficacité du bulleur dans les entonnoirs a été comparée à l'efficacité du bulleur sans entonnoir. Le Graphique 27 prouve que le bulleur seul dégage plus de dioxyde de carbone. En effet la quantité de gaz libérée, par uniquement le bulleur, est plus importante que celle libérée sans bulleur et avec les entonnoirs.



Graphique 27 Efficacité du bulleur avec ou sans entonnoir

Le renouvellement de l'eau à l'intérieur du système d'entonnoirs a également été testé. Pour ce faire, une solution colorée de bleu de méthylène a été ajoutée dans un bac contenant le bulleur allumé. La diffusion du colorant a été filmée. Les Figures 20 montrent différents moments de la diffusion du colorant.



Figure 20 Test de renouvellement de l'eau avec du bleu de méthylène à 3 temps

Le colorant s'est diffusé dans le bac sans jamais rentrer à l'intérieur de l'entonnoir. Ce système a donc été abandonné pour créer un dernier système ayant des ouvertures plus grandes pour permettre un meilleur brassage.

### Amélioration du design de la pompe à air

Un entonnoir plus grand avec une ouverture plus large a été choisi. Pour diriger les bulles d'air sortant de la pierre frittée, une bande de plastique provenant d'un bidon découpé a été collée au pourtour de l'entonnoir, comme montré à la Figure 21.

A cause de la taille importante de l'ensemble, les tests n'ont pas été réalisés dans le petit bac comme précédemment. Un bac industriel de plusieurs centaines de litres a servi de milieu d'essai.



Figure 21 Nouveau système avec entonnoir

## 5.3.2. Fabrication du module

Le premier prototype de cygne flottant était complexe et possédait tous les éléments nécessaires à une analyse complète de l'eau de l'étang pendant la mesure on-line du CO<sub>2</sub>. Le module était en 3D, comme le montre la Figure 22, avec les différents éléments disposés dans le polystyrène creusé. Une sonde de pH, de conductivité et un thermomètre étaient également installés sur le prototype. La pompe à air était aussi prévue et fixée par une bobine de fils de cuivre. Des ballasts, pour la stabilité du cygne, étaient ajoutés à l'ensemble.



Figure 22 Modélisations du prototype en forme de cygne

Un système de sonde autonome a alors été envisagé. Il fallait qu'il soit autonome en énergie et qu'il puisse transmettre les informations on-line. Un appareil de chez *Metrohm*<sup>67</sup> avait la capacité de mesurer la température, le pH et la conductivité le tout à distance mais était proposé à plus de 3'000 CHF.

Ce module étant trop cher, un moyen alternatif de posséder des sondes a été envisagé. Pour la sonde de conductivité, il est possible d'en fabriquer une à l'aide de fils de nichrome et un tube de stylo. Le tout peut être piloté par *Arduino*.<sup>68</sup> Il est envisageable de piloter une sonde de température avec le même moyen.

Finalement, le module est plus simple : il est composé d'une planche de support, de deux ailes et d'une tête en polystyrène extrudé. Le module final est visible à la Figure 23.



Figure 23 Prototype final du cygne

Les formes ont été découpées à l'aide d'une machine à fil chaud. La plaque servant de support a été taillée pour permettre à la tête du cygne de s'y emboîter. Pour le bidon, un trou de 22cm y a été taillé. A cause de la méthode utilisée, l'arrière de la planche a dû être fendue pour permettre à la machine de créer la découpe circulaire. Les éléments sont assemblés entre eux par de la colle.

Sur la planche, y est placé le module électronique pour la mesure du dioxyde de carbone et des COV, la pompe à air et le bidon renversé.

Pour un contrôle autonome, il a fallu connecter tous les éléments électroniques ensemble. La Figure 24 est un schéma simplifié des connexions réalisées entre les différents modules. Les deux cadres gris définissent la boîte de protection pour l'ensemble avec la batterie et le bidon en plastique. La pompe à air et le 2<sup>ème</sup> capteur de CO<sub>2</sub> se trouvent posés à la surface du polystyrène extrudé.

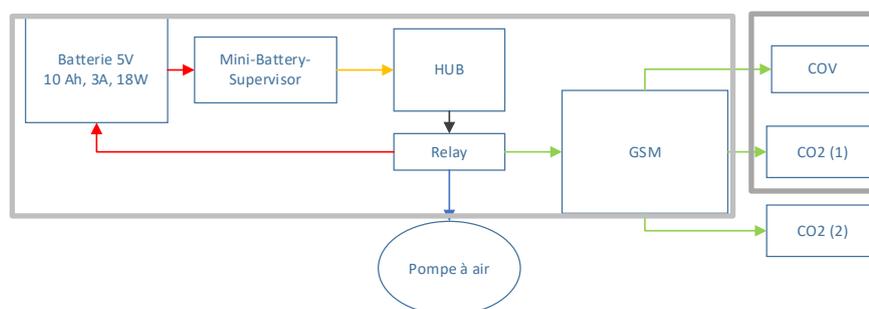


Figure 24 Schéma électrique simplifié

Le module devait fonctionner de façon alternative pour préserver au maximum la batterie. Les capteurs devaient s'allumer en même temps que la pompe, mesurer durant un temps prédéfini et le tout devait se rééteindre à la fin du temps de mesure. Cependant, à cause du choix de la powerbank le module n'était pas capable de se mettre en veille comme souhaité.

Lorsque le module GSM s'éteignait, après programmation, la batterie subissait la même chose. Mais pour le cycle suivant de rallumage, elle n'était pas capable de s'enclencher. La batterie subissait un contrôle indépendant du module GSM. Ce réglage de la batterie n'a pas pu être dévié car il s'agit d'un mode interne inaccessible.

Concernant le relais, puisqu'il est bistable, lorsque son alimentation est coupée, la position du relais reste la même. Et comme la batterie ne s'éteint pas complètement, elle continue d'alimenter la pompe en continu. La commutation doit se faire manuellement si la pompe doit être arrêtée.

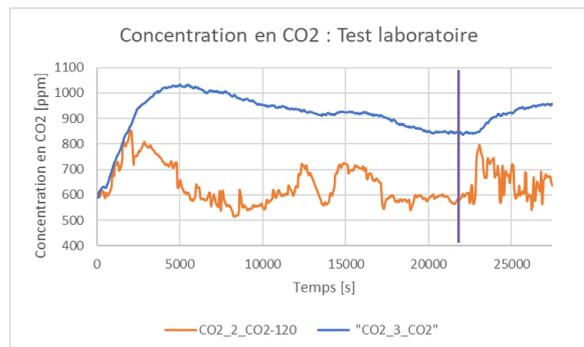
Le capteur de dioxyde de carbone placé à l'intérieur du bidon a eu son support électronique protégé par une couche de silicone afin de limiter au maximum les dégâts d'humidité.

Le ventilateur présent dans le bidon pour l'homogénéisation de l'air lors des essais préliminaire n'a pas été installé dans le bidon du prototype final. La batterie ne dispose pas assez de sortie USB pour le connecter et il fonctionnerait en continu ce qui impliquerait une consommation en énergie trop importante.

## 5.4. Test au laboratoire

Le module est placé sur de l'eau du réseau contenue dans un bac industriel. La pompe à air est allumée et les capteurs, grâce au module GSM, mesurent en continu. 600 ml d'eau gazeuse sont ajoutés sous niveau avec un tuyau est un entonnoir (à t=23040s).

Puisqu'une différence de 120 ppm existe entre les deux capteurs et que les mesures se trouvent sur la même plage de valeur que lorsque les deux capteurs ont été comparé, elle est appliquée sur la mesure du capteur N°2. Après cette modification, il est visible que le capteur mesurant l'air provenant de l'eau (N°3) détecte une concentration en dioxyde de carbone supérieure que celui qui mesure l'air ambiant (N°2). La concentration de l'air est plus élevée au début car l'enregistrement a commencé lorsque le module se faisait installer sur l'eau. Les concentrations sont représentées sur le Graphique 28.



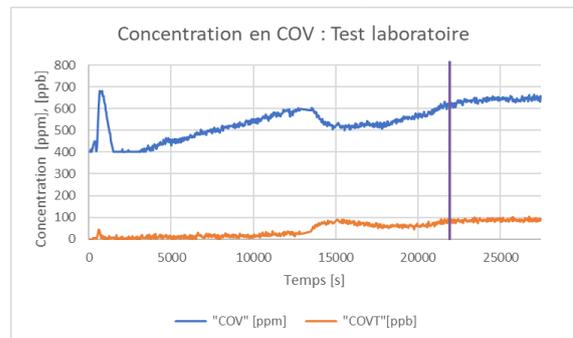
Graphique 28 Concentrations en CO<sub>2</sub> : test laboratoire

Il a fallu un certain temps pour que la mesure à l'intérieur du bidon se stabilise. La mesure de l'air ambiant n'est pas très stable puisque le test a été réalisé à l'intérieur du laboratoire, là où plusieurs personnes travaillent et où aucun isolement particulier du système n'a été appliqué.

Les deux capteurs semblent perturbés lorsque l'eau gazeuse est ajoutée sous niveau. La concentration dans l'air est perturbée et varie plus que précédemment. La concentration venant de l'eau subit une augmentation.

Le capteur de COV a mesuré durant cette expérience des valeurs élevées lorsque le prototype est posé sur l'eau puis la concentration en composé organique diminue avant d'augmenter à nouveau sans cause explicable. Les valeurs ne sont pas du tout influencées par l'ajout de l'eau gazeuse.

Le Graphique 29 montre les courbes de concentration des COV [ppm] et des COVT [ppb]



Graphique 29 Concentrations en COV : test laboratoire

L'humidité mesurée à l'intérieur du bidon est logiquement plus élevée que celle mesurée sur le socle en polystyrène expansé. La valeur ne dépasse pas 50 % d'humidité relative, ce qui reste acceptable pour le bon fonctionnement des capteurs. Les valeurs de pression et de température sont également normales pour l'utilisation des capteurs. Les graphiques de ces paramètres sont en Annexe II.

Cet essai confirme le bon fonctionnement du système et permet d'envisager un test en extérieur.

## 5.5. Tests sur l'étang

### 5.5.1. Caractéristiques de l'étang

L'étang choisi se trouve à la route des Arsenaux 12A, 1700 Fribourg (croix rouge sur la Figure 25). Il est situé à proximité d'un immeuble, d'une route et accolé au contre-bas des voies de chemin de fer. L'étang est jeune, il est apparu à la suite de la construction de l'immeuble adjacent en automne 2019. Selon le SPPAM, cet étang est « naturel et squatté par des batraciens » (cf. Annexe III).

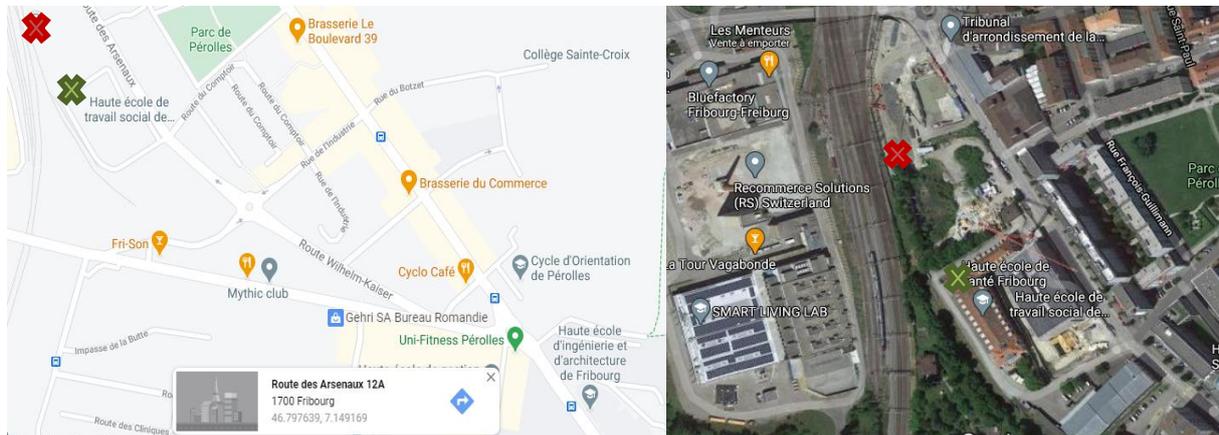


Figure 25 Plans de la situation de l'étang des Arsenaux<sup>69</sup>



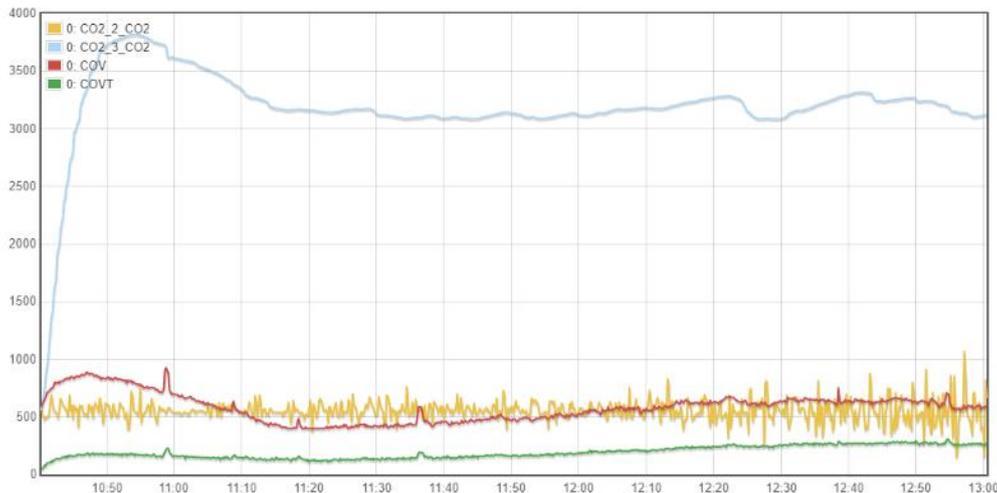
Figure 26 Etang des Arsenaux utilisé pour les mesures en extérieur

Cet étang, présenté en Figure 26, a été choisi car il a obtenu les autorisations nécessaires pour y déposer un prototype en polystyrène extrudé. La demande a d'abord été formulée à la gérance du nouveau bâtiment des Arsenaux. Le SPPAM (service de la protection de la population et des affaires militaires) ainsi que la haute école de santé et de travail social (HSA-FR) ont ensuite été contactés car ils se situent à proximité (voir croix verte sur la Figure 25) du point d'eau. Tous trois ont donné leur accord pour les mesures en extérieur envisagées. Les échanges complets de courriels sont disponibles en Annexe III.

Bien qu'aucune mesure n'ait été faite, l'étang semble peu profond, se situe à environ 70 mètres de la route et à 10 mètres du parking où stationnent les voitures du bâtiment. Grâce au grillage autour de la zone d'eau, peu de déchets sont présents aux abords du lieu. Un faible effet d'eutrophisation y est visible avec la présence d'algues filamenteuses sur les bords de l'étang. La couverture végétale recouvre une bonne partie de l'entour du bassin et des oiseaux y sont fréquemment vus.

## 5.5.2. Mesure du dioxyde de carbone en ligne

L'essai avec le cygne sur l'étang a duré de 10h40 à 13h40. Durant ce temps, les trois capteurs ont mesuré simultanément et en continu. Les données sont vérifiées depuis un ordinateur à proximité du module. Les essais présentés sur le Graphique 30 terminent à 13h, puisqu'après ce temps-là, l'ordinateur s'est éteint et le capteur N°2, qui n'était pas enregistré sur l'application mobile, n'a plus transmis correctement ses données.



Graphique 30 Concentration en CO<sub>2</sub> et COV : test sur l'étang

Comme pour l'essai en laboratoire, la valeur du capteur N°2 est abaissée de 120 ppm. L'air ambiant mesuré a donc une valeur de  $437 \pm 80$  ppm. L'écart-type standard est très élevé. Le capteur subit de nombreuses variations tout au long de la mesure. Il est possible que ce bruit soit lié à l'acquisition des données et non pas à des variations environnementales vu le comportement de la courbe.

Le capteur se trouvant dans le bidon (N°3) a mesuré une concentration de dioxyde de carbone significativement plus élevée que la valeur mesurée dans l'air. L'eau de l'étang semble rejeter du dioxyde de carbone. Il faut un temps de stabilisation assez long (environ 40 minutes) pour avoir une mesure de concentration stable. La moyenne entre 11h30 et 12h, là où la concentration est la plus stable, est à  $3112 \pm 18$  ppm. En soustrayant la valeur de l'air, un dégagement net de 2675 ppm de dioxyde de carbone, par le point d'eau, est constaté. Cette concentration correspond à une concentration molaire de 0.11 mmol/l et donc à une concentration en CO<sub>2</sub> dissous de 0.09 mmol/l (4 mg/l) calculée en utilisant l'équation d'Henry (Equation 3). Cette concentration semble plausible bien qu'un peu basse pour que les espèces vivantes soient dans des concentrations optimales (10-14 mg/l pour un pH de 7.6)<sup>70</sup>.

Cependant, l'essai n'a été réalisé qu'une seule et unique fois. L'expérience doit être répétée plusieurs fois avant de considérer la justesse des analyses et de certifier que l'étang émet significativement du dioxyde de carbone.

Concernant la mesure des COV et des COVT, les légères variations mesurées se retrouvent sur les deux courbes. Il est difficile de comparer ces mesures à des normes puisqu'il n'a pas été possible de déterminer réellement ce que mesurait ce capteur. Toutefois, il est possible de comparer les valeurs mesurées sur l'étang avec celles mesurées dans l'air ambiant et de constater que les valeurs en extérieur ne sont pas plus élevées que lorsque les COV étaient mesurés en intérieur. L'étang ne rejette probablement pas de COV dans l'atmosphère.

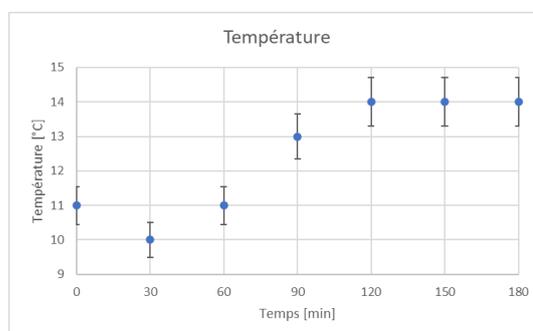
L'humidité relative n'a pas dépassé les 55% et les mesures de température et de pression n'ont pas montré de problèmes particuliers. Les graphiques de ces mesures se trouvent en Annexe IV.

### 5.5.3. Analyses du pH et de la conductivité

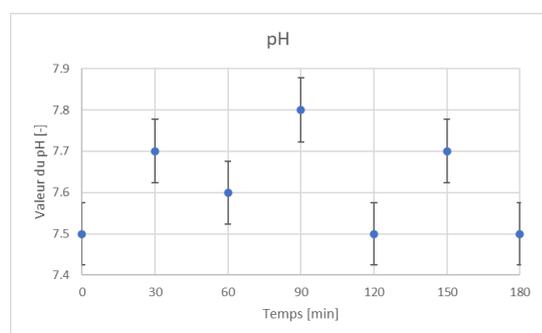
Des échantillons d'eau sont collectés chaque 30 minutes dans des tubes en plastique de 15ml. La température est mesurée directement sur place à l'aide d'un thermomètre à alcool. La mesure de pH et de conductivité se font au laboratoire. Les résultats sont résumés dans le Tableau 17. Les Graphique 31, 32 et 33 montrent les résultats avec respectivement 5%, 1% et 1% de marges d'erreur.

Tableau 17 Mesures de l'eau de l'étang

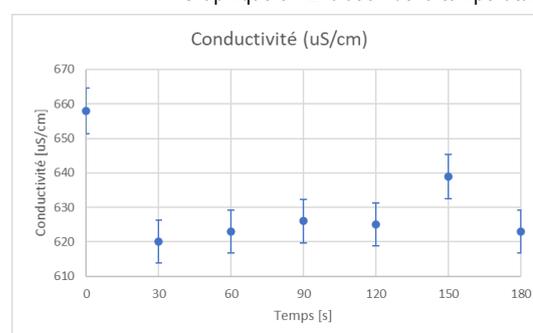
N°Ech	Temp. [°C]	pH [-]	Conductivité [ $\mu$ S/cm]
1	11	7.5	658
2	10	7.7	620
3	11	7.6	623
4	13	7.8	626
5	14	7.5	625
6	14	7.7	639
7	14	7.5	623



Graphique 31 Evolution de la température



Graphique 32 Evolution du pH



Graphique 33 Evolution de la conductivité

La température a légèrement augmenté au fur et à mesure de la journée. Le temps était chaud et ensoleillé et il n'y a pas eu de précipitations depuis plusieurs jours. La mesure, réalisée avec un thermomètre à alcool, n'est pas très précise, ce qui explique une barre d'erreur de 5% visible sur le Graphique 31.

Le pH ne varie pas significativement au court du temps, en considérant la marge d'erreur (1%). Les valeurs mesurées, entre 7.5 et 7.8, se trouvent dans la plage de pH habituelle (6.5-8.5) pour des eaux douces.<sup>13</sup>

La conductivité ne varie pas non plus de façon significative sur le temps de mesure. Le premier point de mesure se trouve être un peu plus élevé que les autres, malheureusement, cette différence ne peut pas être expliquée avec certitude car tous les prélèvements ont été effectués au même endroit. Une hypothèse serait que puisque le cygne venait d'être déposé sur l'eau, il a provoqué des remous qui ont fait soulever du sédiment et augmenter la conductivité. La conductivité se trouve dans la plage de mesure habituelle (100-2500 $\mu$ S/cm) pour ce type d'eau.<sup>71</sup>

Ces mesures ne sont pas significativement informatives sur une si petite période de mesure. Elles permettent cependant de constater que l'étang est dans les normes du point de vue acidité et conductivité.

Le carbone organique, soit les concentrations en bicarbonate et en carbonate, aurait dû être quantifié pour apporter une information supplémentaire sur la qualité de l'eau. Plusieurs options ont été envisagées : la titration de l'eau par un acide fort<sup>72</sup>, l'analyse par chromatographie ionique avec un générateur d'éluant de KOH<sup>1</sup> ou encore le test avec un kit de carbone total comprenant un indicateur coloré<sup>73</sup>. Malheureusement, par manque de matériel et de temps, aucune de ces méthodes n'a été testées.

<sup>1</sup> Méthode proposée par S. Roth



## 6. Partie expérimentale

### 6.1. Matériel

#### 6.1.1. Equipement électronique

Un nombre important d'équipement a été utilisé, spécialement du point de vu de l'électronique. C'est pourquoi le Tableau 18 regroupe tout le matériel utilisé.

Tableau 18 Liste des équipements électroniques utilisés

Matériel	Spécifications	Utilisations
Capteurs de CO <sub>2</sub> : Yocto-CO <sub>2</sub> -V2	Voir chapitre 4.1	Mesure du dioxyde de carbone
Capteur de COV : Yocto-VOC-V3	Voir chapitre 4.2	Mesure des COV
Module GSM: YoctoHub-GSM-3G-EU	Voir chapitre 4.3	Communication à distance
Micro-USB-Hub-V2	Voir chapitre 4.3	Sortie supplémentaire pour le GSM
Mini-Battery-Supervisor	Voir chapitre 4.4	Régulateur de tension
Yocto-LatchedRelay	Voir chapitre 4.5	Relais
Câbles électriques	USB A – micro-USB B Connecteur 1.27mm	Connexion entre les modules
Ventilateur LED <sup>74</sup>	Connecteur USB Alimentation : 5V	Homogénéisation de l'air dans les environnements
Ventilateur SICHLER <sup>75</sup> (Modèle NX-9244-675)	Connecteur USB Alimentation : 5V, 0.5A Puissance : 2.5 W	Homogénéisation de l'air dans les environnements
Pompe à vide vacuubrand (MD 4C Nt + AK + EK)	Alimentation : 230V, 3.0A Débit max : 3.4/3.8 m <sup>3</sup> /h Pression : 1.5mbar	Vide dans le sac plastique / ballon de baudruche
Pompe à air <sup>76</sup>	Alimentation : 6 VDC Débit max : 120l/h	Aide pour la mise à l'équilibre
USB-Mini-Luftbefeuchter <sup>77</sup>	Connecteur USB Alimentation : 5V, 0.5A	Aide pour la mise à l'équilibre
Transformateur électrique Intertronic	Converti le courant 230V en courant entre 5V et 12V	Alimentation 6V de la pompe à air
Analyseur de gaz Tandem Pro	0.05-1 L/min 0-5% CO <sub>2</sub> 0-30% O <sub>2</sub>	Comparaison avec les mesures du capteur de CO <sub>2</sub>
Powerbank 5V « revolt » PB-510.pd <sup>78</sup>	Capacité : 10'000 mA Courant : Max. 3A Puissance : Max. 18W	Alimentation portable pour le système autonome
Bain à ultrasons « VWR Ultrasonic Cleaner USC-T »	Alimentation : 230V, 50Hz Sortie : 45kHz, 120W	Aide pour la mise à l'équilibre
pH-mètre 744	Metrohm	Mesure du pH
Conductimètre 712	Metrohm	Mesure de la conductivité

## 6.1.2. Matériel

Le Tableau 19 résume tout le matériel utilisé pour les essais préliminaires ainsi que pour la fabrication du prototype.

Tableau 19 Liste du matériel utilisé

Matériel	Utilisations
<i>Ballons de baudruche</i>	Contenant pour le système d'échantillonnage des gaz
<i>Bagues de serrage</i>	Composant pour le système d'échantillonnage des gaz
<i>Seringues (100, 20,10, 2 ml) + aiguilles</i>	Prélèvement de volumes précis de gaz dans les ballons de baudruche Composant pour le système d'échantillonnage des gaz
<i>Septums</i>	Composant pour le système d'échantillonnage des gaz Elément du bidon
<i>Bouchons en caoutchouc</i>	Eléments du bidon permettant de faire passer les câbles / injecter les gaz
<i>Bidons (5L, Vréel : 6.5L)<sup>79</sup></i>	Environnement de mesure
<i>Sacs plastiques</i>	Environnement de mesure
<i>Bacs en plastique (env. 9L)</i>	Contenant d'eau pour les essais de stimulation du milieu avec eau gazeuse
<i>Boîtes en plastique (50L, 2L, 1L)</i>	Environnement de mesure
<i>Fils de fer/ Fils de cuivre</i>	Fixation des capteurs dans le bidon
<i>SodaStream</i>	Injecteur de CO <sub>2</sub> pour produire de l'eau gazeuse
<i>Polystyrène extrudé XPS<sub>300 GE</sub><sup>80</sup></i>	Structure du module flottable
<i>Bac</i>	Tests du prototype en intérieur
<i>Thermomètre à alcool</i>	Mesure de la température lors des prélèvements d'échantillon sur l'étang

## 6.2. Produits et sécurité

Des produits chimiques et des gaz ont été utilisés durant ce projet. Le Tableau 20 liste ces produits ainsi que leur sécurité.

Tableau 20 Liste des produits utilisés avec la sécurité

Produit	Formule chimique	Fournisseur	N°Lot / N° Article	Sécurité
<i>Cylindre de dioxyde de carbone (3.8L, 49 Bar, 2.8kg)</i>	CO <sub>2</sub>	Carbagas	EG-Nr. 294-696-9	
<i>Méthane 5.5 (12 bar, 8g) HiQ Minican (&gt; 99,9995%)</i>	CH <sub>4</sub>	PanGas	EG-Nr 200-812-7 / 800001951	
<i>Azote</i>	N <sub>2</sub>	Gaz du réseau	-/-	-
<i>Ethanol Technique A15-A 5% IPA</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Thommen-Furler AG	2009738/ 191120128222	
<i>Acétone Technique Chimiquement pur</i>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Thommen-Furler AG	2012554/ 201209194815	
<i>Acide chlorhydrique 32%</i>	HCl	Roth	-/9787.1	
<i>Bicarbonate de sodium</i>	NaHCO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	-	

Hydroxyde de sodium solution 1M	NaOH	Roth	19045702/K021.1	
Ascarite II, CO <sub>2</sub> absorbent, 8 to 20 mesh	-	Acros Organics	208081000/A0390709	
Bleu de méthylène	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	Roth	406250456/A514.2	
Multi-colle puissante	-	Würth	-/0893 100 1010 <sub>087</sub>	

## 6.2.1. HAZOP du dioxyde de carbone et du méthane

### CO<sub>2</sub>

Puisqu'un cylindre de dioxyde de carbone est utilisé, une analyse de risques a été rédigée. Les principaux risques sont les suivants :

- Le gaz sous pression est en contact avec une source de chaleur ;
- Fuite de gaz sans une bonne ventilation ;
- Chute du cylindre de gaz.

Les mesures immédiates qui ont été prises sont les suivantes :

- Placer la bouteille loin d'une source de chaleur ;
- Placer le cylindre sous une chapelle pour garantir une bonne ventilation ;
- Attacher le cylindre aux barreaux prévus à cet effet dans la chapelle.

L'HAZOP complète avec l'évaluation des risques par dangerosité et fréquence se trouve en Annexe V.

### CH<sub>4</sub>

Les risques pour le cylindre de méthane sont similaires à ceux du dioxyde de carbone. Sauf que le méthane est extrêmement inflammable. Le risque suivant est donc ajouté à son HAZOP :

- Le gaz extrêmement inflammable est en contact avec une source de chaleur

Les mesures immédiates pour palier à ces risques sont les même que pour le dioxyde de carbone.

L'HAZOP complète avec l'évaluation des risques par dangerosité et fréquence se trouve en Annexe VI.

## 6.3. Travail pratique

### 6.3.1. Environnement de test

1<sup>er</sup> environnement : Sac plastique fermé par un bouchon en caoutchouc

Le sac en plastique choisi est un sac servant à l'autoclavage des déchets biochimiques. Le bouchon en caoutchouc a un diamètre de 50mm. Il est perforé 3 fois par des trous de 7 mm. Par le premier trou est passé le câble USB permettant l'alimentation du capteur, par le second passe la tige du ventilateur et par la dernière perforation, une aiguille de seringue est fixée afin d'injecter et d'aspirer l'air présent dans le sac. Le sac en plastique entoure le bouchon de caoutchouc et un raccord en plastique est fixé pour maintenir le système fermé. Afin d'améliorer l'étanchéité du système, du parafilm est placé à la jonction du sac plastique et du bouchon. Pour maintenir un certain volume nécessaire au bon fonctionnement du ventilateur, de l'azote du réseau est injecté dans le sac.

2<sup>ème</sup> environnement : Bidon plastique avec couvercle perforé pour des bouchons en caoutchouc

Un bidon plastique en PE (polyéthylène) d'un volume de 5L (volume réel 6.5L) avec son couvercle a été choisi. Sur le couvercle, un trou de 25mm a été percé. Dans ce trou, un bouchon en caoutchouc ayant un trou de 7mm est placé. Le câble du ventilateur passe par ce bouchon.

Sur le fond du bidon, un trou de 30mm est fait puis un bouchon en caoutchouc ayant 2 trous de 7mm, un pour l'aiguille de la seringue, l'autre pour le câble USB du détecteur est fixé. À l'opposé de ce trou et au sommet du bidon, un nouveau trou est fait pour y placer un septum.

### 6.3.2. Préparation des échantillons de gaz

Le dioxyde de carbone ou le méthane sont tous deux des gaz sous pression contenus dans des cylindres. Il faut donc mettre en place une stratégie de prélèvement pour avoir un échantillon de gaz exploitable.

Pour ce faire, un ballon de baudruche, fermé par un septum emboîté dans un morceau de seringue (voir Figure 27), est vidé grâce à la pompe à vide. Du dioxyde de carbone (ou méthane) est ensuite injecté dans le ballon de baudruche. Le vide est à nouveau fait dans le ballon. Le ballon de baudruche est finalement rempli avec le gaz souhaité. Pour vérifier qu'à chaque nouveau remplissage, la quantité de gaz injecté dans le ballon soit la même, il est placé au milieu d'un anneau métallique et rempli jusqu'à ce que le ballon y touche les bords (voir Figure 28). La quantité souhaitée de gaz est ensuite prélevée depuis le ballon à l'aide d'une seringue et d'une aiguille.



1	Septum
2	Rondelle de seringue
3	Bague de serrage



Figure 27 Système pour échantillon gazeux avec explications

Figure 28 Ballon de baudruche

### 6.3.3. Automatisation

#### Contrôle des capteurs par Labview

Pour lire et enregistrer les mesures prises par le capteur Yocto-CO2-V2, le logiciel Labview est d'abord utilisé. Le fournisseur du capteur propose une base de données élargie où un code est prêt à être utilisé. Quelques modifications sur la version « demo » fournie par Yoctopuce sont faites. Dans le code, présenté en Figure 29, il est ajouté :

- Des graphiques pour voir l'évolution de la concentration en CO<sub>2</sub>, de la température, de l'humidité relative et de la pression en temps réel sur l'écran (Bleu) ;
- Un minuteur « Wait Until Next ms Multiple » pour cadencer la boucle (Vert) ;
- Une fonction permettant d'enregistrer les mesures effectuées en data « .csv » (Rouge).

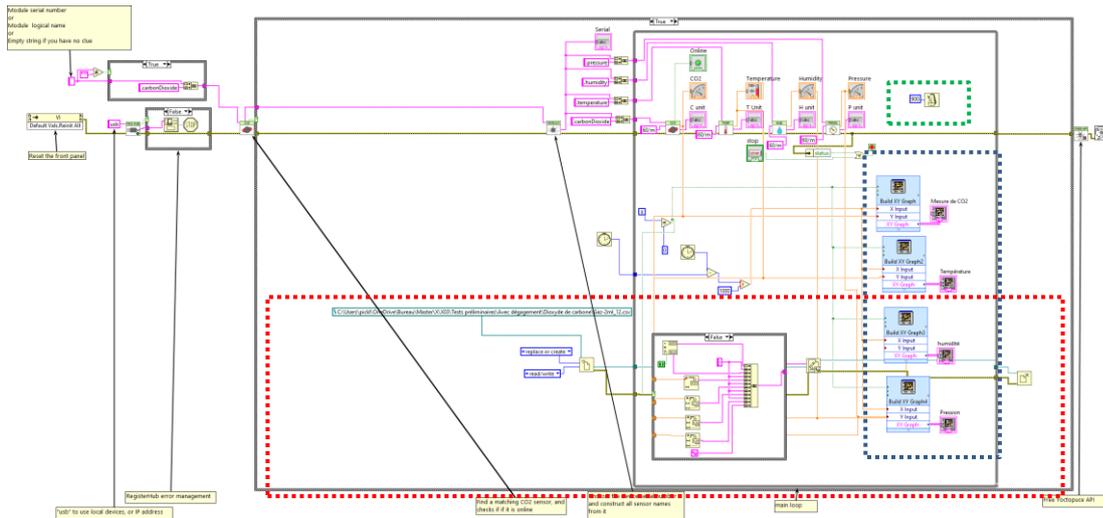


Figure 29 Code Labview permettant le contrôle du capteur de CO<sub>2</sub>

## Transmissions des données par le module YoctoHub-GSM-3G-EU

Lorsque le système GSM permettant la mesure en ligne a été installé, il a fallu trouver un site internet capable de visualiser et d'enregistrer les mesures. Encore une fois, le fournisseur présentait plusieurs options. Le site « Emoncms.org <sup>81</sup> » a été choisi, il permet une visualisation des données mesurées ainsi qu'un enregistrement de celles-ci sous format « .csv », le tout gratuitement. Une fois sur le site, il faut créer un compte avec un identifiant et un mot de passe. Il faut ensuite y enregistrer les différents appareils de mesure. Plusieurs modes de visualisation sont possibles : soit le mode continu où la mesure d'un seul appareil est visible en temps réel, soit le mode graphique où il est possible de visualiser plusieurs variables en même pour un temps fixe.

Pour que les données mesurées par les capteurs soient envoyées vers le site internet choisi, il a fallu prendre un abonnement de data. La carte SIM liée à l'abonnement contracté par le Service Informatique de la HEIA-FR a pu être installée dans le module GSM. L'abonnement choisi (« NATEL® data go light ») coûte CHF 6.02/ms et a fourni suffisamment de données pour transférer toutes les datas.

Une application pour smartphone existe (Emoncms <sup>70</sup>). Il faut s'y connecter avec le même compte que sur le site internet et y enregistrer tous les capteurs. Il est ainsi possible de visualiser les mesures en continu depuis un téléphone portable.

## Consommation électrique du module

La consommation électrique de chaque module « Yocto » a été mesurée à l'aide du VirtualHub de « Yoctopuce ». En branchant l'appareil à l'ordinateur, celui-ci indique la consommation électrique nécessaire pour faire fonctionner l'élément. Pour la pompe à air, elle a été branchée par l'électricien sur un appareil (Wattmètre) indiquant sa consommation électrique. Le Tableau 21 résume les consommations des différents modules.

Tableau 21 Utilisation de courant électrique des différents modules

Module	Courant consommé [mA]	Total [mA]
2x capteur CO2	Max 80	160
1x capteur COV	70	70
Module GSM	200-400	400
Pompe à air	80	80
Relay	25-65	65
Micro-USB-HUB	25	25
		800 mA

En prenant en compte une consommation de 0.8A et un temps d'utilisation de 15 minutes par heure (5 minutes allumé / 15 minutes éteint), la batterie nécessaire pour alimenter le module durant 24h doit avoir une charge électrique de 4.8Ah. Puisqu'il est déconseillé<sup>2</sup> d'utiliser une batterie à plus de la moitié de sa capacité, une batterie de 10Ah doit être utilisée pour l'autonomie du module.

Puisqu'actuellement le module n'est pas capable de se mettre en veille, il fonctionne en continu. Avec la capacité de la batterie, elle peut alimenter le module durant 4h ( $0.8A * 10Ah * 50\% = 4h$  d'autonomie).

<sup>2</sup> Information fournie par O. Vorlet

## Coût du prototype

Le coût du module est à prendre en compte pour le futur du projet. Les prix des éléments utiles ont été comptabilisés et présentés dans le Tableau 22.

Tableau 22 Coût du prototype final

Module	Prix
2 x capteurs de dioxyde de carbone Yoctopuce	360 CHF (2 x 180 CHF)
1 x capteur de COV	80 CHF
1 x Mini – Battery - Supervisor	45 CHF
1 x USB-HUB	30 CHF
1 x GSM	250 CHF (+ prix abonnement)
1 x Latched Relay	30 CHF
1 x Power Bank	50 CHF
1 x Pompe à air	50 CHF
Petits matériels (câbles, bidon)	40 CHF (environ)
Polystyrène extrudé + heures de travail	450 CHF (devis)
<b>TOTAL : 1385 CHF</b>	

Le prototype a un coût de revient assez élevé. Cependant, une bonne partie d'économie pourrait être faite en taillant le polystyrène extrudé à la main ou en simplifiant la forme du module.

Il s'agit d'un bilan approximatif, pour la fabrication d'un seul prototype. Il est envisageable d'abaisser le coût de fabrication pour la réalisation simultanée de plusieurs modules.

### 6.3.4. Tests des capteurs

De nombreux essais ont été réalisés et présentés dans la section résultat de ce rapport. Le Tableau 23 sert à résumer ces essais en précisant les conditions d'analyses adoptées pour exécuter les tests.

Tableau 23 Résumé des essais réalisés avec les éléments pratiques

Milieu	Capteur	Tests	Distinctions
Air	Capteur de CO <sub>2</sub>	Essais boîte 50 L (isolé vs non isolé)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Boîte placée sous chapelle fermée</li> <li>Isolation par du papier ménage et du parafilm</li> <li>Déclanchement du temps de mesure manuellement</li> <li>Connexion USB par ordinateur</li> <li>Ventilateur LED</li> </ul>
		Comparaison ancien VS nouveau capteur	<ul style="list-style-type: none"> <li>Boîte 1L avec joints en silicone</li> <li>Déclanchement du temps de mesure manuellement</li> <li>Connexion USB par ordinateur</li> <li>Ventilateur LED</li> </ul>
		Tests azote (Sac, Sac +NaOH, Bidon)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Utilisation du robinet d'azote de la chapelle</li> <li>Connexion entre le robinet et l'environnement par un tuyau en silicone terminé par un embout de seringue</li> <li>NaOH dans une trappe à gaz</li> <li>Connexion USB par ordinateur</li> <li>Ventilateur LED</li> <li>Déclanchement du temps de mesure manuellement</li> </ul>
		Tests en extérieur sur la passerelle	<ul style="list-style-type: none"> <li>Bidon ouvert déposé sur le sol de la passerelle</li> <li>Connexion USB par ordinateur</li> <li>Ventilateur LED</li> <li>Déclanchement du temps de mesure automatique</li> </ul>

		Tests air ambiant en intérieur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bidon ouvert déposé dans la chapelle ouverte</li> <li>• Connexion USB par ordinateur</li> <li>• Ventilateur LED</li> <li>• Déclanchement du temps de mesure automatiquement</li> </ul>
		Comparaison des 3 capteurs	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bidon fermé déposé dans la chapelle ouverte</li> <li>• Connexion GSM</li> <li>• Ventilateur SICHLER</li> <li>• Déclanchement du temps de mesure automatiquement</li> </ul>
		Comparaison capteur N°2 et N°3	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bidon ouvert déposé dans la chapelle ouverte</li> <li>• Connexion GSM</li> <li>• Ventilateur SICHLER</li> </ul>
	Capteur de COV	Tests air ambiant en intérieur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bidon fermé dans la chapelle ouverte</li> <li>• Connexion GSM</li> <li>• Ventilateur SICHLER</li> </ul>
CO <sub>2</sub>	Capteur de CO <sub>2</sub>	Acide chlorhydrique et bicarbonate de sodium	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sel dissous ou en poudre</li> <li>• Acide dilué ou concentré</li> <li>• Sac plastique et boîte 1L</li> <li>• Connexion USB par ordinateur</li> <li>• Ventilateur LED</li> <li>• Déclanchement du temps de mesure manuellement</li> </ul>
		Régression linéaire dans le sac	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Augmentation de la conc. en CO<sub>2</sub></li> <li>• Prélèvement du gaz selon méthode 6.3.2</li> <li>• Injection du gaz par seringues</li> <li>• Sac sous chapelle ouverte</li> <li>• Connexion USB par ordinateur</li> <li>• Ventilateur LED</li> <li>• Déclanchement du temps de mesure automatiquement</li> <li>• Vide par la pompe puis remplissage à l'azote</li> </ul>
		Régression linéaire dans le bidon	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Augmentation de la conc. en CO<sub>2</sub></li> <li>• Prélèvement du gaz selon méthode 6.3.2</li> <li>• Injection du gaz par seringues</li> <li>• Bidon sous chapelle ouverte</li> <li>• Connexion USB par ordinateur</li> <li>• Ventilateur LED</li> <li>• Déclanchement du temps de mesure automatiquement</li> <li>• Calcul des valeurs théoriques<sup>1)</sup></li> </ul>
		Analyseur de gaz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Appareil piloté par Labview <sup>2)</sup></li> <li>• 2x calibré par CO<sub>2</sub> 5%</li> <li>• Connexion USB par ordinateur</li> <li>• Ventilateur LED</li> <li>• Déclanchement du temps de mesure manuellement</li> <li>• Raccordements par tuyaux en silicone et embouts de seringue</li> </ul>
	Capteur de COV	Sensibilité au dioxyde de carbone	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prélèvement du gaz selon méthode 6.3.2</li> <li>• Injection du gaz par seringues</li> <li>• Bidon fermé sous chapelle ouverte</li> <li>• Connexion GSM</li> <li>• Ventilateur SCHILER</li> </ul>

Méthane et solvants	Capteur de CO <sub>2</sub>	Sensibilité au méthane, à l'acétone et à l'éthanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prélèvement du gaz selon méthode 6.3.2</li> <li>• Evaporation des solvants dans des vials, injection de l'espace de tête</li> <li>• Injection du gaz/solvants par seringues</li> <li>• Bidon fermé sous chapelle ouverte</li> <li>• Connexion GSM</li> <li>• Ventilateur SCHILER</li> </ul>
	Capteur de COV	Influence du papier collant	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prélèvement du gaz selon méthode 6.3.2</li> <li>• Injection du gaz par seringues</li> <li>• Bidon fermé sous chapelle ouverte</li> <li>• Connexion USB par ordinateur</li> <li>• Ventilateur SCHILER branché / débranché</li> </ul>
		Tests 10 x 5ml de méthane	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prélèvement du gaz selon méthode 6.3.2</li> <li>• Injection du gaz par seringues</li> <li>• Regonflement du ballon entre les essais</li> <li>• Bidon fermé sous chapelle ouverte</li> <li>• Connexion USB par ordinateur</li> <li>• Ventilateur SCHILER</li> </ul>
		Régressions linéaires méthane, acétone, éthanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prélèvement du gaz selon méthode 6.3.2</li> <li>• Injection du gaz/solvants par seringues</li> <li>• Evaporation des solvants dans des vials, injection de l'espace de tête</li> <li>• Bidon fermé sous chapelle ouverte</li> <li>• Connexion GSM</li> <li>• Ventilateur SCHILER</li> </ul>
Eau gazeuse	Capteur de CO <sub>2</sub>	Tests boîte 2 L	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Boîte 2L placée sous chapelle fermée</li> <li>• Augmentation de la conc. en CO<sub>2</sub></li> <li>• Eau gazeuse industrielle « Cristalp »</li> <li>• Agitation magnétique</li> <li>• Déclenchement du temps de mesure manuellement</li> <li>• Connexion USB par ordinateur</li> </ul>
		Mise à l'équilibre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bidon à l'envers à la surface de l'eau sous chapelle ouverte</li> <li>• Connexion GSM</li> <li>• Eau gazeuse Sodastream / industrielle</li> </ul>

<sup>1)</sup> Les calculs théoriques des concentrations en CO<sub>2</sub> pour la régression linéaire se trouvent en Annexe VII.

<sup>2)</sup> Le code Labview pour le pilotage de l'analyseur de gaz se trouve en Annexe VIII.

### 6.3.5. Fabrication du module final

Les pièces pour fabriquer le module sont récupérées à la filière de mécanique. Le matériau utilisé est du polystyrène extrudé XPS<sub>300GE</sub><sup>80</sup>. Le Tableau 24 décrit les dimensions des pièces. Elles sont ensuite collées entre elles par de la colle.

Tableau 24 Pièce du prototype final avec dimensions

Pièces	Longueur x Largeur x Epaisseur [cm]	
Planche	68 x 57 x 8	
Ailes	84 x 34.5 x 8	
Tête	50 x 16 x 8	

Le Tableau 25 résume les câbles électriques servant au fonctionnement des modules. Les couleurs se rapportent au schéma électrique au chapitre 5.3.2

Tableau 25 Câbles utilisés pour la connexion entre les différents modules

Connexion	Type de câble
<i>Batterie – Mini-Battery-Supervisor</i>	USB A - micro-USB B
<i>Relay-Batterie</i>	Fil électrique - USB A
<i>Mini-Battery-Supervisor – HUB</i>	Connecteur 1.27mm- micro-USB B
<i>HUB - Relay</i>	Connecteur 1.27mm - Connecteur 1.27mm
<i>Relay- pompe à air</i>	Fil électrique - Fil électrique
<i>Relay – GSM COV / CO2 (1) / CO2 (2)</i>	micro-USB B – micro-USB B

### 6.3.6. Test au laboratoire

Le bac de 320 litres a été rempli avec 110 litres d'eau potable du réseau. L'entonnoir pour la pompe à air a été fixé sous le bidon installé sur la planche de test. Le module GSM a ensuite été installé dans une boîte hermétique avec la batterie. La planche a été déposée sur l'eau contenue dans le bac, comme montré en Figure 30. Les éléments sont décrits dans le Tableau 26.

Tableau 26 Eléments présentés en Figure 30

1	2	3	4	5	6
Bac avec le GSM	Capteur CO <sub>2</sub> N°2	Bidon avec Capteur CO <sub>2</sub> N°3 et capteur de COV	Pompe à air	Planche en polystyrène extrudé	Bac contenant l'eau



Figure 30 Test au laboratoire

### 6.3.7. Tests sur l'étang

Tout le matériel pour le système autonome ainsi que les tubes pour le prélèvement d'échantillons et le thermomètre sont amenés près de l'étang. Le module est assemblé en suivant les étapes décrites dans le protocole en Annexe IX. Le module est finalement mis à l'eau après avoir vérifié que tous les capteurs sont fonctionnels. L'entonnoir pour le bullage est remplacé correctement sous le trou du bidon.

Un prélèvement d'eau est réalisé toutes les 30 minutes et la température de l'échantillon est mesurée avec un thermomètre à alcool.



## 7. Conclusion

Les étangs urbains sont des zones lenticques apportant de nombreux avantages pour la biodiversité et pour les personnes jouissant de leurs bienfaits. Cependant, ils sont aussi grandement exposés aux pollutions nombreuses provenant majoritairement de sources anthropiques. Un des polluants les plus néfastes pour les bassins est l'engrais. Il contient une quantité importante d'azote qui entraîne souvent un effet d'eutrophisation de l'étang, une acidification de l'eau et augmente l'émission de méthane. En parlant de méthane, ce gaz à effet de serre n'est pas le seul qui semble être libéré par les étangs. Le dioxyde de carbone, autre polluant atmosphérique, de plus en plus étudié par les scientifiques, s'avère être également diffusé par les eaux des étangs urbains. Les flux de gaz émis sont principalement influencés par la composition de l'eau ainsi que par sa température et son pH. C'est pourquoi, de nombreuses variations sont constatées selon les mois de l'année. Le CO<sub>2</sub> est l'acteur principale du cycle du carbone aquatique et met en relation diverses espèces de matière organique et inorganique, ce qui rend ces échanges complexes à comprendre. Pourtant, dans le but de quantifier le dioxyde de carbone dissous dans l'eau, des procédés précis existent, tels que la mesure par chromatographie gazeuse. Cependant, cette méthode nécessite un investissement important pour aboutir à une analyse exploitable. D'autres moyens sont envisageables pour mesurer le dioxyde de carbone comme les capteurs à infrarouge.

Trois capteurs à infrarouge ainsi qu'un capteur de COV ont été achetés chez « Yoctopuce » pour tenter de mesurer le flux carbonique provenant d'un étang urbain sélectionné dans la ville de Fribourg. Tout d'abord, il a fallu inventer un environnement étanche qui permette de réaliser des mesures sans qu'elles soient perturbées par le CO<sub>2</sub> présent dans l'air. Le bidon en plastique avec son couvercle étanche a rempli au mieux cette fonction. Grâce à ce système pratique, la variation minimale des capteurs de dioxyde de carbone a pu être déterminée. Elle s'élève à 3%, cette valeur est identique à celle indiquée par le fabricant. Les tests réalisés avec du dioxyde de carbone pur ont permis de constater que les capteurs de CO<sub>2</sub> réagissent linéairement et sont fiables pour la quantification de ce gaz. Ils ne sont pas sensibles à d'autres gaz ou solvants. Quant au capteur de COV, il n'est pas sensible au dioxyde de carbone. Il réagit en présence de solvants légers et faiblement au méthane. Les deux valeurs présentées par ce capteur à oxyde métallique, COV et COVT, ont un lien mathématique qui n'a pas pu être déterminé. De ce fait, il peut être utilisé uniquement comme indicateur qualitatif de composés organiques volatils.

Ces essais ont permis de valider, en partie, le premier objectif, qui était de vérifier la conformité du capteur. Le fait de ne pas avoir pu utiliser l'analyseur de gaz, ou une autre méthode, pour comparer les mesures du capteur à des valeurs de référence, ne permet pas de certifier que le capteur mesure des concentrations exactes. Ce problème s'est concrétisé lorsque deux capteurs ont été comparés dans la même atmosphère et qu'ils ne renvoyaient pas la même concentration. Il a fallu choisir une valeur « vraie », selon la logique de la mesure, pour appliquer le biais mesuré, sur les autres expériences. Cependant, cette façon de faire peut entraîner une erreur significative qui n'aurait pas existée si les capteurs avaient pu être comparés à des valeurs de références.

Une fois les capteurs apprivoisés, plusieurs essais avec de l'eau gazeuse ont été menés pour déterminer quel moyen était le plus efficace pour améliorer l'équilibre entre le CO<sub>2</sub> dissous et le CO<sub>2</sub> atmosphérique. Les ultrasons et le bullage à air ont été deux moyens particulièrement étudiés. Les ultrasons sont très efficaces pour libérer le gaz présent dans l'eau, cependant, ces sons sont nuisibles pour les êtres vivants dans des étangs urbains. De plus, il faut un émetteur d'ultrason puissant pour que son utilité soit notable. Le petit diffuseur acquis durant ce projet n'était pas suffisamment vigoureux pour concurrencer l'efficacité de la pompe à air. C'est donc celle-ci qui a été choisie pour stimuler le milieu. Un système avec un entonnoir et du plastique a été fabriqué pour concentrer la diffusion des bulles directement sous la zone de mesure du prototype.

Concernant le prototype, la forme très complexe imaginée en 3D a été fortement simplifiée en réalisant un module en polystyrène extrudé composé d'une planche, de deux ailes et d'une tête pour que le tout ressemble à un cygne. Les sondes autonomes initialement prévues sur le prototype ont été abandonnées à cause du coût supplémentaires qu'elles impliquaient. Une alternative moins chère est envisageable pour la sonde de conductivité et celle de température.

Il a fallu du temps pour réussir à connecter tous les éléments électroniques entre eux pour avoir un système autonome qui permette de récupérer les données en ligne. Car en plus des capteurs, il a fallu acheter un module GSM permettent d'établir la connexion en ligne ainsi qu'un relais pour que la pompe à air fonctionne lorsque le système est allumé ainsi qu'une batterie qui amène l'énergie aux modules électriques. Le choix de la batterie n'a pas été optimale. En effet, sans action, elle s'éteint au bout d'un certain temps et ne peut se rallumer que lorsqu'elle est enclenchée manuellement. Ce problème explique pourquoi lors de l'essai réalisé en grand au laboratoire ainsi

que celui réalisé sur l'étang le système mesurait en continu et non pas en cycle ce qui aurait permis d'économiser plus la batterie et de pouvoir faire fonctionner l'ensemble plus longtemps.

Comme expliqué, le second objectif, qui était de « Développer un module d'acquisition de CO<sub>2</sub> flottant et autonome adapté aux conditions d'un étang urbain », peut être considéré comme complété puisqu'il a été possible de réaliser des mesures en extérieur à l'aide d'un module autonome, bien que quelques améliorations pourraient être apportées au prototype.

L'essai réalisé en grand au laboratoire a eu pour but de tester l'ensemble de mesure avant d'oser l'amener sur un étang urbain en extérieur. Le succès de ce test a abouti à un essai sur un étang se situant en pleine zone urbaine, en centre-ville de Fribourg. Cet essai, en conditions réelles, a permis d'observer qu'une quantité en CO<sub>2</sub> supérieure à celle présente dans l'air significativement mesurée à la surface de l'eau de l'étang. Il a même été possible de calculer une concentration en dioxyde de carbone dissous à environ 4mg/l en utilisant la loi d'Henry. Ces résultats, bien qu'encourageant, sont à considérer avec précaution. Ils n'ont été réalisés qu'une seule fois sur une seule journée. Pour une compréhension optimale des flux provenant de cet étang, les mesures doivent se faire plus longtemps et à différents moments de l'année. Les mesures de pH et de conductivité ont indiqué que l'étang choisi se trouve dans les normes du point de vu de ces deux paramètres.

Puisque les essais en grand et en extérieur ont été entrepris que très peu de fois, il n'a pas été nécessaire d'élaborer un code de traitement de données. Le troisième objectif n'a donc pas été réalisé. Ce programme sera utile lorsque de plus longues mesures seront faites et il permettra d'établir une relation entre les valeurs physico-chimiques de l'étang (pH, conductivité, température) et ses rejets en dioxyde de carbone.

Le temps n'a pas permis de réaliser le dernier objectif qui était de réaliser des analyses sur la qualité de l'eau. Ce point n'est cependant pas à oublier. Il est essentiel, pour une compréhension globale de l'utilité de l'étang, de connaître les polluants qui s'y trouvent afin de pourvoir, peut-être, mettre en place une stratégie pour les éliminer. La quantification du CO<sub>2</sub> dissous par GC/MS aurait permis de confirmer ou non la concentration déterminée par le capteur à infrarouge et ainsi évaluer la qualité du module de mesure.

Pour obtenir un module fiable et robuste, plusieurs points sont à améliorer. Tout d'abord, une méthode de référence doit être trouvée pour comparer les mesures des capteurs à des valeurs vraies. Concernant la fabrication du module, pour réduire les coûts, il est envisageable de tailler le polystyrène extrudé à l'aide d'un couteau ou de simplifier la forme du prototype. Ensuite, la batterie doit être adaptée pour permettre au module de se mettre en veille et ainsi améliorer l'autonomie du système. La fixation et la protection des éléments sur le support peuvent être améliorées pour assurer des mesures fiables même lorsque les conditions météorologiques ne seront pas des plus clémentes. L'ajout des sondes permettrait de rendre le système encore plus complet et autonome.

Evidemment, le système doit mesurer sur plusieurs jours et sur plusieurs périodes pour confirmer son efficacité et les concentrations trouvées doivent être comparées à des valeurs de références (obtenues par GC/MS, par exemple).

Fribourg, 05 mars 2021.

Cloé Leclercq

## 8. Références

- (1) HEPIA-Prairie. CONFORTO «Des Bassins Aquatiques Urbains Multi-Usages Pour Un Meilleur Confort de Vie », Contre-Rendu de La Séance N°2, **2017**.
- (2) Radford, K. G.; James, P. Changes in the Value of Ecosystem Services along a Rural-Urban Gradient: A Case Study of Greater Manchester, UK. *Landsc. Urban Plan.* **2013**, 109 (1), 117–127.
- (3) Sebastian, C. Urban Stormwater Retention Basins: Removal Efficiency for Micropollutant (Bassin de Retenue Des Eaux Pluviales En Milieu Urbain: Performance En Matière de Piégeage Des Micropolluants). **2013**, 354.
- (4) Oertli, B.; Parris, K. M. Review: Toward Management of Urban Ponds for Freshwater Biodiversity. *Ecosphere* **2019**, 10 (7).
- (5) Gilles Pinay, Chantal Gascuel, Alain Ménesguen, Yves Souchon, Morgane Le Moal (coord), A.; Levain, Claire Etrillard, Florentina Moatar, Alexandrine Pannard, P. S. L'eutrophisation : Manifestations, Causes, Conséquences et Prédicibilité. **2013**.
- (6) Royer, J. F.; Cariolle, D.; Chauvin, F.; Déqué, M.; Douville, H.; Hu, R. M.; Planton, S.; Rascol, A.; Ricard, J. L.; Salas Y Melia, D.; et al. Simulation Des Changements Climatiques Au Cours Du XXIe Siècle Incluant l'ozone Stratosphérique. *Comptes Rendus Geosci.* **2002**, 334 (3), 147–154.
- (7) Mehring, A. S.; Cook, P. L. M.; Evrard, V.; Grant, S. B.; Levin, L. A. Pollution-Tolerant Invertebrates Enhance Greenhouse Gas Flux in Urban Wetlands. *Ecol. Appl.* **2017**, 27 (6), 1852–1861.
- (8) Hassall, C. The Ecology and Biodiversity of Urban Ponds. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* **2014**, 1 (2), 187–206.
- (9) Paul, M. J.; Meyer, J. L. Treams in The. **2001**.
- (10) van Bergen, T. J. H. M.; Barros, N.; Mendonça, R.; Aben, R. C. H.; Althuisen, I. H. J.; Huszar, V.; Lamers, L. P. M.; Lürling, M.; Roland, F.; Kosten, S. Seasonal and Diel Variation in Greenhouse Gas Emissions from an Urban Pond and Its Major Drivers. *Limnol. Oceanogr.* **2019**, 64 (5), 2129–2139.
- (11) Audet, J.; Carstensen, M. V.; Hoffmann, C. C.; Lavaux, L.; Thiemer, K.; Davidson, T. A. Greenhouse Gas Emissions from Urban Ponds in Denmark. *Int. Waters* **2020**, 10 (3), 373–385.
- (12) Peacock, M.; Audet, J.; Jordan, S.; Smeds, J.; Wallin, M. B. Greenhouse Gas Emissions from Urban Ponds Are Driven by Nutrient Status and Hydrology. *Ecosphere* **2019**, 10 (3).
- (13) De, M.; Christine, A.; Gall, L.; Gall, L. E. Effets Des Dépôts Atmosphériques de Soufre et d ' Azote Sur Les Sols et Les Eaux Douces En France Effets Des Dépôts Atmosphériques de Soufre et d ' Azote Sur Les Sols et Les Eaux Douces En France Ministère de l ' Écologie et Du Développement Durable. **2004**.
- (14) Organisme des bassins versants de la Capitale. Présence de chlorures <http://www.obvcapitale.org/plans-directeurs-de-leau-2/2e-generation/diagnostic/section-1-problematiques-associees-a-la-qualite-de-leau/1-5-presence-de-chlorures>.
- (15) Standard 11266, I. International Standard International Standard. 61010-1 © Iec2001 **2014**, 2014, 13.
- (16) Ecole, H. H.; Occidentale, S. INTERNATIONAL STANDARD Sediments from Rivers , Lakes And. **2017**, 2017.
- (17) Lamprea-Maldonado, D. K. Caractérisation et Origine Des Métaux Traces, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et Pesticides Transportés Par Les Retombées Atmosphériques et Les Eaux de Ruissellement Dans Les Bassins Versants Séparatifs Péri-Urbains. **2009**, 297.
- (18) Corvi, C. Métaux Et Micropolluants Organiques Dans Les Eaux , Les Moules Et Les Poissons Du Léman Metals and Micropollutants in the Water , **2005**, 55–77.
- (19) Ladislav, S. Transfert de Polluants Au Sein d ' Un Ouvrage de Traitement Des Eaux Issues Du Ruissellement Urbain - Mise Au Point d ' Un Procédé de Traitement Complémentaire. **2012**, 210.
- (20) Société québécoise de phytotechnologie. La phytoremédiation [http://www.phytotechno.com/fiches-techniques/fiches/20160531\\_SQP\\_Fiche\\_phytoremediation.pdf](http://www.phytotechno.com/fiches-techniques/fiches/20160531_SQP_Fiche_phytoremediation.pdf).
- (21) Stanovych, A.; Grison, C. Une Symbiose D'avenir Phytotechnologies Remédiatrices et Chimie Verte Une Symbiose d ' Avenir. **2017**.

- (22) Sebastian, C. Bassin de Retenue Des Eaux Pluviales En Milieu Urbain : Performance En Matière de Piégeage Des Micropolluants. *Thèse Insa* **2013**, 354.
- (23) Dris, R.; Gasperi, J.; Rocher, V.; Saad, M.; Tassin, B. Premières Investigations Sur La Contamination En Microplastiques d'une Zone Urbaine. *Tech. Sci. Méthodes* **2015**, No. 12, 25–39.
- (24) De Alencastro, L. F. Evaluation de La Pollution Par Les Plastiques Dans Les Eaux de Surface En Suisse. *Rapp. Final. Sur mandat l'Office fédéral l'environnement* **2014**, No. 21, 15–17.
- (25) Viva, A. Les Microplastiques Dans Nos Lacs et Cours d'eau. **2018**.
- (26) L'eau, le centre d'information sur. L'impact des mégots de cigarette sur les ressources en eau <https://www.cieau.com/connaitre-leau/la-pollution-de-leau/impact-megots-cigarette-ressources-eau/>.
- (27) Moldoveanu, S. C.; Dull, G. M.; Oden, R. J.; Scott, W. A.; Co, R. J. R. T. Analysis of ( S ) - and ( R ) - Nicotine in Various Nicotine Samples and in e-Liquids.
- (28) Novotny, T. E.; Slaughter, E. Tobacco Product Waste: An Environmental Approach to Reduce Tobacco Consumption. *Curr. Environ. Heal. reports* **2014**, 1 (3), 208–216.
- (29) Francour, P. P. Effet de Serre <https://bit.ly/3b6U6J3>.
- (30) Jacovici, J.-M. Quels sont les gaz à effet de serre ? <https://bit.ly/3bagBx4>.
- (31) Lyon, E. de. Quelles sont les propriétés communes des gaz à effet de serre ? <https://planet-terre.ens-lyon.fr/article/gaz-effet-serre.xml>.
- (32) Horizons. La vapeur, l'autre gaz à effet de serre <https://www.revue-horizons.ch/2019/09/05/lorsque-leau-rechauffe-la-planete/>.
- (33) Jacovici, J.-M. Les « puits de Carbone » Ne Vont-Ils Pas Absorber Le Surplus de CO<sub>2</sub> ?
- (34) PLANETE, F. Émission de méthane : le satellite Iris transmet ses premières données de surveillance <https://bit.ly/3c8Ux5h>.
- (35) Borrel, G. Diversité Des Archées et Implication de La Composante Procaryote Dans Le Cycle Biogéochimique Du Méthane En Milieu Aquatique Continental : Études Taxonomiques et Fonctionnelles Dans La Colonne d'eau et Les Sédiments Anoxiques Du Lac Pavin. *PhD Thesis* **2011**, 376 pp.
- (36) TV5Monde. Réchauffement climatique : le N<sub>2</sub>O, l'autre gaz à effet de serre <https://bit.ly/3b9qxXG>.
- (37) Environnement, A. Couche d'ozone [https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire\\_environnement/definition/couche\\_d\\_ozone.php4](https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/couche_d_ozone.php4).
- (38) Cicolella, A. Volatile Organic Compounds (VOC): Definition, Classification and Properties. *Rev. Mal. Respir.* **2008**, 25 (2), 155–163.
- (39) Munhoven, G.; Munhoven, G. Equilibres Chimiques et Calcul Du p H d ' Une Solution Processus et ' Echanges Chimie Des Carbonates. **2012**.
- (40) Aquatech'. L'eau et le gaz carbonique <https://bit.ly/3r9jrb5>.
- (41) Eau, D. L. Chimie de l'acide Carbonique Dans l'eau 9.1. 143–162.
- (42) Inhalo, A. Équation de Henderson-Hasselbalch <https://www.inhalotherapie.com/apprendre/gaz-sanguins/equation-de-henderson-hasselbalch/>.
- (43) Moyse, A. Écrit Par. 1–9.
- (44) Suez. cycle du carbone <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/quelles-eaux-a-traiter-pourquoi/les-eaux-naturelles/cycle-du-carbone>.
- (45) Papet, Y.; Brunet, B.; Mura, P. Headspace (HS) et Micro-Extraction En Phase Solide (SPME). Théorie et Applications. *Ann. Toxicol. Anal.* **2010**, 22 (2), 75–79.
- (46) Moreau, P. Loi de Henry. *Loi Phys.* **2005**, 1.
- (47) Agilent. Colonnes Agilent J & W Pour La CPG Guide de Sélection L ' Indispensable Guide Pour Trouver Rapidement La Colonne Inégalee En.
- (48) BioServ. Détecteurs à conductibilité thermique, catharomètre (TCD) <https://bit.ly/3uMaaeW>.
- (49) EAG. Chromatographie en phase gazeuse - Spectrométrie de masse (GC-MS <https://bit.ly/2NXbmYH>).
- (50) Institut français de l'éducation. Spectre IR CO<sub>2</sub> <https://bit.ly/3qaetcX>.
- (51) Popa, D.; Udrea, F. Towards Integrated Mid-Infrared Gas Sensors. *Sensors (Switzerland)* **2019**, 19 (9), 1–

- 15.
- (52) CO2Meter. How does an NDIR CO2 Sensor Work? <https://www.co2meter.com/blogs/news/6010192-how-does-an-ndir-co2-sensor-work>.
- (53) Agnaou, A. Elaboration et Caractérisation de AZO 2% En Couches Minces et Son Application à La Détection de Gaz Par La Mesure Du Bruit Basse Fréquence. **2019**.
- (54) La, E. T. D. E.; Scientifique, R.; Batna, U. De. Conception d'un Capteur de Gaz Intelligent. **2007**.
- (55) Yoctopuce. Yocto-CO2-V2 <https://www.yoctopuce.com/FR/products/usb-environmental-sensors/yocto-co2-v2>.
- (56) SOSelectronic. Why measure CO2 concentration? <https://bit.ly/2PsZVZd>.
- (57) Yoctopuce. Yocto-VOC-V3 <https://www.yoctopuce.com/FR/products/capteurs-environnementaux-usb/yocto-voc-v3>.
- (58) Yoctopuce. YoctoHub-GSM-3G-EU <https://www.yoctopuce.com/FR/products/plus-disponible/yoctohub-gsm-3g-eu>.
- (59) Yoctopuce. Micro-USB-Hub <https://www.yoctopuce.com/FR/products/plus-disponible/micro-usb-hub>.
- (60) Yoctopuce. Mini-Battery-Supervisor product <https://www.yoctopuce.com/FR/products/extensions-et-reseau/mini-battery-supervisor>.
- (61) Yoctopuce. Mini-Battery-Supervisor <https://www.yoctopuce.com/FR/article/nouveau-le-mini-battery-supervisor>.
- (62) Yoctopuce. Yocto-LatchedRelay <https://www.yoctopuce.com/FR/products/modules-de-commande-usb/yocto-latchedrelay>.
- (63) Yoctopuce. Nouveau produit : Yocto-LatchedRelay <https://www.yoctopuce.com/FR/article/nouveau-produit-yocto-latchedrelay>.
- (64) Dailytrad CO2 <https://fr.co2.earth/daily-co2>.
- (65) Sensirion. VOC Sensor SGP40 <https://www.sensirion.com/en/environmental-sensors/gas-sensors/sgp40/>.
- (66) Alloboissons. Cristalp eau gazeuse <https://www.alloboissons.ch/fra/products/detail/productID:34>.
- (67) Arlettaz, C. *Offre*.
- (68) Mandy Juillerat. *Installation Du Système de Régulation*; 2020.
- (69) GoogleMap. Route des Arsenaux 12A <https://bit.ly/307Ddrl>.
- (70) Emoncms logo <https://github.com/emoncms>.
- (71) NHA. La résistivité de l'eau et la conductivité de l'eau déterminent sa pureté <https://bit.ly/386FkjS>.
- (72) Zangen, M. Titration of Carbonate-Bicarbonate Leach Solutions. *J. Appl. Chem.* **2007**, 12 (2), 92–96.
- (73) Hach. LCK 388 Carbonate Total / Carbon Dioxide. 4–5.
- (74) Tintenmax. Ventilateur LED <https://bit.ly/3kA5dxu>.
- (75) Pearl. Ventilateur SICHLER <https://fr.pearl.ch/article/NX9244/ventilateur-de-table-usb-o-10-cm-blanc>.
- (76) Conrad. Pompe à air <https://bit.ly/3ran5kN>.
- (77) Pearl. USB-mini-Luftbefeuchter <https://bit.ly/3b92EPJ>.
- (78) Pearl. PowerBank 5V <https://bit.ly/3rcLy9f>.
- (79) Julianti, S. The Art of Packaging. **2014**, 1–284.
- (80) Swisspor. *Domaines d ' Utilisation Caractéristiques Techniques*.
- (81) Emoncms. Emoncms <https://emoncms.org/vis/list>.



## 9. Annexes

Annexe I : Résumé des essais avec le bicarbonate de sodium et l'acide chlorhydrique

Annexe II : Graphiques de mesure lors du test au laboratoire

Annexe III : Echange de courriels avec les différentes institutions pour l'utilisation de l'étang des Arsenaux

Annexe IV : Graphiques de mesure lors du test sur l'étang

Annexe V : HAZOP du dioxyde de carbone

Annexe VII : HAZOP du méthane

Annexe VII : Calcul théorique des concentrations en dioxyde de carbone, du coefficient de variation et de l'erreur relative

Annexe VIII : Code Labview pour le pilotage de l'analyseur de gaz

Annexe IX : Procédure de montage du prototype final



## Annexe I

Tableau 27 Essais avec acide chlorhydrique et bicarbonate de sodium dans la boîte d'un litre

	Nom	HCl	Bicarbonate	Observation
ADB_1	5ml+5ml	5ml HCl 0.1M	5 ml de 0.76g/l	Rien
ADB_2	0.12 g + 5ml	5 ml HCl 0.1 M	0.12 g de poudre	Léger dégagement gazeux dans le ballon, rien au détecteur
ADB_3	1g + 10 ml	10 ml HCl 0.1M	1 g de poudre	Dégagement gazeux bien présent, trop de poudre/pas assez d'acide. Mélange avec la main Augmentation de la concentration en CO <sub>2</sub> du capteur
ADB_4	1g + 1 ml conc.	1 ml HCl 32%	1 g de poudre	Dégagement très important, saturation du capteur à 40'000 ppm
ADB_5	1 g + 10 ml	10 ml HCl 1M	1 g de poudre	Dégagement très important, saturation du capteur à 40000 ppm
ADB_6.1	0.1g + 10 ml _1	10 ml HCl 1 M par cylindre	0.1g de poudre	Dégagement gazeux. Variation visible sur le graphe (saut d'env. 550 ppm)
ADB_6.2	0.1g + 10 ml _2	10 ml HCl 1 M par compte-goutte	0.1g de poudre	Dégagement gazeux. Variation visible sur le graphe (saut d'env. 100 ppm)
ADB_6.3	0.1g + 10 ml _3	10 ml HCl 1 M par compte-goutte	0.1g de poudre	Le robinet sur le capteur est ouvert à la fin du dosage de l'HCl Dégagement gazeux. Variation visible sur le graphe (saut d'env. 30 ppm)
ADB_6.4	0.1g + 10 ml _4	10 ml HCl 1 M par cylindre	0.1g de poudre	Dégagement gazeux. Variation visible sur le graphe (saut d'env.80 ppm)

Tableau 28 Essais avec acide chlorhydrique et bicarbonate de sodium dans le sac plastique

	Nom	HCl	Bicarbonate	Observation
ADS_1		10 ml HCl 1 M au cylindre	0.1 g de poudre	Dégagement gazeux Pas de détection au capteur
ADS_2		10 ml HCl 1 M au cylindre	0.5 g de poudre	Dégagement très important Saturation rapide à 40'000 ppm
ADS_3		10 ml HCl 1 M au cylindre	0.3 g de poudre	Ouverture du robinet après ajout d'HCl Dégagement gazeux Lente augmentation au détecteur jusqu'à saturation (40'000 ppm 24' après l'ajout d'HCl)
ADS_4		10 ml HCl 1 M au cylindre	0.2 g de poudre	Ouverture du robinet après ajout d'HCl Dégagement gazeux Stabilisation à 22'150 ppm après 1h
ADS_5		10 ml HCl 1 M au cylindre	0.2 g de poudre	Ouverture du robinet après ajout d'HCl Agitation par aimant à 500 rpm Dégagement gazeux (bouchon se soulève → pertes)

## Annexe II

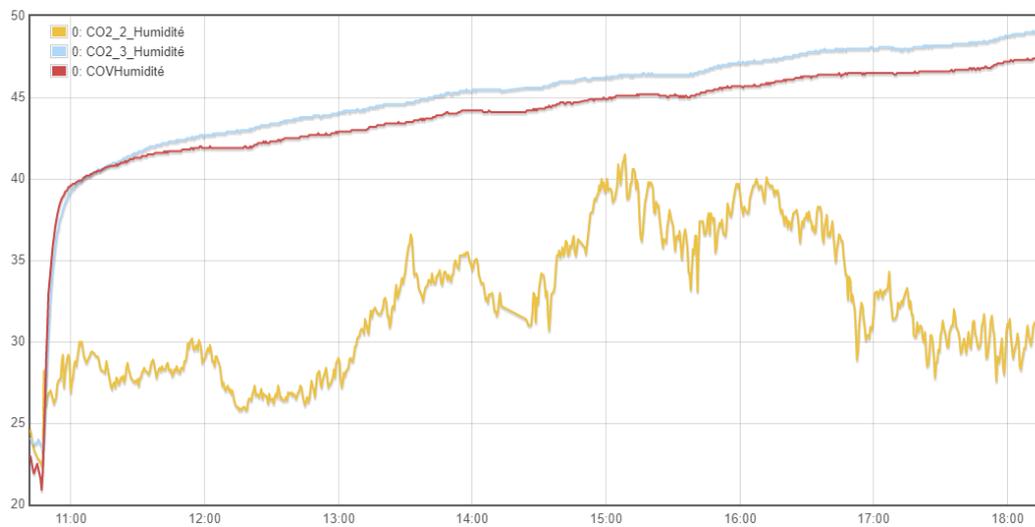


Figure 31 Graphique des mesures d'humidité pour le test au laboratoire

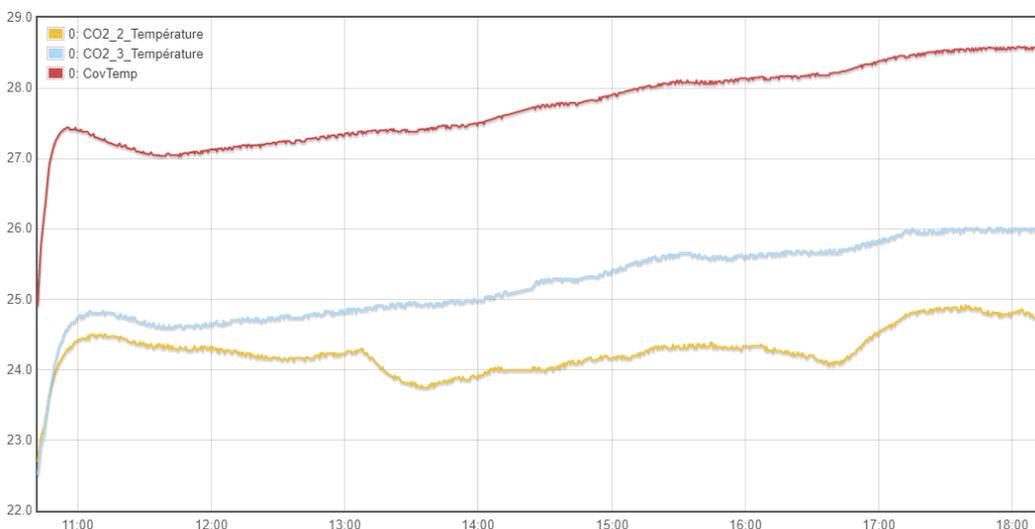


Figure 32 Graphique des mesures de température pour le test au laboratoire

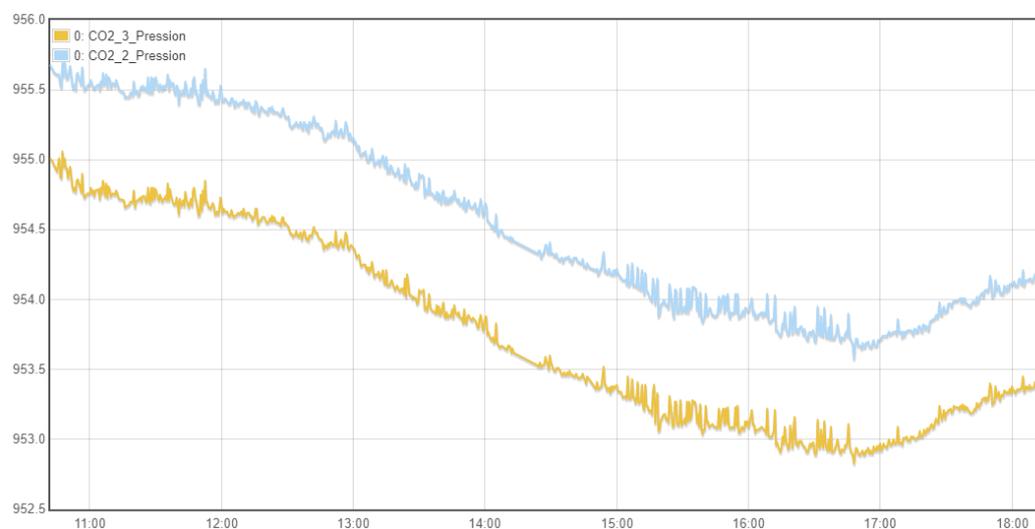


Figure 33 Graphique des mesures de pression pour le test au laboratoire

### Annexe III

L'autorisation pour utiliser l'étang des Arsenaux a d'abord été demandée à l'état de Fribourg, plus particulièrement au Service de l'Environnement. Ci-après la réponse reçue.

Bonjour,

J'ai reçu bien votre demande. L'étang que vous mentionnez se situe sur la parcelle art. 7036 RF qui est propriété de l'Etat de Fribourg. N'étant pas cadastré au Domaine public cantonal des eaux, je vous invite à prendre contact avec le propriétaire de la parcelle voisine art. 7106 propriété de l'Etat de Fribourg (Service de la protection de la population et des affaires militaires SPPAM ou la Haute Ecole de travail social).

Avec mes meilleures salutations

**Alexandre Fahrni**, Chef de section, Sektionschef  
[alexandre.fahrni@fr.ch](mailto:alexandre.fahrni@fr.ch), T +41 26 305 37 40, N +41 79 320 61 52

—  
Service de l'environnement SEn

Figure 34 Information sur la propriété de l'étang fournie par le service de l'environnement de Fribourg

Comme demandé par le Service de l'Environnement, le SPPAM et la Haute école de santé et travail social (Mozaïk) ont été contactés.

Madame,

J'ai bien reçu votre demande et peut vous répondre comme suit.

Il n'y a pas de problème pour nous. Vous pouvez effectuer vos tests sans problème. Cet étang est relativement récent et fait suite à la construction des bâtiments adjacents. Il est naturel et squatté par des batraciens.

Par contre je n'ai pas vérifié l'accessibilité ; porte dans la clôture, accès par le mur,...

Je reste à votre disposition pour d'amples infos.

Recevez mes meilleures salutations.

\_\_\_\_\_

**Patrice Magnin**, intendant des bâtiments militaires et civils  
[patrice.magnin@fr.ch](mailto:patrice.magnin@fr.ch), T +41 26 305 30 19

Figure 35 Réponse du SPPAM pour l'utilisation de l'étang des Arsenaux

Bonjour Madame Leclercq,  
J'accuse réception de votre demande et vous en remercie.  
En tant qu'administrateur de site pour le bâtiment Mozaïk, je peux vous communiquer ce qui suit.  
Après visualisation de vos photos, je constate qu'il s'agit de l'étang situé sur le terrain vague entre l'ancien arsenal et les immeubles d'habitation construits par l'entreprise Realstone.  
Le bâtiment Mozaïk n'est donc pas directement touché ou, dans tous les cas, je ne vois pas d'inconvénients majeurs à votre installation sur l'étang en question pour nos deux écoles.  
À mon avis, ce sont plutôt le SPPAM (dans l'ancien arsenal) et les locataires du bâtiment Realstone jouxtant la parcelle qui abrite l'étang qui seraient « touchés » par votre installation. Mais je ne pense pas qu'il y ait une quelconque nuisance sonore pour ces « voisins », relativement éloignés.  
Peut-être devriez-vous vous renseigner auprès du propriétaire du terrain en question ? Je ne suis pas tout à fait certain que ce terrain appartienne aussi à l'entreprise Realstone. La Ville de Fribourg pourrait peut-être vous renseigner à ce sujet. Il me semble qu'une partie de cette zone du plan de quartier appartient à la BCF, mais sans certitude malheureusement...

Dès lors et pour le bâtiment Mozaïk (HEdS-FR, HETS-FR et Direction générale HES-SO//Fribourg) nous ne voyons pas d'inconvénients pour votre installation.

Je vous remercie de prendre bonne note de ces informations et vous souhaite pleine réussite pour votre travail.  
Belle journée à vous.

Avec mes meilleures salutations / *mit freundlichen Grüßen*

■ **Bertrand Jung** • Administrateur / Administrator  
Haute école de santé Fribourg / Hochschule für Gesundheit Freiburg

Figure 36 Réponse de la Haute école de Santé (Mozaïk) pour l'utilisation de l'étang des Arsenaux

## Annexe IV

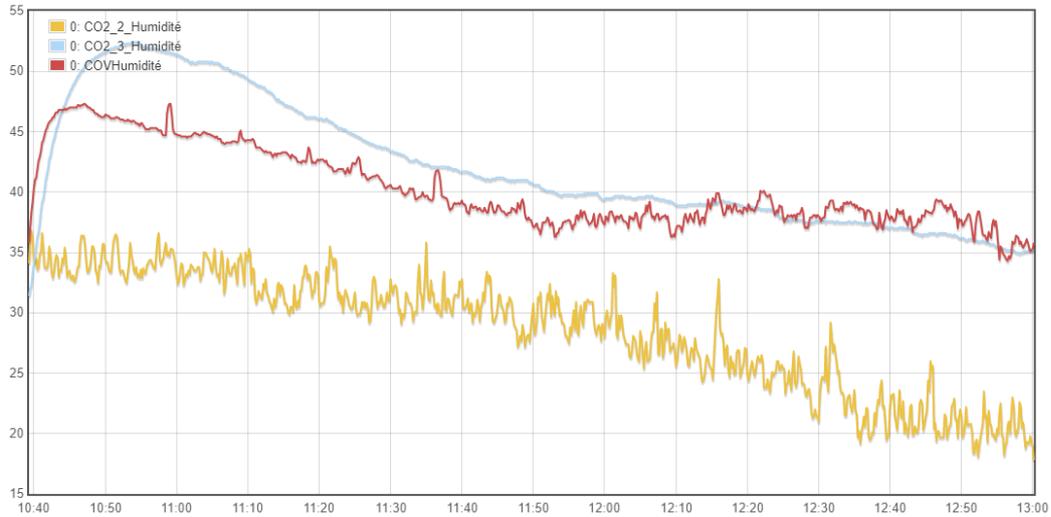


Figure 37 Graphique des mesures d'humidité pour le test sur l'étang

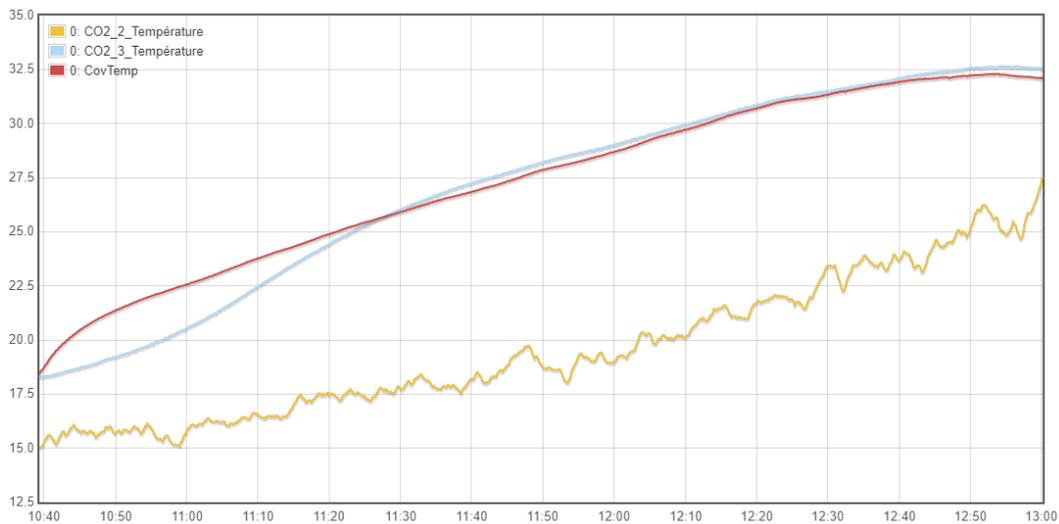


Figure 38 Graphique des mesures de température pour le test sur l'étang

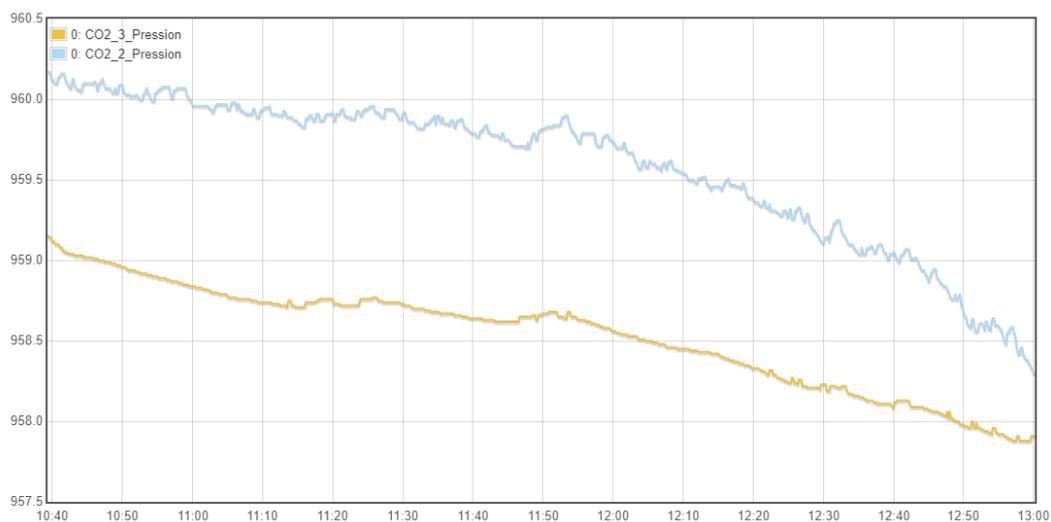


Figure 39 Graphique des mesures de pression pour le test sur l'étang

## Annexe V

<b>Work domain:</b>	Chemistry	<b>Date:</b>	25.08.2020
<b>Department/Institute/Branch:</b>	Master Thesis	<b>Author:</b>	Cloé Leclercq
<b>Risk assessment (short procedure):</b>	Use of Carbon Dioxide	<b>Responsible:</b>	Jean-Pascal Bourgeois

Title / Reaction / Description	Apparatus
The reliability of a sensor will be tested using a calibration bench containing carbon dioxide.	Cylinder of carbon dioxide (3.8L, 49 Bar, 2.8kg of CO <sub>2</sub> → 1540 L gaseous) (1 kg of liquid CO <sub>2</sub> → 550L of gaseous CO <sub>2</sub> at atm. pressure)

### Identification of hazards – Risk assessment

No.	Target function / Task	Hazard, Hazard situation, Hazard event	Health damage	Risk		
				E	P	Zone
1	Bottle of gas under pressure in contact with a heat source	Container explosion	Severe burns	II	D	2
2	Gas leakage without good ventilation	The user breathes in a large quantity of gas	Headache, nausea, vomiting and loss of consciousness, death	II	C	1
3	Drop of the cylinder	Damage on the pressure regulator: the cylinder goes at high speed in all directions	Severe injury or death	I	C	1
4	The user passes his hand in front of the open bottle	The skin of the user is in contact with the liquid	Severe burns and frostbite	V	C	3

Extent of damage (E)		Probability (P)	Zone (Z)
A	I Death	A Often	Zone 1: High risk zone
B	II Severe permanent health damage	B Sporadic	Zone 2: Moderate risk zone
C	III Light permanent health damage	C Rare	Zone 3: Low risk zone
D	IV Curable medical damage losing worktime	D Unlikely	
E	V Curable medical damage without losing worktime	E Essentially impossible	

### Plan of measures and actions

No.	Measures - Immediate measures - Reduction of extent of damage - Reduction of probability	Risk					
		Before			After		
		E	P	Zone	E	P	Zone
1	Immediate measures: Choose a location away from a heat source. Reduction of probability: 1.1. Notify the presence of gas on the door (type and quantity)	II	D	2	II	E	2
2	Immediate measures: Place the bottle under good ventilation (under hood) Reduction of extent of damage: 1.1. Use a low volume of gas. Reduction of probability: 1.2. Close the bottle each time it is not used	II	C	1	IV	E	3
3	Immediate measures: Attach the cylinder. Reduction of probability: 1.3. Move the cylinder on a special equipped trolley.	I	C	1	I	E	2

### Final Assessment

For the good use of the carbon dioxide cylinder, it should be placed and attached under a hood. The quantity and the type of gas should be described on the door. The pressure regulator must be checked at the installation of the cylinder.

If the entire cylinder gas is released into the room, a concentration of approximately 17'000 ppm CO<sub>2</sub> (1.7%) will be present. This has a slight impact on the metabolism after a few hours. (1540L of CO<sub>2</sub>/ room of 90m<sup>3</sup>)

Date, Signature  
25.08.2020, Cloé Leclercq

25.08.2020 

Figure 40 HAZOP du dioxyde de carbone

## Annexe VI

HEIA-FR

Page 1

<b>Work domain:</b>	Chemistry	<b>Date:</b>	12.11.2020
<b>Department/Institute/Branch:</b>	Master Thesis	<b>Author:</b>	Cloé Leclercq
<b>Risk assessment (short procedure):</b>	Use of Methane	<b>Responsible:</b>	Jean-Pascal Bourgeois

<b>Title / Reaction / Description</b>	<b>Apparatus</b>
The reliability of a sensor will be tested using methane	Cylinder of methane (12 Bar, 8g)

### Identification of hazards – Risk assessment

No.	Target function / Task	Hazard, Hazard situation, Hazard event	Health damage	Risk		
				E	P	Zone
1	Bottle of flammable gas under pressure in contact with a heat source	Container explosion	Severe burns	II	D	2
2	Gas leakage without good ventilation	The user breathes in a large quantity of gas	Headache, nausea, vomiting and loss of consciousness, death	II	C	1
3	The user passes his hand in front of the open bottle	The skin of the user is in contact with the liquid	Severe burns and frostbite	V	C	3

### Plan of measures and actions

No.	Measures - Immediate measures - Reduction of extent of damage - Reduction of probability	Risk					
		Before			After		
		E	P	Zone	E	P	Zone
1	Immediate measures: Choose a location away from a heat source. Reduction of probability: 1.1. Notify the presence of gas on the door (type and quantity)	II	D	2	II	E	2
2	Immediate measures: Place the bottle under good ventilation (under hood) Reduction of extent of damage: 1.1. Use a low volume of gas. Reduction of probability: 1.2. Close the bottle each time it is not used	II	C	1	IV	E	3

## Annexe VII

Afin de comparer les résultats obtenus par injection de volume dans le bidon, une concentration théorique a été calculée. L'équation XX a été utilisée.

$$Conc.théorique[ppm] = \frac{V_{gaz [ml]} * Pureté_{gaz[-]} * 1000[-]}{V_{bidon[l]}}$$

$$Pureté_{CO_2} = 0.997$$

$$V_{bidon} = 6.5L$$

Équation 5 Calcul pour la concentration théorique de dioxyde de carbone

Le coefficient de variation est également calculé en utilisant l'équation XX.

$$CV_{[%]} = \frac{Sx_{[ppm]}}{\bar{X}_{[ppm]}} * 100$$

CV: Coefficient de variation [%]

Sx : Ecart – type standard [ppm] (à 1σ ou 2σ)

$\bar{X}$ : Moyenne [ppm]

Équation 6 Calcul du coefficient de variation

L'erreur relative a été calculée, grâce à l'équation XX, pour comparer la valeur théorique à la valeur pratique.

$$ER_{[%]} = \frac{|Conc.théorique[ppm] - Conc.mesurée[ppm]|}{Conc.théorique[ppm]} * 100$$

ER: Erreur relative [%]

Équation 7 Calcul de l'erreur relative

## Annexe VIII

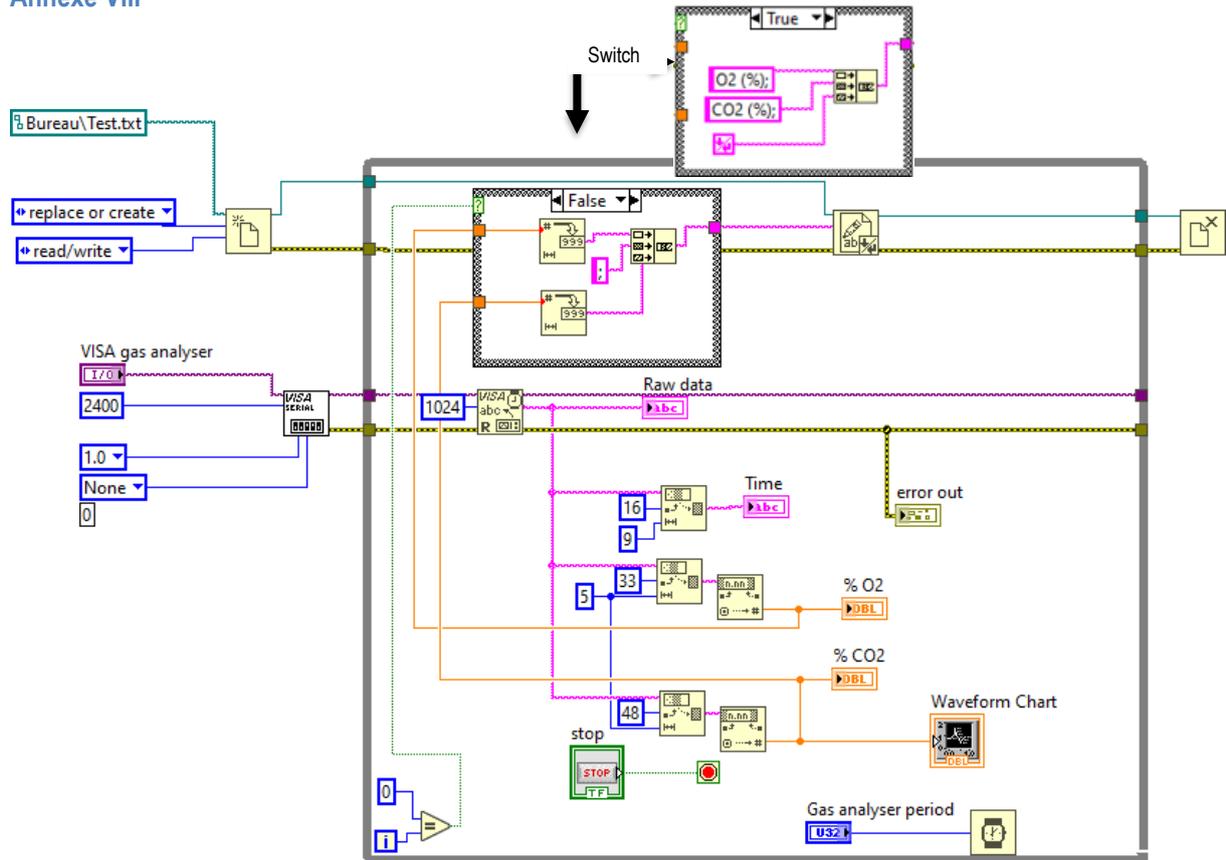
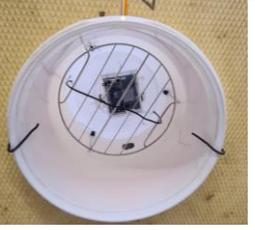


Figure 41 Code Labview permettant le pilotage de l'analyseur de gaz TandemPro

## Annexe IX

PAS	Mode Opérateur	Visa
<b>Montage du prototype final</b>		
1	Prendre un bidon de 5L et enlever la hanse et les morceaux qui la soutienne.	
2	Percer sur le côté au fond du bidon un trou d'un diamètre de 3 cm	
3	Fixer à l'intérieur du bidon le capteur de COV et CO2 N°3 à l'aide du fils de cuivre en vérifiant que les entées des capteurs se trouvent en face du trou précédemment percé.	
4	Fixer la grille dans le bidon à l'aide de fils de cuivre	
5	Placer le bidon dans son emplacement sur le polystyrène extrudé et ajuster les fils de cuivre pour maintenir le bidon en place	
6	Brancher les deux capteurs contenus dans le bidon avec les câbles (micro-USB B / micro-USB B) tout en positionnant correctement le bouchon en caoutchouc dans le trou.	
7	Passer les autres extrémités de ces câbles par le couvercle de la boîte de protection (par un bouchon en caoutchouc) et les brancher aux sorties du GSM	
8	Brancher le capteur de CO2 N°3 au GSM en passant le câble (micro-USB B / micro-USB B) par un trou préalablement percé dans la boîte.	
9	Brancher le câble venant du Mini-Battery-Supervisor (micro-USB B/ USB A) ainsi que le câble venant du relais (fil électrique/ USB A) à la batterie externe	
10	Enclencher la pompe à air en plaçant le relais sur la position A	
11	Vérifier que tous les éléments fonctionnent en visualisant les LED vertes et bleues	
12	Faire passer le câble de la pompe à air dans la fente taillée sur le bord du récipient et fermer la boîte	
13	Placer correctement la pompe à air ainsi que la boîte et le capteur sur le polystyrène extrudé	
14	Fixer l'entonnoir sous le bidon	
15	Brancher le tuyau plastique à la pompe à air et mettre la fritte dans l'entonnoir	
16	Vérifier à nouveau que tous les éléments fonctionnent depuis le site Emoncms	

<b>Pas 1 et 2</b>	<b>Pas 3 et 4</b>	<b>Pas 5</b>		<b>Pas 6</b>	<b>Pas 7</b>
					
<b>Pas 8</b>	<b>Pas 9</b>	<b>Pas 10</b>		<b>Pas 12</b>	<b>Pas 13</b>
					
<b>Pas 14 et 15</b>					
					