

N° d'ordre : 41794

MINES DOUAI



ADEME



UNIVERSITÉ DE LILLE 1



THESE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

Malak RIZK

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT
PAR MINES DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1**

**Développement, validation et mise en œuvre sur le terrain d'une
méthode de caractérisation in-situ des processus de sorption des
composés organiques volatils par les matériaux de construction**

Soutenue le 29 septembre 2015 devant le jury d'examen :

Président	M. Philippe GLORENNEC, Professeur, Ecole des Hautes Etudes en Santé Publiques
Rapporteur	Mme Valérie DESAUZIERS, Professeur, Mines Alès
Rapporteur	M. Christian GEORGE, Directeur de recherche CNRS, IRCELYON
Examineur	M. François MAUPETIT, Chercheur, CSTB
Membre invité	M. Pierre DEROUBAIX, Ingénieur d'études, ADEME
Co-Encadrante	Mme. Marie VERRIELE-DUNCIANU, Maître Assistante, Mines Douai
Co-Encadrante	Mme Coralie SCHOEMAECKER, Chargée de recherche CNRS, PC2A Lille
Co-Directeur de thèse	M. Stéphane LE CALVÉ, HDR, ICPEES Université de Strasbourg
Directrice de thèse	Mme Nadine LOCOGE, Professeur, Mines Douai

Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de Mines Douai
Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé (ICPEES) – UMR 7515 du CNRS
Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, Chimie Lille)

*« Le succès n'est pas final, l'échec n'est pas fatal,
c'est le courage de continuer qui compte »*

Winston Churchill

À mes parents

Remerciements

Le 8 septembre 2011, j'ai quitté Le Liban et comme la chanson dit « J'ai quitté mon pays, j'ai quitté ma maison... j'ai quitté mon soleil... j'ai quitté ma mer bleue »...

Arrivée à Grenoble, la belle ville entourée de montagnes, j'ai suivi un master de recherche en Sciences de la Terre et de l'Environnement et j'ai effectué ensuite un stage de recherche sous la direction de M. Jean-Luc Jaffrezo au sein du LGGE sur la caractérisation physico-chimique des aérosols. Avec un grand sourire, Jean-Luc Jaffrezo m'a donné la chance de faire partie dans son équipe et m'a initiée à la qualité de l'air et la chimie analytique. Je te suis tellement reconnaissante.

Et l'aventure a continué... mais cette fois-ci... « C'est le NORD » !

« Douai, ici Douai... » et la mission est une thèse sur la qualité de l'air intérieur, cofinancée par l'Ecole des Mines de Douai et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'énergie ADEME.

Accueillie par une jeune enseignante chercheuse, Mme. Marie Verrièle-Duncanu, j'ai su dès le début que tout allait bien se passer. Marie, toutes les paroles ne seront jamais assez pour te dire combien je te remercie... je te remercie pour ta disponibilité, pour m'avoir encouragée à donner toujours plus, à aller plus loin...Merci pour ton soutien !

M. Sébastien Dusanter, tu m'as beaucoup appris sur le PTR-MS mais surtout sur ma formation à être scientifique dans ma démarche, dans mes résultats et dans mon discours. Ta passion pour la recherche m'a toujours impressionnée. Nos échanges et tes encouragements m'ont marquée, je ne suis pas sûre qu'un simple Merci suffise pour t'exprimer ma reconnaissance.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à Mme Coralie Schoemaeker. Merci pour tout ce que tu m'as appris, pour tous les échanges et toutes les réunions de travail. Je te remercie également pour tes conseils précieux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens également à remercier mon co-directeur de thèse M. Stéphane Le Calvé de m'avoir accueillie pendant deux semaines au sein de son laboratoire. Malgré la distance, nos discussions étaient toujours riches et intéressantes. Je te remercie également d'avoir facilité ma participation à la conférence internationale d'Indoor Air à Hong Kong en 2014.

« A boss say go, a leader say let's go ». Mme Nadine Locoge, ma directrice de thèse, tu fais partie des leaders qui sont là pour donner de leurs expériences et leur temps afin d'avancer le travail. Je te remercie d'être parvenue à me transmettre une partie de ton expérience qui dépasse les COV et la qualité de l'air. Je tiens à te dire sincèrement que tu es un exemple à suivre et j'ai eu beaucoup de chance d'avoir fait une thèse sous ta direction.

Je voudrais également remercier le chef du département SAGE de l'Ecole des Mines de Douai, M. Patrice Coddeville, qui m'a donné la chance de participer à différentes conférences nationales et internationales. Merci pour la confiance que tu m'as accordé pour représenter le département lors de différentes manifestations.

Je remercie également Mme Valérie Desauziers et M. Christian George d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail ainsi que M. Philippe Glorennec, M. Francois Maupetit et M. Pierre Deroubaix d'avoir examiné ce travail.

Je poursuivrais la liste de mes remerciements en me rappelant ce que H. Ford a dit: "Se réunir est un début, rester ensemble est un progrès et travailler ensemble est la réussite». Effectivement, c'est le travail en groupe qui m'a permis de mener à bien mes recherches pendant ces trois ans. J'adresse mes remerciements à l'ensemble de l'équipe technique et des ingénieurs du département SAGE, qui m'ont donné un grand soutien notamment lors de la réalisation des campagnes de mesures de terrain. Je remercie spécialement M. Vincent Gaudion et M. Thierry Leonardis pour leur contribution à ce travail de thèse et la bonne ambiance lors des campagnes de terrain. Merci également à l'ensemble du personnel du département pour la bonne ambiance qui y règne.

Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes qui m'ont soutenu au jourle jour avec un sourire, un mot ou beaucoup plus... Je n'oublierais jamais les moments partagés ensemble autour d'un repas de midi au RU ou autour d'un café ou d'une tasse de thé pendant les pauses. Je remercie très spécialement des personnes qui sont plus que des collègues et qui m'ont soutenue pendant les moments de découragements... Cécilia, Warda, Hichem et Alexandre un grand merci.

Merci à Amandine, pour ton soutien et les nombreux moments qu'on a partagé ensemble. Un grand merci à Hoda, qui m'a toujours soutenue, même au-delà des frontières.

Les derniers mots, je les réserve à ceux qui étaient derrière cette réussite et à qui je dédie ce travail. Tous les mots ne seront jamais assez pour remercier mes parents de m'avoir soutenue inconditionnellement, de m'avoir supportée dans mes choix, de m'avoir épaulée malgré 3000 km qui nous séparent. Je suis très fière d'avoir des parents comme vous...Votre amour et votre confiance est ma force du quotidien. Un immense merci à ma sœur et à mes deux frères pour votre présence et vos encouragements interminables.

Parfois, le hasard fait le destin et le destin fait le bonheur ...

Sommaire

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I

Etat des connaissances sur les interactions entre les polluants et les matériaux, concepts associés et enjeux sur la qualité de l'air intérieur.....	7
---	----------

1. Contexte général.....	9
1.1. Qualité de l'air intérieur : multitude de sources et diversité de polluants.....	10
1.1.1. Les polluants physiques.....	10
1.1.2. Les polluants biologiques.....	10
1.1.3. Les polluants chimiques.....	11
1.2. Exposition à la pollution : impacts sanitaires et politiques de surveillance.....	12
1.2.1. Les impacts sanitaires.....	13
1.2.2. Les politiques de surveillance.....	16
1.3. Les composés organiques volatils : polluants cibles.....	17
1.3.1. Définition.....	17
1.3.2. Classification.....	18
1.3.3. Niveaux de concentrations en air intérieur.....	18
1.3.4. Méthodologies de mesure des concentrations de COV en air intérieur.....	22
2. Déterminants des teneurs en COV en air intérieur et leur prise en compte dans les modèles de prédiction de la qualité de l'air.....	25
2.1. Les apports externes.....	25
2.2. Les apports internes.....	25
2.3. Les phénomènes de réactivité chimique.....	26
2.4. Les modèles de prédiction de la qualité de l'air intérieur.....	28
2.5. Analyse critique.....	29
3. Processus élémentaires d'interactions des COV avec les matériaux.....	30
3.1. Transport en phase gazeuse entre l'ambiance et le matériau à travers la couche limite....	31

3.2.	Phénomènes de sorption des COV en surface des matériaux	32
3.2.1.	Définition.....	32
3.2.2.	Les isothermes d'adsorption physiques	34
3.2.3.	Paramètres d'influence	38
3.3.	Diffusion au sein des matériaux	40
3.3.1.	La diffusion macroporeuse.....	41
3.3.2.	La diffusion microporeuse.....	41
4.	Caractérisation et modélisation des échanges de COV entre les matériaux et l'ambiance	42
4.1.	Etudes des phénomènes d'émissions	42
4.1.1.	Concept du taux d'émission	42
4.1.2.	Méthodes de mesures expérimentales.....	43
4.1.3.	Modélisation des phénomènes d'émission.....	46
4.2.	Etudes des phénomènes de sorption et de diffusion.....	48
4.2.1.	Concept des phénomènes de puits	48
4.2.2.	Méthodes de mesures expérimentales.....	49
4.3.	Modélisation des phénomènes de sorption et de diffusion	51
4.4.	Validation des modèles de puits	58
5.	Problématique, objectifs et cadre de la thèse	59

Chapitre II

Développement d'une nouvelle méthodologie par couplage FLEC-PTRMS pour mesurer in-situ les paramètres de sorption des COV aux surfaces des matériaux de construction..... 63

1.	Etude préliminaire : Stratégie métrologique.....	65
2.	Dispositif expérimental et méthodologie adoptée	69
2.1.	Description du dispositif expérimental	69
2.1.1.	Les systèmes de génération des mélanges gazeux	70
2.1.2.	La cellule d'essai d'émission ou FLEC (Field and Laboratory Emission Cell).....	71
2.1.3.	Le Spectromètre de Masse à Ionisation par Transfert de Proton (PTR-MS)	71

2.2.	Procédure expérimentale.....	73
2.3.	Démarche de traitement des résultats	75
2.3.1.	Calcul de la masse de COV adsorbée et désorbée de la surface du matériau	75
2.3.2.	Extraction des paramètres d'adsorption k_a et k_d	76
3.	Mise en place de la nouvelle méthodologie.....	77
3.1.	Choix des conditions expérimentales, des matériaux et des composés d'intérêt.....	77
3.1.1.	Choix des conditions opératoires.....	77
3.1.2.	Choix des matériaux	78
3.1.3.	Choix des COV.....	78
3.2.	Démarche de validation des mesures réalisées	79
3.2.1.	Vérification de l'étanchéité de la cellule FLEC.....	79
3.2.2.	Evaluation de la qualité des concentrations mesurées.....	80
3.3.	Test de faisabilité de la méthodologie	82
3.4.	Validation de la robustesse de la méthodologie	87
3.5.	Evaluation de la nouvelle méthodologie développée.....	90
3.5.1.	Applicabilité de l'isotherme de Langmuir.....	90
3.5.2.	Limites d'applicabilité de la méthodologie	92
3.5.3.	Comparaison avec la littérature	94
4.	Conclusion	95

Chapitre III

Étude comparative entre la méthodologie développée et la méthode de la chambre d'essai d'émission classiquement utilisée pour la détermination des paramètres de sorption

1.	Contexte de l'étude comparative.....	99
2.	Dispositif expérimental et méthodologie adoptée	100
2.1.	Description du dispositif expérimental	100
2.1.1.	La Chambre d'essai d'émission CLIMPAQ	101
2.1.2.	L'analyseur GC-FID, C6-C12	102

2.2.	Procédure expérimentale.....	102
2.2.1.	Choix des conditions expérimentales.....	102
2.2.2.	Essais d'adsorption-désorption	104
3.	Modélisation des effets de sorption en chambre d'essai d'émission.....	104
4.	Evaluation des propriétés de sorption	107
4.1.	Comparaison des profils expérimentaux obtenus	107
4.2.	Détermination des paramètres de sorption propres aux parois de la chambre CLIMPAQ	109
4.3.	Détermination des paramètres de sorption propres au matériau.....	113
4.4.	Etude de la sensibilité de la détermination des paramètres de sorption	115
5.	Etude de l'effet du transport de COV sur la détermination des paramètres de sorption	121
6.	Conclusion	122

Chapitre IV

Etude des propriétés de sorption des principales surfaces d'une salle de classe vis-à-vis d'une large gamme de COV

1.	Description du site d'étude	125
2.	Stratégie de mesure	128
2.1.	Choix des composés gazeux mesurés et préparation des mélanges étalons	128
2.2.	Protocole expérimental d'une expérience de sorption in-situ	130
2.2.1.	Modalités d'échantillonnage des matériaux.....	130
2.2.2.	Conditions opératoires.....	131
2.2.3.	Résolution temporelle des mesures.....	131
2.2.4.	Déroulement d'une expérience de sorption	131
3.	Evaluation de la performance du système analytique FLEC-PTRMS.....	133
3.1.	Vérification de l'étanchéité de la cellule FLEC.....	133
3.2.	Validation de la qualité des mesures réalisées par le PTR-MS.....	134
4.	Etude et analyse des propriétés de surfaces.....	135
4.1.	Mesure des taux d'émissions	136
4.1.1.	Analyse descriptive des mesures réalisées avec le PTR-MS.....	136

4.1.2.	Comparaison avec la littérature	141
4.2.	Mesure des paramètres de sorption	146
4.3.	Bilan de la caractérisation des surfaces vis-à-vis des COV	149
4.3.1.	Cartographie des surfaces et des COV	149
4.3.2.	Dynamique des interactions entre les COV et surfaces	151
5.	Etude de la variabilité spatio-temporelle des paramètres de sorption	152
5.1.	Etude de la variabilité spatiale	152
5.1.1.	Dalle de plafond	152
5.1.2.	Mur vert placo	154
5.2.	Etude de la variabilité temporelle	155
5.2.1.	Dalle de plafond	155
5.2.2.	Mur vert placo	156
5.3.	Bilan de l'étude de la variabilité spatio-temporelle	157
5.4.	Comparaison avec les travaux de référence	158
6.	Etude des phénomènes de compétition d'adsorption.....	159
7.	Etude de l'applicabilité de l'isotherme de Langmuir.....	162
8.	Conclusion	164

Chapitre V

Entre les réalisations et les limitations : Conclusions et Perspectives..... 167

1.	Bilan des réalisations.....	169
2.	Limitations et polluants clés à renseigner	171
3.	Utilisation des paramètres de sorption dans les modèles de prédictions de la qualité de l'air intérieur.....	174
4.	Perspectives.....	180

Références bibliographiques 183

Annexe I..... 195

Annexe II..... 199

Liste des figures

Figure I - 1 : Représentation schématique des différentes méthodes analytiques utilisées en environnement intérieur en fonction du nombre de composés analysés, de la résolution temporelle et du type d'application.	22
Figure I - 2 : Les principaux processus chimiques agissant en air intérieur d'après Schoemaeker (2012).	27
Figure I - 3 : Schématisation des processus élémentaires d'interactions des COV avec les matériaux.	30
Figure I - 4 : Classification des différentes isothermes d'adsorption d'après Brunauer (Masel, 1996; Treybal, 1981) montrant la variation de la masse adsorbée en fonction de la pression ou de la concentration du gaz.	35
Figure I - 5 : Photos d'une chambre d'essai d'émission de forme rectangulaire (CLIMPAQ de 50 litres).	44
Figure I - 6 : Représentation de la cellule FLEC (a) schématiquement et (b) en photo.	44
Figure I - 7 : Schéma de la méthode gravimétrique réalisée en deux compartiments.	50
Figure I - 8 : Exemple des données obtenues avec l'expérience en chambre d'essai d'émissions adapté d'après A.Tichenor (2010).	53
Figure I - 1 : Représentation schématique des différentes méthodes analytiques utilisées en environnement intérieur en fonction du nombre de composés analysés, de la résolution temporelle et du type d'application.	22
Figure I - 2 : Les principaux processus chimiques agissant en air intérieur d'après Schoemaeker (2012).	27
Figure I - 3 : Schématisation des processus élémentaires d'interactions des COV avec les matériaux.	30
Figure I - 4 : Classification des différentes isothermes d'adsorption d'après Brunauer (Masel, 1996; Treybal, 1981) montrant la variation de la masse adsorbée en fonction de la pression ou de la concentration du gaz.	35
Figure I - 5 : Photos d'une chambre d'essai d'émission de forme rectangulaire (CLIMPAQ de 50 litres).	44
Figure I - 6 : Représentation de la cellule FLEC (a) schématiquement et (b) en photo.	44
Figure I - 7 : Schéma de la méthode gravimétrique réalisée en deux compartiments.	50
Figure I - 8 : Exemple des données obtenues avec l'expérience en chambre d'essai d'émissions adapté d'après A.Tichenor (2010).	53

Figure II - 1 : Décroissance des concentrations en phase de désorption pour différents matériaux, (a) en chambre d'essai d'émission de 36 litres et (b) en cellule FLEC de 35 mL, sur des échelles de temps de l'ordre de la minute et de l'heure.	67
Figure II - 2 : Etude de la décroissance des concentrations en fonction de la variation du paramètre k_a (a) ou du paramètre k_d (b).....	68
Figure II - 3 : Schéma du couplage FLEC-PTRMS pour la réalisation des expériences adsorption-désorption.	69
Figure II - 4: Représentation schématique de la FLEC avec les voies d'alimentation et d'échantillonnage. Les flèches en gris montrent le sens de circulation du flux d'air.	71
Figure II - 5 : Présentation schématique du PTR-TOFMS (KoreTechnologies, 2015).	72
Figure II - 6 : Représentation schématique d'une expérience d'adsorption-désorption composée de 3 phases et réalisée avec la FLEC avec et sans matériau.	74
Figure II - 7 : Méthode de calcul des masses adsorbées ou désorbées de la surface d'un matériau utilisé dans le cadre de notre méthodologie.	75
Figure II - 8 : Suivi de la variation de la sensibilité du PTR- MS entre le 28 février 2013 et le	81
Figure II - 9: Profils de concentration obtenus pour les essais adsorption-désorption réalisés sur une plaque de plâtre vierge, un revêtement de sol vinyle et une plaque de verre (No Sink) pour le toluène, les composés C8 aromatiques et le benzène.....	83
Figure II - 10 : Comparaison des profils du No sink établis expérimentalement et théoriquement.....	84
Figure II - 11 : Régressions obtenues pour une plaque de plâtre avec le benzène (a), les composés C8 aromatiques (b) et le toluène (c) et (d) pour une résolution temporelle des mesures de 2 secondes.85	85
Figure II - 12 : Régressions obtenues pour le revêtement de sol vinyle avec le benzène, le toluène et les composés C8 aromatiques pour une résolution temporelle des mesures de 2 secondes.	86
Figure II - 13 : Evolution des concentrations du benzène (a), toluène (b) et des composés C8 aromatiques (c) pour trois expériences réalisées aux concentrations C1, C2 et C3 mentionnées dans le tableau II – 7.	88
Figure II - 14 : Corrélations entre la masse de COV présente à la surface du plâtre à l'équilibre (C_{se}) pour les 2 phases d'adsorption et de désorption, et la concentration de COV à l'équilibre en phase gazeuse (C_{ge}). L'écart-type correspond à 1σ observé sur la détermination des concentrations sur les expériences de répétabilité.....	91
Figure III - 1 : Dispositif utilisé pour la réalisation des expériences adsorption-désorption en chambre d'essai d'émission.....	101
Figure III - 2 : La chambre CLIMPAQ (a) en photo et (b) vue de dessus. Les flèches bleues indiquent le sens de circulation de l'air dans la chambre.	101

Figure III - 3 : Profil de vitesse établi en CLIMPAQ pour quatre points de mesure à différentes hauteurs de la surface du matériau et pour un débit d'air de 200 mL.min ⁻¹	103
Figure III - 4 : Représentation schématique de la couche limite (B.L.=Boundary layer) développée en surface du matériau. C _s est la concentration de COV en surface du matériau. C* est la concentration de COV dans la couche élémentaire d'air de volume V* et séparant le matériau de la couche limite.	105
Figure III - 5 : Superposition des profils de concentrations obtenus expérimentalement pour les essais de répétabilité réalisés en chambres d'essai d'émission vide (No Sink) et avec la plaque de plâtre. 108	108
Figure III - 6 : Représentation graphique des profils de concentrations obtenus expérimentalement avec la plaque de plâtre (vert), la chambre vide ou No Sink (bleu). Le profil No Sink (gris) qui doit être obtenu théoriquement en chambre vide est également présenté.	110
Figure III - 7 : Analyse des profils No Sink obtenus en chambre vide à l'aide du modèle TM-1S pour déterminer les paramètres de sorption aux parois internes de la chambre CLIMPAQ.	111
Figure III - 8 : Analyse du profil expérimental obtenu avec le modèle TM-2S pour la plaque de plâtre en représentant un seul essai de répétabilité. Le profil de concentrations obtenu théoriquement en CLIMPAQ en utilisant les paramètres de sorption déterminés en FLEC est également présenté.	114
Figure III - 9 : Simulations de courbes de désorption avec deux facteurs α de 0,1 et de 10 multipliant les deux paramètres de sorption (αk _a ; αk _d) pour les composés C8 aromatiques en FLEC et pour l'o-xylène en CLIMPAQ.	115
Figure III - 10 : Représentation tridimensionnelle de la variation du rapport Q en fonction des facteurs α et β utilisés pour multiplier les deux paramètres k _a et k _d respectivement (αk _a ; βk _d) dans le cas d'une chambre d'essai d'émission vide (No Sink).	117
Figure III - 11 : Représentation tridimensionnelle de la variation du rapport Q en fonction des facteurs α et β utilisés pour multiplier les deux paramètres k _a et k _d respectivement (αk _a ; βk _d) dans le cas d'une plaque de plâtre testée en chambre d'essai d'émission.....	118
Figure III - 12 : Variation du rapport Q en fonction des facteurs α et β utilisés pour multiplier les deux paramètres k _a et k _d respectivement (αk _a ; βk _d) dans le cas d'une plaque de plâtre testée en cellule FLEC.	119
Figure III - 13 : Variation du rapport Q en fonction du facteur α selon les simulations réalisées pour la plaque de plâtre en FLEC et en CLIMPAQ ainsi que pour la CLIMPAQ vide (No Sink).	120
Figure IV - 1 : Concentrations normalisées mesurées lors de la précampagne de mesure réalisées sur 10 bâtiments performants en énergie. BBC désigne bâtiment à basse consommation énergétique, PEB désigne les bâtiments à énergie positive et THPE désigne les bâtiments à haute performance énergétique.	126

Figure IV - 2 : Photos du collège THPE 3 de l'extérieur et trois prises de vue différentes de la salle choisie pour réaliser les campagnes de mesures intensives.....	127
Figure IV - 3 : Plan tridimensionnel de la salle de mesure choisie avec les dix surfaces mesurées. ...	128
Figure IV - 4 : Photos montrant (a) la cellule FLEC posée sur la bordure de la fenêtre, (b) la dalle de plafond découpée et introduite dans l'éprouvette et (c) la FLEC fixée au mur avec un mat et une pince.	131
Figure IV - 5 : Comparaison de la sensibilité et de la limite de détection moyennes mesurées pour les campagnes de mesures MERMAID 1 et 2. Les barres d'erreur correspondent à 1σ calculé sur la moyenne de 5 mesures réalisées pour chaque campagne.	135
Figure IV - 6 : Représentation graphique des taux d'émission et des émissions totales par l'ensemble des surfaces des principaux COV aromatiques mesurés par PTR-MS.....	137
Figure IV - 7 : Représentation graphique des taux d'émission et des émissions totales par l'ensemble des surfaces pour les principaux aldéhydes et cétones mesurés en PTR-MS.....	138
Figure IV - 8 : Représentation graphique des taux d'émission et des émissions totales par l'ensemble des surfaces pour l'isoprène et les mono-terpènes mesurés par PTR-MS.	138
Figure IV - 9 : Représentation graphique des taux d'émission et des émissions totales du méthanol et du 1,2,4-trichlorobenzène pour l'ensemble des surfaces mesurées par PTR-MS.	139
Figure IV - 10 : Représentation en diagrammes circulaires des matériaux en fonction de leurs surfaces (a) et de leurs contributions aux émissions totales (b). La contribution des COV aux émissions totales est représentée également par type de composé (c) et par famille chimique (d). Les émissions sont comparées également aux concentrations de COV mesurées dans la salle en fin de période de non ventilation, par type de composés (e) et par famille chimique (f).....	140
Figure IV - 11 : Représentation des profils de concentrations émises par la dalle de plafond pour le méthanol et les composés mono-terpéniques sur une durée de mesure de 15 heures avec une résolution temporelle du PTR-MS de 5 secondes.	142
Figure IV - 12 : Comparaison du taux d'émissions en COV totaux mesuré dans ce travail avec les valeurs rapportés dans les travaux de Järnström et al. (2007) utilisant également la cellule FLEC. ..	143
Figure IV - 13 : Comparaison des profils de concentrations obtenus lors de la phase de désorption pour une sélection de COV à la surface des quatre matériaux ne présentant aucun phénomène d'interaction à leurs surfaces avec les profils de concentrations obtenus sur une plaque de verre..	146
Figure IV - 14 : Cartographie des surfaces de la salle de classe en fonction de leurs émissions pondérées par la surface des matériaux et de leurs capacités d'interactions représentées par K_e ...	150
Figure IV - 15 : Schéma des interactions existantes dans la salle de mesure entre les émissions de COV et les phénomènes d'interactions aux surfaces.	151

Figure IV - 16 : Profils de concentrations obtenus pour six COV appartenant aux six familles chimiques identifiées lors de la réalisation de quatre expériences de variabilité spatiale sur 4 échantillons de la dalle de plafond avec un mélange contenant les mêmes COV.....	153
Figure IV - 17 : Comparaison du coefficient de sorption K_e des composés adsorbés à la surface de la dalle de plafond, obtenus lors de la campagne MERMAID 2 pour les quatre expériences de répétabilité avec le résultat précédemment obtenu durant la campagne MERMAID 1. La barre d'erreur représente l'écart-type (1σ) obtenu à partir des résultats de la seconde campagne.	156
Figure IV - 18 : Comparaison du coefficient de sorption K_e des composés adsorbés à la surface du mur vert placo, obtenus lors de la campagne MERMAID 2 pour les trois expériences de répétabilité avec le résultat précédemment obtenu durant la campagne MERMAID 1. La barre d'erreur représente l'écart-type (1σ) obtenu à partir des résultats de la seconde campagne.	157
Figure IV - 19 : Comparaison des propriétés de sorption des composés aromatiques à la surface d'une dalle de plafond entre les essais de variabilité spatiale réalisés avec le mélange de 15 COV et un essai réalisé avec le mélange sans composés chlorés. Les barres d'erreurs représentent $\pm 1\sigma$ associé aux mesures de la variabilité spatiale réalisées durant la deuxième campagne ($n=4$) et représentées par les histogrammes en vert.	160
Figure IV - 20 : Comparaison des propriétés de sorption des composés aromatiques à la surface d'une dalle de plafond entre les essais de répétabilité réalisés avec le mélange de 15 COV et deux essais réalisés avec deux mélanges différents avec des composés chlorés. Les barres d'erreurs représentent $\pm 1\sigma$ associé aux mesures de la variabilité spatiale réalisées durant la deuxième campagne ($n=4$) et représentées par les histogrammes en vert.	161
Figure IV - 21 : Corrélation entre la masse des principaux COV désorbés de la surface de la dalle de plafond à l'équilibre (C_{se}), et la concentration de COV à l'équilibre en phase gazeuse (C_{ge}). La droite en noir représente la régression linéaire entre les différents points et les deux droites en gris représentent $\pm 1\sigma$ sur la détermination de la régression linéaire.	163
Figure V - 1 : Représentation de la décroissance de concentration de formaldéhyde pendant la phase de désorption pour deux expériences de répétabilité réalisées sans matériau (No Sink) et avec une plaque de plâtre peinte en utilisant l'analyseur ICPEES.....	173
Figure V - 2 : Profils de concentrations normalisées de formaldéhyde mesuré avec le PTR-MS pour une expérience de sorption réalisée sur un panneau de bois aggloméré.	174
Figure V - 3 : Décroissance de l'éthylbenzène dans une pièce réelle en fonction du taux de renouvellement d'air uniquement (trace grise) et en fonction des paramètres de sorption en absence et en présence du transfert de masse de l'ambiance vers la surface.	177

Figure V - 4 : Modélisation des variations de concentrations en éthylbenzène en présence et en absence des effets de sorption aux surfaces des plaques de plâtre non peintes, suite à deux épisodes de pollution extérieure entre 6 h et 8 h et entre 17 h et 20 h et désignées par deux bandes grises. 179

Figure V - 5 : Modélisation des variations de concentrations en toluène en présence et en absence des effets de sorption aux surfaces des dalles de plafond, suite à deux épisodes de pollution extérieure entre 6 h et 8 h et entre 17 h et 20 h et désignées par deux bandes grises. 179

Figure V - 6 : Modélisation des variations de concentrations en toluène en présence et en absence des effets de sorption aux surfaces des dalles de plafond, suite à une émission constante de toluène par le sol. Les périodes de ventilation sont désignées par les bandes grises. 180

Liste des tableaux

Tableau I - 1 : Impact sanitaire de quelques COV.	15
Tableau I - 2 : Mise en place de décrets relatifs à la QAI en France.....	16
Tableau I - 3: Classification des polluants organiques adoptée par l'organisation mondiale de Santé (World Health Organisation) (WHO, b).	18
Tableau I - 4 : Etudes sur la qualité de l'air intérieur réalisées aux échelles internationale et européenne. (n est le nombre d'échantillons).....	19
Tableau I - 5 : Etudes sur la qualité de l'air intérieur, réalisées à une échelle nationale aux Etats-Unis et en France. (n est le nombre d'échantillons).	19
Tableau I - 6 : Les études sur la qualité de l'air intérieur, réalisées à une échelle régionale à Hong Kong, aux Etats-Unis, au Canada et en France. n est le nombre d'échantillons.	20
Tableau I - 7 : Comparaison des concentrations médianes des COV en $\mu\text{g.m}^{-3}$ dans les logements français recensés lors de la campagne nationale de l'OQAI (OQAI, 2007) en comparaison avec les résultats de la campagnes européennes AIRMEX pour les logements et les établissements et écoles publiques.	21
Tableau I - 8 : Liste des principales sources d'émissions des COV concernés par l'étiquetage des matériaux de construction.	26
Tableau I - 9 : Conditions normalisées de la réalisation des mesures de taux d'émissions par la chambre d'essai d'émissions ou la cellule FLEC.	45
Tableau I - 10 : Estimation des paramètres k_a , k_d et K_e pour des expériences réalisées en chambre expérimentales de 50 litres de volume et analysés par le modèle linéaire de Langmuir.....	54
Tableau I - 11 : Paramètres utilisés par (Hansson, 2003) pour passer du transfert de COV en masse à un transfert équivalent en chaleur.....	58
Tableau II - 1 : Paramètres utilisés pour la simulation des concentrations en sortie de la chambre de 36L et de la FLEC.....	66
Tableau II - 2 : Caractéristiques des COV choisis pour la réalisation des essais adsorption – désorption.	78
Tableau II - 3 : Pourcentages moyens de fuite calculés en mesurant la différence entre les débits d'entrée et de sortie d'air de la cellule FLEC sur trois types de matériaux différents.	79
Tableau II - 4 : Moyennes des limites de détection déterminées pour les COV mesurés par PTR-MS pour des acquisitions de 20, 10 et 2 secondes.....	81
Tableau II - 5 : Concentration du mélange de BTEX utilisé pour les essais de faisabilité de la méthodologie développée.	82

Tableau II - 6 : Résultats de l'analyse de la phase de désorption pour la plaque de plâtre et le revêtement de sol vinyle.....	86
Tableau II - 7 : Concentrations en BTEX (en ppb et en $\mu\text{g.m}^{-3}$) utilisées lors des expériences mises en place pour tester la robustesse de la méthodologie FLEC-PTRMS.....	88
Tableau II - 8 : Récapitulatif des différents essais réalisés dans le cadre de la mise en place du couplage FLEC-PTRMS.	88
Tableau II - 9 : Paramètres de sorption k_a , k_d et K_e obtenus par ajustement de l'équation 7 sur les courbes de la phase de désorption pour l'ensemble des tests de robustesse.	89
Tableau II - 10 : Valeurs moyennes des constantes d'équilibre K_e déterminées expérimentalement .	92
Tableau II - 11 : Valeurs moyennes des paramètres k_a , k_d et K_e pour un revêtement de sol vinyle testé avec un mélange de BTEX à une résolution temporelle de 2 secondes. Nombre de réplicas = 5.	93
Tableau II - 12 : Précision déterminée pour de faibles valeurs de k_a et k_d et trois résolutions temporelles du PTR-MS. Nombre de répétition par couple de (k_a ; k_d) = 4	94
Tableau II - 13 : Comparaison des données de la littérature avec les paramètres de sorption mesurés dans ce travail.....	95
Tableau III - 1 : Conditions expérimentales pour la réalisation des expériences en CLIMPAQ et en cellule FLEC.....	103
Tableau III - 2 : Coefficients d'adsorption k_a , de désorption k_d et de sorption à l'équilibre K_e obtenus en appliquant le modèle TM-1S pour les trois expériences notées Exp.1, Exp.2 et Exp.3 et réalisées dans une chambre CLIMPAQ vide. Le C.V. correspond au Coefficient de Variation défini comme le rapport entre l'écart-type et la moyenne du paramètre mesuré.	112
Tableau III - 3 : Comparaison des paramètres de sorption déterminés pour la plaque de plâtre en utilisant la méthode de la cellule FLEC et la méthode de la chambre d'essai d'émission CLIMPAQ. .	113
Tableau III - 4 : Ensemble des paramètres et des nombres adimensionnels utilisés pour le calcul du coefficient de transfert de masse hm.	121
Tableau IV - 1 : Mesures de de la température et de l'humidité relative intérieure dans la pièce pendant les deux campagnes de mesures.....	128
Tableau IV - 2 : Liste des COV choisis pour réaliser les mesures des paramètres de sorption.	129
Tableau IV - 3 : Pourcentages de fuites calculés avec la cellule FLEC pour l'ensemble des matériaux testés en utilisant le même joint d'étanchéité. A partir de trois essais de répétabilité sur un matériau, un écart-type $\pm 1\sigma$ est associé à la valeur moyenne de la fuite.	133
Tableau IV - 4 : Comparaison des taux d'émissions obtenus dans ce travail avec les travaux de références.....	145

Tableau IV - 5 : Résultats de la mesure des paramètres d'adsorption k_a , de désorption k_d et d'équilibre K_e (k_a/k_d) obtenus lors de la campagne MERMAID 1. T(h) est la durée totale d'une expérience exécutée sur le terrain.....	148
Tableau IV - 6 : Paramètres d'adsorption k_a , de désorption k_d et d'équilibre K_e déterminés pour les principaux COV adsorbés sur la dalle de plafond, lors de 4 expériences de répétabilité réalisées sur différents échantillons.....	154
Tableau IV - 7 : Paramètres d'adsorption k_a , de désorption k_d et d'équilibre K_e déterminés pour les principaux COV adsorbés sur le mur vert, lors de 3 expériences de répétabilité réalisées sur différents échantillons.	154
Tableau IV - 8 : Comparaison des paramètres de sorption obtenus pour la dalle de plafond entre les deux campagnes de mesures intensives.	155
Tableau IV - 9 : Comparaison des paramètres de sorption obtenus pour le mur vert placo entre les deux campagnes de mesures intensives.	156
Tableau IV - 10 : Comparaison d'une partie des résultats obtenus dans cette étude pour les paramètres de sorption avec les données existantes de la littérature.....	159
Tableau IV - 11 : Valeurs moyennes des constantes d'équilibre K_e déterminées expérimentalement sur la dalle de plafond par le rapport entre k_a et k_d ou le rapport de M_e sur C_e	162
Tableau V - 1 : Caractéristiques de la pièce et de l'écoulement aux surfaces.	176

Introduction

Lorsque l'on aborde la question de la pollution de l'air, la priorité a longtemps été donnée à la pollution de l'air extérieur vu son impact sur la santé humaine mais aussi sur les écosystèmes et le changement climatique. En revanche, le sujet de la qualité de l'air intérieur qui attire l'œil des spécialistes de l'air depuis les années 80, mérite une attention particulière vu la part du temps passé dans les espaces confinés qui s'élève à environ 70 à 90 % (Farrow *et al.*, 1997; Grimaldi *et al.*, 2006; Samet *et al.*, 1988) ainsi que la richesse des atmosphères intérieures en polluants. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), 7 millions de morts sont à imputer à la pollution atmosphérique en 2012, dont 4,3 millions à la pollution de l'air intérieur (WHO, 2014). Le coût de cette pollution est estimé annuellement en France à 19 milliards d'euros selon l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES), le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) (ANSES-OQAI-CSTB, 2014).

Parmi les nombreux polluants physiques, biologiques et chimiques, les composés organiques volatils (COV) constituent la majeure partie des polluants dont l'effet sur la santé est notoire. L'abondance et la diversité des COV s'attribuent principalement aux émissions de ces polluants par les matériaux de construction, d'ameublement et de décoration mais aussi aux activités humaines et aux apports externes par le renouvellement d'air. Par ailleurs, la politique actuelle d'économie d'énergie se traduisant par une meilleure isolation des locaux, a contribué à une réduction des échanges entre l'air intérieur de l'habitat et l'air extérieur, pouvant provoquer des situations de risque de dégradation de la qualité de l'air intérieur, si la ventilation de ces espaces n'est pas optimisée et si les sources d'émission de polluants en intérieur sont importantes. La variabilité temporelle des concentrations de COV est régit également par leurs réactivités en phase gazeuse ou particulaire et par leurs interactions avec les matériaux à travers les processus de sorption aux surfaces, la diffusion au sein des matériaux et la réactivité chimique en surface en particulier pour des polluants inorganiques tels que l'ozone. De ce fait, l'impact sanitaire des COV sur les habitants, pose aux pouvoirs publics une interrogation de plus en plus pesante surtout s'il s'agit d'établissements recevant du public ERP (écoles, bâtiments administratifs, gares...etc.). Il est donc primordial de continuer et d'intensifier les recherches sur ces phénomènes pouvant affecter la qualité de l'air intérieur, dont l'approche est forcément pluridisciplinaire, de façon à mieux maîtriser l'ensemble des processus clés et de prévenir les risques associés à une exposition accrue à la pollution de l'air intérieur.

Dans l'optique d'améliorer les connaissances sur l'air intérieur et d'apporter les éléments nécessaires à l'évaluation et la gestion des risques, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a vu le jour en France en juillet 2001. Cet observatoire mis en œuvre par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), a pour but de dresser un état des lieux de l'exposition

de la population aux polluants de l'air intérieur et d'en établir les déterminants. Une première campagne nationale de mesures a été menée entre 2003 et 2005 dans 567 résidences principales représentatives des 24 millions de logements en France métropolitaine. Cette étude a mis en évidence une spécificité de l'air intérieur des logements présentant des niveaux de concentrations en COV 2 à 10 fois supérieurs à ceux mesurés en atmosphère extérieure (OQAI, 2006). Pourtant, seuls deux composés le formaldéhyde et le benzène, font l'objet d'une réglementation récente (Décret-n°2011-1727, 2011) fixant respectivement les concentrations à ne pas dépasser de $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ et de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour janvier 2015 et de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour janvier 2023. La mise en vigueur de cette norme a été repoussée jusqu'à 2018, entourée d'une ambiguïté au sujet de son application en intégralité, pour des questions principalement d'ordre budgétaire.

Actuellement, il existe un manque certain des connaissances sur les phénomènes clés régissant les variations de concentrations des COV dans les ambiances intérieures. Le besoin le plus important est sans doute, d'améliorer nos connaissances sur l'impact de la chimie en intérieur sur les concentrations des polluants. Selon Weschler (2011), il est devenu évident que les réactions de surface ont un impact plus large que les processus de réactivité en phase gazeuse. En outre, l'effet de sorption des COV à la surface des matériaux de construction, peut avoir un impact aussi important sur les concentrations en environnements intérieurs et en conséquent sur l'exposition des occupants à ces polluants. En effets, les matériaux peuvent agir comme des puits de COV pour les restituer à long terme sous l'effet des conditions environnementales. Dans ce cadre, la connaissance des paramètres d'interaction des COV avec les matériaux de construction et de décoration, constituent une problématique de recherche de première importance.

Les théories décrivant les phénomènes de sorption et de diffusion des COV, ont été bien établies et détaillées dans la littérature, concernant les matériaux de construction. Cependant, les valeurs des coefficients relatifs à ces processus, ont été estimées souvent en ne considérant qu'un unique composé en phase gazeuse en contact avec un seul matériau considéré, ou pour seules quelques combinaisons de COV et de matériaux. Les expériences ont été réalisées à l'échelle du laboratoire en chambre d'essai d'émission de grand volume et les concentrations de travail ne sont absolument pas représentatives des conditions identifiées en air intérieur. Ces estimations des paramètres de sorption, étant insuffisantes pour décrire le comportement réel de l'effet de sorption in-situ, il est intéressant d'établir une méthodologie permettant de mesurer directement ces paramètres à la surface des matériaux présents dans des environnements réels.

Ce travail de thèse est cofinancé par l'École Nationale des Mines de Douai – Département SAGE (Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement) et l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) dans le cadre du programme principal N°8 de l'ADEME « Impacts de la pollution de l'air, du bruit, métrologie ». Il est plus précisément rattaché au domaine de la qualité de

l'air intérieur (QAI) et s'inscrit dans la thématique « Développer/optimiser des outils permettant d'observer, de comprendre ou de prévoir la pollution de l'air et ses effets ». Ce travail est également intégré dans le cadre du projet MERMAID : caractérisation détaillée de l'air intérieur des Bâtiments à Basse Consommation énergétique BBC par couplage entre Mesures Expérimentales Représentatives et Modélisation Air Intérieur Détaillée. Sous la tutelle du programme PRIMEQUAL (ADEME), le projet MERMAID a pour but de mettre en évidence et comprendre les phénomènes physiques (émission, dépôt, adsorption/désorption) et chimiques (oxydation en phase gazeuse, décomposition de surface, formation de particules) responsables de la présence de polluants en air intérieur dans des bâtiments BBC non résidentiels. L'objectif de ce travail de thèse est donc de développer et de valider une méthode innovante pour caractériser in-situ les processus de sorption des COV à la surface des matériaux de construction. La méthodologie développée sera ensuite mise en œuvre sur le terrain, lors de deux campagnes de mesures intensives menées dans le cadre du projet MERMAID.

Ainsi, le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte général de ce travail en mettant l'accent sur les COV, leurs impacts sur la santé humaine et les processus physico-chimiques déterminants sur leurs concentrations en air intérieur. Les modèles de prédiction de la qualité de l'air intérieur seront également présentés, en mettant en évidence l'absence de la représentation des processus de sorption, qui peuvent avoir un impact important sur les concentrations de COV dans les environnements intérieurs. Le second chapitre vient ensuite présenter le développement de la nouvelle méthode de mesure in-situ des paramètres de sorption, basée sur le couplage d'une cellule d'essai d'émission dite FLEC à un spectromètre de masse à transfert de proton nommé PTR-MS. Les limites d'applicabilité de cette méthode seront également renseignées. La comparaison de cette méthode avec la méthode de référence existante dans les travaux de la littérature, à savoir une chambre d'essai d'émission de plusieurs litres de volume, sera établie dans le cadre du troisième chapitre. A l'issue du développement et de la comparaison avec la méthode de référence, la nouvelle méthode a été déployée lors de deux campagnes intensives de mesures terrain dans le cadre du projet MERMAID, dans un collège performant en énergie. Les résultats de ce travail de terrain réalisé pour la première fois, seront détaillés dans le quatrième chapitre. Un cinquième et dernier chapitre permettra de mettre en évidence l'impact des processus de sorption sur les variations de concentrations des COV en air intérieur à travers des exemples concrets de modélisation numérique. Des travaux supplémentaires réalisés dans cette thèse, concernant le formaldéhyde, seront également abordés avant de finir par une conclusion et les perspectives de ce travail de recherche.

Chapitre I

***Etat des connaissances sur les interactions entre les
polluants et les matériaux, concepts associés et enjeux
sur la qualité de l'air intérieur***

La qualité de l'air intérieur constitue une problématique de recherche en plein essor et son impact environnemental et sanitaire pose aux pouvoirs publics une interrogation de plus en plus pesante. A l'image de la diversité des polluants et de leurs sources en environnements intérieurs, les problématiques de recherche dans le domaine de l'air intérieur sont vastes et diversifiées.

Ce premier chapitre s'ouvre sur le contexte général de ce travail à savoir, sur un état des lieux des différentes formes de pollution des environnements intérieurs et des enjeux sanitaires associés pour se focaliser ensuite sur une des principales familles de polluants chimiques: les Composés Organiques Volatils (COV); l'approche développée ensuite dans ce manuscrit ne concernant uniquement cette famille de polluants.

Ainsi, cela conduira plus spécifiquement vers la description des processus déterminants des concentrations en COV. De prime abord, on peut en citer trois principaux que sont les apports externes, les apports internes et les phénomènes de réactivité chimique homogène et hétérogène. Néanmoins, les surfaces présentes au sein des bâtiments ayant de larges superficies sont le lieu d'échanges ou d'interactions avec les COV présents dans l'air ambiant. Impactant les variations de concentrations à court et à long termes, ces interactions se définissent donc également comme un déterminant de la qualité de l'air.

Les processus régissant l'apport des COV par les matériaux et les échanges qui ont lieu avec eux peuvent être décrits et modélisés de façon globale ou élémentaire. Pour ce chapitre, le choix a été de poursuivre par une présentation des processus élémentaires à savoir le transport des COV entre l'ambiance et les surfaces, les phénomènes de sorption aux surfaces et les processus de diffusion au sein des matériaux. Puis, dans un deuxième temps, les méthodologies proposées dans la littérature pour caractériser expérimentalement le processus global d'émission et sa modélisation faisant toutefois appel dans certaines approches aux processus élémentaires cités ci-dessus sont décrites. Dans un troisième temps, seront abordées les méthodologies expérimentales de mesure des paramètres élémentaires de sorption et de diffusion et les modèles associés.

Enfin, cela conduira vers les leviers scientifiques actuels qui ont permis l'émergence des objectifs de ce travail de thèse.

1. Contexte général

La qualité de l'air intérieur s'inscrit dans un périmètre limité, à savoir un espace entouré par un environnement extérieur. Néanmoins, l'état des lieux de la pollution des environnements intérieurs n'est pas moins complexe que celui de l'air extérieur tant les sources de pollution sont multiples, les polluants sont variés et les niveaux de concentration présentent une variété spatio-temporelle importante. Il est d'ailleurs primordial de prendre en considération les risques sanitaires liés à la qualité de l'air intérieur, vu que 90% du temps d'un citoyen est passé dans des espaces confinés qui

peuvent présenter des niveaux de concentrations en COV 2 à 10 fois supérieures à ceux mesurés en environnements extérieurs (OQAI, 2006).

1.1. Qualité de l'air intérieur : multitude de sources et diversité de polluants

L'hétérogénéité des environnements intérieurs et la présence d'une grande superficie de matériaux, par rapport à un volume intérieur limité, se traduit par une hétérogénéité au niveau des types de polluants qui y sont présents (Squinazi, 2002). Les agents polluants, peuvent être répartis en trois groupes de polluants selon leur origine physique, biologique ou chimique.

1.1.1. Les polluants physiques

Les polluants physiques regroupent les *polluants radioactifs* et les polluants présents sous forme de *fibres* et de *particules fines ou ultrafines*. Le radon est un gaz radioactif naturel, inodore, incolore, issu de la désintégration de l'uranium et du radium présents dans la croûte terrestre, en particulier dans les roches granitiques et volcaniques. Le radon, issu du sol, diffuse dans l'air et s'accumule dans certaines parties des bâtiments par effet de confinement. Il pénètre dans les bâtiments par les failles d'étanchéité (fissuration de la surface en contact avec le sol adjacent, sols en terre battue, matériaux poreux,...), mais les concentrations diminuent rapidement avec les étages (Nazaroff *et al.*, 1988). Les *fibres* constituent un deuxième groupe de polluants physiques et peuvent être présents sous forme de fibres minérales artificielles (FMA) constituant des laines isolantes (laine de verre, de roche...) utilisées pour l'isolation thermique et acoustique ou sous forme des fibres d'amiante. Désormais interdite en France pour la plupart des usages de consommation courante et pour les constructions neuves, des quantités importantes d'amiante ont été mises en œuvre dans les bâtiments au cours de ces dernières décennies. Enfin, les particules d'origine intérieure ou extérieure (Wallace, 1996) qui restent longtemps en suspension dans l'air compte tenu de leur petite taille peuvent contenir différents types de contaminants (fumée de tabac, fibres, spores de moisissures, biocontaminants, allergènes, produits de combustion...) ayant chacun une action potentielle spécifique sur la santé (Long *et al.*, 2001).

1.1.2. Les polluants biologiques

Les polluants biologiques sont des organismes vivants qui peuvent avoir un impact sur la qualité de l'air intérieur (Miller, 1992). Invisibles à l'œil nu (inférieur au mm), *les acariens* sont présents dans la poussière des literies, des canapés et fauteuils en tissus, des tissus d'ameublement, des tapis et des moquettes. Les moisissures, champignons microscopiques libèrent dans l'air des spores en grande quantité et/ou des substances odorantes (odeur de moisi) voire toxiques (mycotoxines, COV). Les *allergènes d'animaux domestiques* sont quant à eux des substances capables de déclencher une réaction allergique lorsqu'ils sont en contact avec notre système immunitaire. La salive, la peau, les

glandes anales des animaux domestiques (chat, chien...etc.) sont des réservoirs d'allergènes. Il est à noter que le risque d'allergie persiste pendant plusieurs années après le départ de l'animal car les particules allergisantes (Reboux *et al.*, 2010) sont toujours présentes dans la moquette, sur les canapés, dans les rideaux. Les *légielles* sont des bactéries présentes dans l'environnement naturel (eau et sol) où elles sont généralement inoffensives pour l'homme. En revanche, dans les bâtiments ou les installations industrielles, elles peuvent se trouver dans des conditions favorables à leur prolifération. Lorsqu'elles se retrouvent en suspension dans l'air associées à des gouttelettes d'eau, elles peuvent être ainsi à l'origine de maladies de l'appareil respiratoire.

1.1.3. Les polluants chimiques

Cette troisième classe de polluants rassemble les polluants inorganiques et les polluants organiques gazeux. Les principaux polluants chimiques inorganiques présents en air intérieur sont, *le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote, l'ozone et le plomb.*

Le monoxyde de carbone CO est un gaz très toxique, mortel, incolore, inodore qui se forme lors de la combustion incomplète de matières carbonées (charbon, pétrole, essence, fioul, gaz, bois). C'est la première cause domestique de mortalité accidentelle par intoxication en France. Entre le 1^{er} septembre 2013 et le 31 mars 2014, 1028 épisodes d'intoxication domestique au CO survenus par accident et impliquant 3050 personnes, ont été signalés au système de surveillance de l'Institut de veille sanitaire (InVS).

Les oxydes d'azote regroupent NO et NO₂. NO est produit par l'oxydation de l'azote atmosphérique lors d'une combustion à haute température et peut provenir d'appareils de chauffage ou de cuisson fonctionnant au gaz, au bois, ou à l'essence, ou encore de la fumée de tabac. Le NO₂ provient principalement de la titration de NO par l'ozone et par les radicaux peroxy, et dans une moindre mesure par le dioxygène de l'air. NO présent dans l'air inspiré peut se dissoudre dans le sang où il limite l'oxygénation des organes (INRS, 2006). NO₂ pénètre dans les voies respiratoires profondes où il fragilise la muqueuse pulmonaire face aux agressions infectieuses (INRS, 2006).

L'ozone est quant à lui un agent oxydant très réactif qui provoque une hyper sensibilité bronchique chez les personnes sensibles et une inflammation des tissus respiratoires. Dans un environnement intérieur, la concentration d'ozone dépend essentiellement de la concentration extérieure et du taux de renouvellement de l'air de la pièce, mais aussi de processus physiques de dépôt à la surface des matériaux et des teneurs en COV gazeux insaturés qui consomment l'ozone par réaction chimique (Weschler, 2000). Les concentrations d'ozone en air intérieur sont généralement inférieures à celles mesurées à l'extérieur. Pour donner un ordre de grandeur,

Blondeau *et al.* (2005) ont déterminé un rapport de concentrations en intérieur par rapport à celle en extérieur pouvant atteindre 0,45 selon les conditions et le type de bâtiment.

Enfin, le dioxyde de carbone (CO₂), produit essentiellement par la respiration humaine et les processus de combustion, ne présente pas de risque de toxicité pour les adultes aux concentrations ambiantes. Par contre, il a déjà été observé des symptômes respiratoires plus importants chez les jeunes enfants exposés à des niveaux élevés (Branco *et al.*, 2015), et il a été démontré que le CO₂ joue un rôle sur le confort des occupants et sur leur capacité d'attention. Néanmoins, le CO₂ est considéré comme un bon indicateur de confinement du bâtiment (Chatzidiakou *et al.*, 2015).

Le plomb et ses dérivés (sels de plomb, céruse...etc.) ont été largement utilisés depuis des siècles dans le monde pour l'adduction d'eau, les peintures, les carburants...etc. Les bâtiments construits avant 1948 et plus particulièrement avant 1915, comportent souvent des peintures au plomb dont la dégradation conduit à des intoxications graves chez les enfants (saturnisme).

Quant aux polluants gazeux organiques, ils regroupent les composés organiques volatils (COV) et semi-volatils (COSV). *Les composés organiques volatils* sont des composés qui s'évaporent plus ou moins rapidement à température ambiante. Les COV sont largement utilisés dans la fabrication de nombreux produits, matériaux d'aménagement et de décoration et sont également émis par le tabagisme et par les activités d'entretien et de bricolage (Steinemann, 2015). Ils sont souvent plus nombreux et plus concentrés à l'intérieur qu'à l'extérieur (Sarigiannis *et al.*, 2011) compte tenu de la multiplicité des sources intérieures. Notre étude se focalisant sur ce type d'espèce, un paragraphe plus complet leur est consacré ci-après. *Les composés organiques semi-volatils (COSV)* regroupent des composés plus lourds, non volatils à température ambiante, mais volatils en contact d'une source chaude, comme un radiateur dans l'environnement intérieur. Dans ce cas, ces composés se volatilisent au contact de cette source de chaleur et se condensent à nouveau avec les particules de l'air ambiant et peuvent également se déposer aux surfaces. Les voies d'exposition humaine à ses polluants ne se limitent donc pas à l'inhalation mais peuvent s'étendre à l'ingestion, et au transfert par voie cutanée (Zhang *et al.*, 2014). Les principaux COSV comprennent la plupart des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), les PCB (PolyChloroBiphényles), la plupart des pesticides et des phtalates (Cicolella, 2008).

1.2. Exposition à la pollution : impacts sanitaires et politiques de surveillance

La pollution de l'air intérieur a été identifiée comme l'un des principaux risques environnementaux pour la santé des occupants des immeubles (US-EPA). Le risque élevé et lié à l'exposition à la pollution de l'air intérieur n'est que le reflet des concentrations élevées des contaminants dans ces environnements, du grand nombre de personnes qui y sont exposés et de leur sensibilité, ainsi que le temps passé à l'intérieur des bâtiments.

1.2.1. Les impacts sanitaires

De façon générale, on distingue les effets liés à de courtes expositions à des concentrations élevées de polluants, de ceux liés à des expositions de longues durées mais à de faibles doses. Les premiers effets rassemblent notamment des symptômes d'irritation de la peau, des muqueuses ou du tractus respiratoire, des nausées ou des céphalées, pouvant même aller jusqu'à la mort dans certains cas d'intoxication au monoxyde de carbone (CO). Les seconds regroupent des pathologies respiratoires, neurologiques ou cardio-vasculaires par exemple, et peuvent aller jusqu'au développement de certains cancers (Andersson *et al.*, 1997).

Parmi les pathologies couramment rencontrées, pour lesquelles est incriminée l'exposition à un « cocktail » de polluants, on distingue l'asthme, le syndrome des bâtiments malsains et le syndrome d'hypersensibilité chimique multiple. On observe une dangerosité plus importante dans le cas de l'asthme par exemple lorsque l'on se retrouve confronté aux phénomènes de synergie propres aux mélanges de COV rencontrés en air intérieur (Billionnet *et al.*, 2011). L'asthme est une inflammation chronique qui se présente sous la forme d'une réaction disproportionnée de la muqueuse bronchique par rapport à l'environnement, ce qui se traduit par de la toux, un essoufflement et de l'asthénie. Le Syndrome d'Hypersensibilité Chimique Multiple (SHCM) a été décrit dès les années 1950 et se caractérise par un grand nombre de symptômes chroniques déclenchés par une exposition à diverses substances chimiques (Barnig *et al.*, 2007). Les symptômes sont d'ordre respiratoire, ophtalmologique, neurologique et dermatologique. Le mécanisme physiopathologique n'est pas encore connu, bien que plusieurs hypothèses d'ordre immunologique, toxicologique, psychologique et sociologique soient avancées. En outre, le concept du Syndrome des Bâtiments Malsains (SBM) ou le Sick Building Syndrome (SBS) est apparu au début des années 1980 suite à l'observation de symptômes non spécifiques en lien avec l'occupation temporaire des bureaux sans que des causes précises puissent être identifiées. La définition proposée pour ce syndrome est la présence d'un ensemble de symptômes respiratoires, oculaires, cutanés et sensoriels apparaissant chez les sujets travaillant en atmosphère climatisée plusieurs heures par jour, mais sans avoir des critères vraiment objectifs (WHO, a). En d'autres termes, on parle de symptômes ou de maladies liées aux bâtiments et dont les signes cliniques se traduisent par des rhinites, la sécheresse et les larmoiements des yeux, les rougeurs, les démangeaisons cutanées, les impressions de mauvaise odeur, les céphalées, l'asthénie... auxquels s'ajoute une sensation d'inconfort. De nombreuses raisons au SBS peuvent ainsi être mises en cause tels que la présence des COV (dont le formaldéhyde), la présence des microorganismes mais aussi les paramètres de confort tels que des variations de température, un air trop sec, l'éclairage et le bruit (EPA, 1991).

Par ailleurs, la toxicité spécifique de certains polluants est également reconnue, sont présentés ici les effets des polluants reconnus par le Centre Internationale de Recherche sur le Cancer (CIRC).

Le radon d'origine naturelle est la deuxième cause d'irradiation après les expositions médicales et il est reconnu par le CIRC comme cancérigène pulmonaire certain. Les fibres d'amiante sont suffisamment fines pour pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire par inhalation et peuvent provoquer ainsi un mésothéliome (cancer de la plèvre) ou un cancer du poumon par inhalation de fibres. Parmi les différents COV, le formaldéhyde et le benzène ont été classés par le CIRC sur le cancer dans le groupe 1 des substances cancérigènes pour l'homme (Cogliano VJ, 2005). Le benzène, une fois inhalé, est rapidement absorbé et facilement accumulé dans les tissus adipeux et métabolisé dans le foie. Une exposition aiguë au benzène entraîne une dépression du système nerveux central et respiratoire. Une exposition chronique non cancérigène a des répercussions sur la moelle osseuse. Quant aux effets cancérigènes et génotoxiques, une relation entre exposition au benzène et survenue de leucémies a clairement été mise en évidence (Afsset, 2008; INERIS, 2006). Le formaldéhyde quant à lui, est classé depuis 2004 par le CIRC comme « substance cancérigène avérée pour l'homme » (groupe 1). Les indications de cancérigénicité chez l'homme ont été considérées comme suffisantes pour le cancer du nasopharynx, fortes mais non suffisantes pour les leucémies, et limitées pour les cancers naso-sinusiens (INVS, 2007).

En France, l'OQAI a classé les polluants de l'air intérieur des logements en fonction de leur toxicité, des concentrations mesurées et de leur fréquence d'apparition. Un indice de hiérarchisation (IH) a été calculé à partir de 3 critères : le potentiel de risque aigu (IA noté sur 5), le potentiel de risque chronique (IC noté sur 10) et la fréquence d'apparition au sein des bâtiments (IF noté sur 5). Cette hiérarchisation a permis d'établir une liste de 15 composés classés « hautement prioritaires » ($IH \geq 15$) une liste de 44 composés classés « très prioritaires » ($10 \leq IH < 15$). Le Tableau I - 1 récapitule l'impact sanitaire pour les principaux COV, classés par l'OQAI et retrouvés fréquemment en air intérieur (OQAI).

Tableau I - 1 : Impact sanitaire de quelques COV.

COV	Classification CIRC	Classification EPA	Risques (INRS, 2015; Regulation-EC-No1272, 2008)	IH (OQAI)
Formaldéhyde	1	B	Cancérogène, toxicité aigüe, corrosion cutanée, sensibilité cutanée	19/20
Benzène	1	A	Mutagène, cancérogène, toxique, effets sur la reproduction	18/20
Acroléine	3	Non classé par manque d'études sur le sujet	Irritant respiratoire, cutanée et oculaire, intoxication aigüe	17/20
1,4-Dichlorobenzène	2B	Non étudié	Irritant respiratoire, cutanée et oculaire	16/20
Acétaldéhyde	2B	B	Irritant oculaire et cutané	16/20
Chloroforme	2B	B	Irritant cutané, toxique par inhalation et ingestion	15/20
Tétrachloroéthylène	2A	Non classé, probablement cancérogène	Cancérogène, mutagène, irritant pour les yeux et la peau	14/20
Styrène	2B	Non étudié	Nocif par inhalation, irritant oculaire sévère et irritant cutané	12/20
Toluène	3	Non classé par manque d'études sur le sujet	Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires, irritant cutané, vertiges, somnolence, susceptible de nuire au fœtus	12/20
Chlorométhane		D	Nocif par inhalation, toxicité aigüe	10/20
2-Butoxyéthanol	3	Non classé, faibles chances d'être cancérogène	Nocif par inhalation et par ingestion irritant oculaire sévère et irritant cutané	< 10/20
Acétone		Non classé par manque d'études sur le sujet	Toxicité aigüe et chronique	< 10/20
Xylènes	3	Non classé par manque d'études sur le sujet	Nocif, irritant cutané	< 10/20
1,2,4-Triméthylbenzène		Absent de la base de données	Irritant pour les yeux et la peau, toxique par inhalation	< 10/20
Éthylbenzène	2B	D	Irritant cutané et muqueux, dépression du système nerveux	< 10/20
Hexaldéhyde	2B	Non étudié	Irritant oculaire et cutané	< 10/20

Classification CIRC

1 : cancérogène

2A : probablement cancérogène

2B : potentiellement cancérogène

3 : non classé

Classification EPA

A : cancérogène

B : probablement cancérogène

D : non classé

IH : indice d'hierarchisation établi par l'observatoire de la qualité de l'air intérieur

1.2.2. Les politiques de surveillance

Les actions françaises menées dans le cadre d'une réduction des concentrations de COV dans les environnements intérieurs sont nombreuses comme le décrit le Tableau I - 2.

Tableau I - 2 : Mise en place de décrets relatifs à la QAI en France

	Date	Contenu concernant l'air intérieur
PNSE 1	2004 - 2008	Action 14 : Améliorer les connaissances sur les déterminants de la QAI et renforcer la réglementation
		Action 15 : Mettre en place un étiquetage des émissions en COV des matériaux de construction
Loi Grenelle 1	2009	Souligne la nécessité d'améliorer la QAI, notamment dans les établissements recevant un public vulnérable
PNSE 2	2009 - 2013	Mesure 2 : Mise en place d'un étiquetage sanitaire des matériaux de construction et de décoration
		Mesure 9 : Réduire l'exposition de la population aux substances préoccupantes en air intérieur et les bâtiments accueillant les enfants
		Mesure 10 : Mise en place de conseillers habitat santé
Loi Grenelle 2	2010	Interdiction d'employer le trichloroéthylène, le benzène, le phtalate de bis (2-éthylhexyle) et le phtalate de dibutyle dans les matériaux de construction et les produits de décoration
		Mise en place d'une surveillance obligatoire de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public (écoles, crèches, gares, etc.) (Décrets n°2011-1727, 2011-1728 et 2012-14)
PNSE 3	2015 - 2019	Mise en place d'un étiquetage obligatoire des émissions polluantes des produits de construction et de décoration (Décret n° 2011-321)
		Etablir une feuille de route gouvernementale pour réduire l'impact des altérations de notre environnement sur notre santé
		Poursuivre et amplifier les actions conduites par les deux précédents PNSE dans le domaine de la santé environnementale

Ces actions ont débuté avec le Plan National Santé Environnement 1 (PNSE 1, 2004 - 2008). Dans le cadre de ce plan, la campagne logement de l'Observatoire de la qualité de l'Air Intérieur (OOAI, 2006) et la campagne écoles et crèches (Michelot N. *et al.*, 2012) ont permis de dresser un état des lieux de la pollution de l'air intérieur. Le PNSE 2 (2009 - 2013) reprend un des objectifs principaux du PNSE 1 et vise à mettre en place un étiquetage des matériaux de construction et de décoration, et ajoute comme objectifs supplémentaires une réduction de l'exposition de la population aux substances préoccupantes en air intérieur et la mise en place de conseillers habitat santé. Dans ce cadre, le Décret-n°2011-321 (2011) impose un étiquetage des matériaux de construction afin de réduire, à terme, l'impact de l'ameublement sur la QAI. La réduction de l'exposition aux substances préoccupantes a été votée dans la loi Grenelle 2, en interdisant l'utilisation du trichloroéthylène, du benzène, du phtalate de bis (2-éthylhexyle) et du phtalate de dibutyle dans les matériaux de construction et les produits de décoration, et en imposant une surveillance de la qualité de l'air dans les ERP (Etablissements Recevant du Public). Cette surveillance a été précisée *via* décrets imposant des valeurs limites pour les concentrations de formaldéhyde et benzène et pour les paramètres de confort (exprimés par la concentration de CO₂) et mentionnant les modalités de cette surveillance

(Décret-n°2011-1727, 2011; Décret-n°2011-1728, 2011; Décret-n°2012-14, 2012). L'application des décrets était prévue initialement à partir de janvier 2015 mais pour des raisons budgétaires l'application a été repoussée à 2018. Finalement, le PNSE 3, suite de 10 ans d'actions destinées à la prévention des risques pour la santé liés à l'environnement, devra permettre de consolider les progrès déjà accomplis mais aussi de proposer une nouvelle approche de la santé environnementale, à la fois plus forte, plus positive et plus ancrée sur les territoires.

Vu ce qui a été exposé ci-avant, et puisque notre travail est intégralement dédié à l'étude des COV, composés d'intérêt, la partie suivante définie plus en détail cette famille de polluants, leur classification, leur niveaux de concentrations retrouvées en intérieur ainsi que les méthodologies de mesure associées.

1.3. Les composés organiques volatils : polluants cibles

Les Composés Organiques Volatils regroupent une multitude de substances qui peuvent être d'origine biogénique (origine naturelle) ou anthropique (origine humaine). Ils sont toujours constitués de l'élément carbone et d'autres éléments tels que l'hydrogène, les halogènes, l'oxygène, le soufre...etc. Cette partie vise donc à définir précisément cette famille de polluants et leur classification avant de mettre l'accent sur leur niveau de concentration en air intérieur ainsi que les méthodes analytiques utilisées pour mesurer leur concentration dans l'air.

1.3.1. Définition

Il existe une certaine ambiguïté dans la définition des COV : certaines définitions sont basées sur leur constitution chimique alors que d'autres tiennent compte de leur réactivité photochimique.

En Europe, l'article 2 de la directive 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1999 (DirectiveCE, 2002) définit les COV comme suit : « *tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. [...]* » (paragraphe 17) et précise que le terme composé organique désigne « *tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques* » (paragraphe 16). Le méthane (CH₄) qui est un COV particulier, naturellement présent dans l'air, est distingué des autres COV pour lequel la notation COVNM (Composés Organiques Volatils Non Méthaniques) est employée (CIRC).

Une définition plus restrictive des COV existe si la réglementation traite spécifiquement de la pollution photochimique. La directive du Parlement européen et du Conseil relative à l'ozone dans l'air ambiant (Directive-n°2002/3/CE, 2002) définit ainsi les COV : « *tous les composés organiques*

provenant de sources anthropiques et biogéniques autres que le méthane, capables de produire des oxydants photochimiques par réaction avec des oxydes d'azote sous l'effet du rayonnement solaire ». D'autres législations définissent une liste comprenant outre le méthane, d'autres composés comme l'éthane ou des composés chlorés et fluorés présentés comme ne contribuant pas à la pollution photochimique (LCPE, 1999). En outre, le formaldéhyde est parfois considéré en dehors de la famille des COV. Cette distinction repose sur le fait que les méthodes analytiques pour évaluer ses concentrations dans l'air sont différentes en raison de sa grande affinité avec l'eau (Seyfioglu *et al.*, 2006) et de sa constante de Henry très élevée ($H=5020\pm 1170 \text{ Matm}^{-1}$) selon Allou *et al.* (2011)).

1.3.2. Classification

Selon la classification de l'Organisation Mondiale de Santé (World Health Organisation) (WHO, b), les composés organiques volatils sont regroupés en trois catégories selon leur point d'ébullition. On distingue selon le Tableau I - 3 :

- Les *Composés Organiques Très Volatils (COTV)* ayant une température d'ébullition située entre 0°C et 50°C à 100°C ;
- Les *Composés Organiques Volatils (COV)* ayant une température d'ébullition située entre 50°C à 100°C et 240°C à 260°C et ;
- Les *Composés Organiques Semi-Volatils (COSV)* ayant une température d'ébullition située entre 240°C à 260°C et 360°C à 400°C.

Tableau I - 3: Classification des polluants organiques adoptée par l'organisation mondiale de Santé (World Health Organisation) (WHO, b).

Description	Abréviation	Point d'ébullition (°C)	Exemples de composés
Composés organiques très volatils (gaz)	COTV	<0 à 50-100	Propane, butane, chlorure de méthyle
Composés organiques volatils	COV	50-100 à 240-260	Formaldéhyde, d-limonène, toluène, acétone, éthanol, 2-propanol, hexanal
Composés organiques semi-volatils	COSV	240-260 à 380-400	Pesticides (DDT, Chlorodane, plastifiants (phtalates), retardateurs de flamme (PCBs, PBB))

Par ailleurs, les COV peuvent être classés en plusieurs familles chimiques (A.Viala *et al.*; Cicolella, 2008; Klaasen, 1995; Lauwerys, 1990) comme les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures alicycliques, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures substitués. Ces derniers regroupent les halogénés, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les éthers, les esters, les acides et les amides, amines et nitriles. Les détails de cette classification sont donnés en Annexe I.

1.3.3. Niveaux de concentrations en air intérieur

Plusieurs études sur la qualité de l'air intérieur ont été réalisées à différentes échelles et dans plusieurs types d'environnement (logement, écoles, crèches, bureaux, centre commercial,

restaurants...etc.) afin de mesurer les niveaux de concentrations des COV en air intérieur ainsi que les niveaux de concentrations d'autres polluants présents en air intérieur tels que le CO, les particules, le radon...etc. Ces études sont listées de manière non exhaustive dans trois tableaux récapitulatifs selon l'échelle de réalisation de l'étude. Les études réalisées aux échelles internationale et européenne sont présentés dans le Tableau I - 4. Les études réalisées à une échelle nationale sont présentées quant à elles dans le Tableau I - 5 et ceux réalisées à une échelle régionale sont citées dans le Tableau I - 6.

Tableau I - 4 : Etudes sur la qualité de l'air intérieur réalisées aux échelles internationale et européenne. (n est le nombre d'échantillons).

Étude	n	Échelle	Environnement	Paramètres mesurés	Références
Etude comparative	64	Internationale (Japon et Suède)	Logements	Formaldéhyde, NO ₂ et 6 COV chlorés	Sakai <i>et al.</i> (2004)
Expolis	500	Européenne (6 pays)	Exposition personnelle (logements, lieu de travail, extérieur, etc.)	33 COV, CO et PM _{2,5}	Jantunen <i>et al.</i> (1998)
AIRMEX (2003 - 2008)	182	Européenne (9 pays)	Bâtiments recevant du public (écoles, crèches) et logements	9 COV, CO et NO ₂	Geiss <i>et al.</i> (2011)

Tableau I - 5 : Etudes sur la qualité de l'air intérieur, réalisées à une échelle nationale aux Etats-Unis et en France. (n est le nombre d'échantillons).

Étude	n	Échelle	Environnement	Paramètres mesurés	Références
Building Assessment Survey and Evaluation (BASE) (1994 - 1998)	100	États-Unis	Immeubles de bureaux	25 COV, PM _{2,5} , PM ₁₀ , radon, bioaérosols, CO, CO ₂	Apte <i>et al.</i> (2000)
Relationship Between Indoor, Outdoor and Personal Air (RIOPA) (2001 - 2008)	300	États-Unis	Logements	26 COV, PM _{2,5}	Meng <i>et al.</i> (2009)
VESTA (1998 - 2000)	110	France	Logements	Formaldéhyde, acétaldéhyde, PM _{2,5} , oxydes d'azote, acariens	Mosqueron <i>et al.</i> (2001)
Sentinelles de l'air (APPA 2001 - 2002)	120	France	Logements	Oxydes d'azote, BTEX, CO	Schadkowski <i>et al.</i> (2003)
Campagne nationale dans les logements (2003 - 2005)	567	France	Logements	20 COV, CO et CO ₂ , PM _{2,5} , PM ₁₀ , allergènes, radioactivité	OQAI (2006)
Campagne nationale dans les écoles et crèches(2009 – 2011)	310	France	Écoles et crèches	Benzène, Formaldéhyde, confinement des salles	Michelot N. <i>et al.</i> (2012)
Campagne nationale dans les bureaux (2011 - 2015)	500	France	Bureaux	20 COV, PM _{2,5} , PM ₁₀ , fibres minérales, amiante, endotoxines, allergènes, radioactivité	OQAI (2015)
Campagne nationale dans les écoles (2011 - 2015)	300	France	Écoles et crèches	Plusieurs COV, CO ₂ , PM _{2,5} , PM ₁₀ , allergènes, radioactivité	OQAI (2015)

Tableau I - 6 : Les études sur la qualité de l'air intérieur, réalisées à une échelle régionale à Hong Kong, aux Etats-Unis, au Canada et en France. n est le nombre d'échantillons.

Étude	n	Échelle	Environnement	Paramètres mesurés	Références
Campagne de mesure	9	Hong Kong	Centres commerciaux	CO ₂ , CO, COVT, formaldéhyde, PM ₁₀ , bactéries	Li <i>et al.</i> (2001)
Boston Exposure Assessment in Microenvironnements - BEAM (2003 - 2004)	160	Boston (États-Unis)	Magasins, restaurants	16 COV	(Loh <i>et al.</i> , 2006)
Etude dans des bâtiments résidentiels	59	Prince Edward Island (Canada)	Logements	Formaldéhyde, acétaldéhyde et acroléine	Gilbert <i>et al.</i> (2005)
Etude de l'exposition au Benzène de l'Enfant - EXBE (1999 - 2003)	20	Rouen (France)	Logements et crèches	Benzène	Mosqueron <i>et al.</i> (2001)
Habit'Air (2003 - 2006)	60	Nord-Pas-de-Calais (France)	Logements	38 polluants dont COV, pesticides, CO et CO ₂ , PM _{2,5} et PM ₁₀ , fibres minérales, allergènes	OQAI (2006)
BIOCOV (2004 - 2005)	74	Lille (France)	Logements	BTEX, COVT	

Vu la diversité des conditions de la réalisation des différentes études citées et l'hétérogénéité des environnements concernés, seul un positionnement de la première campagne nationale logement réalisée en France entre 2003 et 2005 sur 567 résidences (OQAI, 2007) dans le contexte européen à travers une comparaison avec l'étude AIRMEX (Geiss *et al.*, 2011) réalisée sur 11 villes européennes entre 2003 et 2009 dans différents types de bâtiments, est présentée dans le Tableau I - 7.

À l'échelle de la France, la fréquence d'occurrence des composés (aldéhydes et hydrocarbures) mesurés lors de la campagne logements varie entre 2,3 et 100 % avec des concentrations médianes comprises entre 1,0 µg.m⁻³ et 19,5 µg.m⁻³ (hors éthers de glycol). Les aldéhydes et les hydrocarbures aromatiques sont les composés les plus fréquemment identifiés et aux plus fortes concentrations dans ces logements avec une omniprésence du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde, du toluène et du m/p-xylène. Les éthers de glycols sont relativement peu fréquents. Au moins 50% des logements présentent des concentrations inférieures aux limites de détection pour le 2-butoxy-éthylacétate et le 1-méthoxy-2-propylacétate. En comparaison avec la campagne AIRMEX réalisée sur différents pays, une bonne cohérence est observée pour les concentrations mesurées et les plus fortes concentrations sont dans les deux études celles du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. La campagne AIRMEX ne démontre pas de différences significatives entre les concentrations mesurées dans les logements et les écoles.

Tableau I - 7 : Comparaison des concentrations médianes des COV en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans les logements français recensés lors de la campagne nationale de l'OQAI (OQAI, 2007) en comparaison avec les résultats de la campagne européenne AIRMEX pour les logements et les établissements et écoles publiques.

Familles chimique	COV	France Campagne nationale logement		Europe AIRMEX		
		Logements (n=567)		Logements (n=103)	Etablissements et écoles publiques (n=182)	
		Médianes ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [10 ^{ème} - 90 ^{ème} percentile]		Médianes ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [5 ^{ème} - 95 ^{ème} percentile]		I/E
	Formaldéhyde	19,5 [9,3 – 39,9]	10,3	19,7 [7,9 – 44,2]	14,1 [4,5 – 31,5]	5,9
	Acétaldéhyde	11,6 [5,3 – 24,3]	8,2	11,2 [4,9 – 24,8]	7,2 [2,5 – 18,8]	4,0
	Acroléine	1,1 [0,5 – 2,5]	3,6			
	Hexaldéhyde	13,6 [5,9 – 35,6]	27,2			
Hydrocarbures	Benzène	2,1 [<LD – 5,7]	1,9	1,9 [0,7 – 4,9]	2,6 [0,8 – 11,9]	1,2
	Toluène	12,2 [4,5 – 46,9]	3,5	6,5 [2,5 – 28,4]	7,1 [1,7 – 47,6]	1,5
	Ethylbenzène	2,3 [1,0 – 7,5]	2,3	1,1 [0,4 – 3,8]	1,3 [0,5 – 7,4]	1,2
	m/p-xylène	5,6 [2,3 – 22,0]	2,3	2,8 [0,9 – 9,3]	2,9 [1,1 – 21,5]	1,2
	o-xylène	2,3 [1,0 – 8,1]	2,1	1,2 [0,5 – 3,7]	1,2 [0,6 – 7,1]	1,3
	Styrène	1,0 [0,5 – 2,0]	2,5	0 [0 – 1,0]	0 [0 – 2,4]	
	1,2,4-triméthylbenzène	4,1 [1,7 – 13,7]	2,9	1,1 [0,3 – 6,6]	1,2 [0,3 – 13,6]	1,3
	n-décane	5,3 [1,9 – 29,1]	2,8	15,6 [9,8 – 30,5]	13,1 [8,8 – 22,4]	1,4
	n-undécane	6,2 [2,2 – 33,6]	3,4			
	Trichloroéthylène	1,0 [<LD – 3,3]	1,0			
	Tétrachloroéthylène	1,4 [<LD – 5,2]	1,2			
1,4-dichlorobenzène	4,2 [1,0 – 68,5]	2,3				
Ethers de glycol	2-butoxyéthanol	1,6 [<LD – 5,5]	4,0	0 [0 – 0,7]	0,25 [0 – 8,3]	
	2-butoxy-éthylacétate	<LD [<LD – <LD]	1,0			
	1-méthoxy-2-propanol	1,9 [<LD – 10,8]	3,8			
	1-méthoxy-2-propylacétate	<LD [<LD – <LD]	1,0			

I/E : ratio de la concentration intérieure et de la concentration extérieure

Par ailleurs, le ratio de la concentration intérieure d'un COV par rapport à sa concentration extérieure, noté I/E, est un bon indicateur de la présence de sources d'émission dans les environnements intérieurs. Les logements français et européens présentent des teneurs en COV plus élevées à l'intérieur qu'à l'extérieur ($I/E > 1$) notamment pour le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'hexaldéhyde pour lesquels des ratios alors bien supérieurs à 1 et variant entre 4,0 et 27,2 sont enregistrés en raison de la présence de sources à l'intérieur des bâtiments. Néanmoins, on observe que les ratio I/E déterminés pour les logements français sont deux fois supérieurs à ceux déterminés durant la campagne AIRMEX. Une explication probable à cette observation serait la différence de niveau de pollution extérieure, moyennement plus faible dans la campagne des logements français puisque la campagne AIRMEX s'est particulièrement intéressée aux environnements urbains.

1.3.4. Méthodologies de mesure des concentrations de COV en air intérieur

Nombreuses sont les méthodes d'analyses et d'échantillonnage permettant l'identification et la quantification des COV en air intérieur. Les méthodes analytiques se divisent grossièrement en deux types de méthodes : on-line ou off-line selon que les analyses sont faites en temps réel ou non. L'ensemble de ces méthodes offrent un large panel d'instrumentation permettant la mesure de différents COV à différentes résolution temporelle et limite de détection selon le type d'application envisagée comme l'illustre la Figure I - 1.

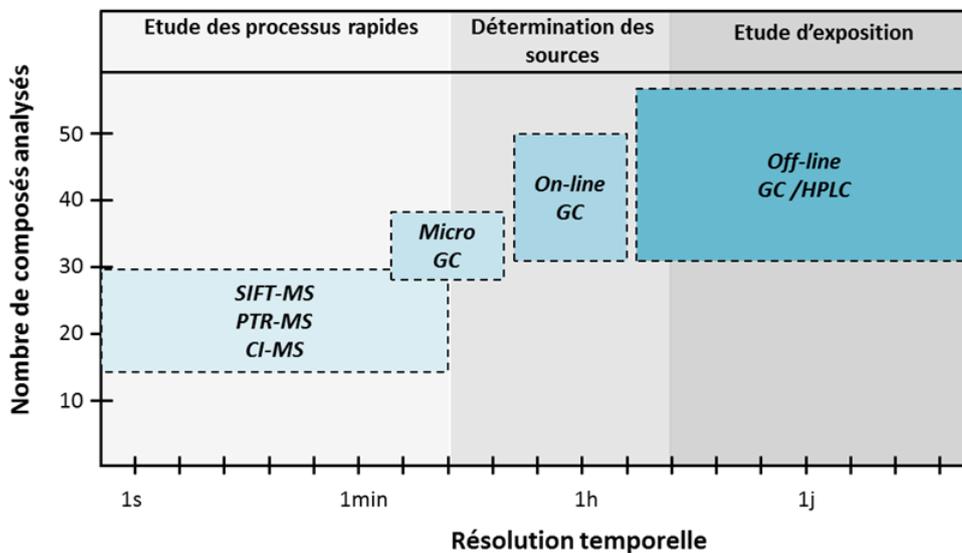


Figure I - 1 : Représentation schématique des différentes méthodes analytiques utilisées en environnement intérieur en fonction du nombre de composés analysés, de la résolution temporelle et du type d'application.

Cette figure montre qu'une méthode pouvant effectuer des mesures on-line à haute résolution temporelle de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes, ne permet l'analyse que d'une gamme restreinte de COV. C'est le cas des spectromètres de masse utilisant une ionisation chimique des molécules à analyser tels que le SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry) utilisant les

précurseurs H_3O^+ , NO^+ , O_2^+ (Diskin et al., 2002), le PTR-MS (Proton Transfert reaction Mass spectrometer) utilisant le précurseur H_3O^+ (Blake et al., 2009) et le CI-MS (Chemical ionisation Mass Spectrometry) utilisant les précurseurs $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$, acétate, iodite et nitrate (Lee et al., 2014). Ces méthodes permettent l'identification d'une vingtaine à une trentaine de COV selon le précurseur utilisé comme agent d'ionisation chimique, à une haute résolution temporelle de l'ordre de la seconde et à une basse limite de détection de l'ordre de plusieurs ppt à quelques ppb à l'exception du SIFT-MS qui présente en général des limites de détection plus élevées (plusieurs ppb). Les avantages de ces méthodes sont contrebalancés par une limitation au niveau du nombre d'espèces mesurées et de l'incapacité d'identification des composés isobariques contrairement aux méthodes chromatographiques. Les micro-GC ou les GC portables représentent également une technique de mesure on-line qui permet néanmoins la quantification d'un plus grand nombre d'espèces avec une limite de détection de l'ordre de quelques ppb, mais à une résolution temporelle de l'ordre de plusieurs minutes. L'ensemble de ces analyseurs on-line à haute résolution temporelle est particulièrement utile dans le cadre des études des processus rapides tels que les émissions ponctuelles de polluants et l'impact de la ventilation et de la réactivité chimique sur les concentrations mesurées. Les analyseurs GC-online quant à eux, permettent la mesure d'un plus grand nombre de COV avec une résolution temporelle de l'ordre de l'heure et sont particulièrement intéressants dans le cadre d'études visant la détermination des sources de COV en air intérieur.

Néanmoins, les avantages que procurent les analyseurs on-line sont contrebalancés par un coût d'installation élevé, la nécessité d'une maintenance périodique, de calibration des instruments et la pollution sonore générée. De plus, le déploiement reste compliqué par la nécessité d'alimenter certains de ces instruments (GC) en gaz (hélium, hydrogène et air sec). Il est bien à noter que l'utilisation des nez électroniques formés de capteurs électrochimiques se développe pour l'établissement d'une signature de la pollution intérieure en temps réel. Les nez électroniques portables (Capelli *et al.*, 2014) présentent un coût faible, une facilité d'utilisation et de mise en place sans encombrement. Malgré leur manque de sélectivité et une sensibilité de plusieurs centaines de ppb, les nez électroniques ont une bonne précision et un temps de réponse court (Nicolas *et al.*, 2004). Cependant, ces capteurs ne permettent de réaliser qu'une mesure qualitative rapide ou semi-quantitative de certains polluants, et leur utilisation relative aux mesures spécifiques de COV ne sont qu'à l'état expérimental.

Afin de pallier à certains des inconvénients cités ci-dessus pour les analyseurs on-line, il est possible de découpler les processus d'échantillonnage et d'analyse, en réalisant cette dernière étape ultérieurement au laboratoire au moyen des méthodes d'analyses off-line. Ces méthodes de mesures sont particulièrement adaptées dans le cadre des études d'exposition pour une gamme étendue de COV, puisque les mesures sont réalisées à des pas de temps de l'ordre de plusieurs heures voire

plusieurs jours et avec des limites de détection de l'ordre de 0,1 à quelques ppb selon les espèces. Parmi l'ensemble des méthodes d'échantillonnage qui doivent être réalisés avant l'analyse, il existe :

➤ ***l'échantillonnage direct*** consistant à prélever un échantillon d'air dans son intégralité et de le stocker dans un sac de polymère inerte (Tedlar, Teflon ou Mylar) ou canister. Les canisters sont des containers métalliques en acier inoxydable dont les parois internes sont recouvertes d'une couche de silice afin de minimiser les interactions avec les gaz échantillonnés. Les canisters sont maintenus sous vide avant utilisation afin d'échantillonner l'air ambiant par aspiration. Au laboratoire, une partie de l'air prélevé dans le canister est transférée vers un préconcentrateur (tube rempli de laine ou de billes de verre maintenu à température cryogénique ou lit d'adsorbant maintenu à basse température) ou une fibre SPME (Solid Phase Micro-Extraction). Les COV sont ensuite désorbés thermiquement et injectés dans la colonne d'un analyseur GC. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir réaliser plusieurs analyses du même échantillon d'air et sur une large gamme de COV. Cependant, les coûts d'installation et de fonctionnement sont élevés et des problèmes de conservation des échantillons peuvent être également observés.

➤ ***l'échantillonnage par prélèvement actif ou passif sur cartouches*** consiste à prélever un débit volumique constant d'air à travers une cartouche contenant un adsorbant solide (Tenax, charbon actif...etc.) ou un réactif dérivatisant (2,4-Dinitrophényldrazine, Fluoral-P, etc.) pendant une durée prédéterminée. Dans le cas d'un prélèvement actif, le débit d'air est contrôlé et connecté à une pompe permettant le prélèvement d'air. Dans le cas d'un prélèvement passif, l'échantillonnage s'effectue par diffusion moléculaire dans un volume d'air statique ; le débit d'échantillonnage doit être déterminé expérimentalement pour chaque espèce. Dans les deux cas de prélèvement actif ou passif, la cartouche est ensuite analysée en différée au laboratoire. Les composés piégés sont désorbés thermiquement ou à l'aide d'un agent dérivatisant et analysés par les techniques chromatographiques qui permettent de quantifier les masses de COV prélevés. Ce mode d'échantillonnage présente une mise en œuvre simple dans les environnements intérieurs à un coût d'utilisation plus faible que les analyseurs on-line. Cependant, l'échantillonnage passif est effectué sur des durées longues (quelques heures à quelques semaines) en fonction des COV considérés et de l'adsorbant utilisé. Par conséquent, il ne permet pas le suivi de l'évolution temporelle des concentrations de façon résolue, à l'inverse des prélèvements actifs qui sont sensiblement plus courts.

➤ ***l'échantillonnage sur fibres SPME*** est un mode d'échantillonnage passif sur une fibre dite SPME constituée d'un film de silice fondue recouvert d'une phase stationnaire. La fibre SPME peut être placée directement dans un injecteur classique de chromatographie de manière à effectuer la désorption thermique des composés concentrés sur la fibre. Cette méthode nécessite une phase d'étalonnage du débit de prélèvement en amont des mesures.

2. Déterminants des teneurs en COV en air intérieur et leur prise en compte dans les modèles de prédiction de la qualité de l'air

Trois principaux déterminants clés régissent les variations de concentrations de COV en air intérieur avec une contribution plus ou moins importante en fonction des conditions intérieures et extérieures tels que la température, l'hygrométrie, l'ensoleillement, la ventilation...etc. Si les apports externes modulés par les conditions de ventilation ont un impact sur les concentrations de COV en air intérieur, les apports internes de polluants par les activités des occupants en environnement intérieur ou par le bâtiment, les matériaux de construction ou de décoration utilisés sont des processus clés pouvant avoir un impact significatif sur les profils de concentrations des polluants de l'air intérieur. A ceux-ci, s'ajoutent également les phénomènes de réactivité chimique qui prennent place en phase homogène ou en phase hétérogène (en surface des matériaux ou en surface des particules). Ces trois principaux déterminants sont désormais bien pris en compte dans les modèles de prédiction et les modalités de leur prise en compte seront explicitées dans ce paragraphe. Toutefois, on s'aperçoit que ne sont pas évoquées les interactions entre l'ambiance et les matériaux qui pourraient pourtant agir dans certaines conditions sur les variations de concentrations. En effet, les modèles de prédictions prennent mal en charge ces processus, et ceci sera explicité en fin de ce paragraphe par une analyse critique des modèles existants.

2.1. Les apports externes

Les bâtiments sont caractérisés par un taux de renouvellement d'air variable selon si la ventilation est naturelle (ouverture de fenêtres) ou contrôlée (ventilation mécanique). Ce renouvellement d'air permet généralement d'évacuer les polluants émis à l'intérieur des bâtiments mais a pour conséquence aussi l'introduction des polluants émis ou formés à l'extérieur. De plus, les conduits de ventilation peuvent être aussi une source d'émissions de polluants tels que le formaldéhyde (Baek *et al.*, 1997; Colome *et al.*, 1992; Namieśnik *et al.*, 1992). Pour les COV ayant un ratio I/E proche ou inférieur à 1, la concentration intérieure est liée à un transfert depuis l'air extérieur, comme c'est souvent le cas pour le benzène, très peu émis par les sources intérieures mais omniprésent à l'extérieur. Dans des environnements extérieurs très pollués, l'apport de l'air extérieur peut contribuer à une augmentation significative des concentrations de plusieurs COV tel le cas de Hong Kong où Guo *et al.* (2003) ont mis en évidence que la ventilation contribue à un apport de 30 à 50 % des concentrations en BTEX observées en air intérieur.

2.2. Les apports internes

Dans un environnement intérieur, différents types de sources sont à l'origine des apports de COV qui peuvent être ponctuels ou continus.

Les *apports ponctuels* sont les apports de COV conditionnés par le mode de vie et les activités des occupants. Les sources à l'origine de ces apports occasionnels sont nombreuses tels que la cuisson des aliments (au gaz par exemple) (Srivastava et al., 2006), le mode de chauffage (cheminée foyer ouvert, poêle à pétrole ...) (INERIS, 2008), l'utilisation de produits d'entretien ménagers (CSTB-INERIS-IRCELYON, 2013; Nazaroff et al., 2004), de parfum d'ambiance, de bougies et encens, ainsi que la fumée des cigarettes (Charles et al., 2007; Hodgson et al., 1996). Il convient de noter que des études récentes mettent l'accent sur l'influence humaine sur les apports de COV en air intérieur notamment à travers le corps humain et l'air exhalé. L'étude de Sun et al. (2015) a mis en évidence la présence de plus de 645 COV dans des échantillons d'air exhalé par 111 personnes.

Les *apports continus* concernent quant à eux les COV émis par les matériaux du bâti, de l'ameublement ou de la décoration. Le Tableau I - 8 établit une liste des principales sources d'émission de COV concernés par la liste d'étiquetage des matériaux de construction (Décret-n°2011-321, 2011). On s'aperçoit qu'une large variété de matériaux utilisés couramment en intérieur contribue à un apport continu de COV appartenant à différentes familles chimiques.

Tableau I - 8 : Liste des principales sources d'émissions des COV concernés par l'étiquetage des matériaux de construction.

COV	Principales sources de COV en air intérieur *
Formaldéhyde	Panneau de particules, fibres de verre, moquette, colle, contreplaqué, matériau d'isolation, papier peint vinyle, panneau de gypse, conduits d'aération, revêtement de sol linoléum, vernis de sol, dalles de plafond, revêtement de sol plastifié, tapisseries
Acétaldéhyde	Colles, peinture, panneau de particules et mousses d'isolation
Toluène	Moquette, colle à base de solvant, colle à base d'eau papier peint vinyle, papier peint, revêtement de sol linoléum, revêtement mural, enduit mural, bois aggloméré, cires, revêtement de sol plastifié
Tétrachloroéthylène	Peinture, colle, enduit mural, cirage, moquette, revêtement de sol plastifié
Xylène	Colle, papier peint, revêtement de sol, revêtement mural, papier peint vinyl, linoléum, peinture, cires enduit mural, moquette, revêtement de sol plastifié
1,2,4-Triméthylbenzène	Papier peint, peinture, papier peint vinyle, vernis de sol, dallage en béton, bois aggloméré, revêtement de sol PVC, cires, vernis à bois
1,4-Dichlorobenzène	Papier peint, colles
Éthylbenzène	Peinture, colle, enduit mural, moquette, cirage, revêtement de sol plastifié
2-Butoxyéthanol	Vernis de sol
Styrène	Revêtement de sol à base de caoutchouc, matériaux à base de latex, matériaux isolants, textiles, plastiques, peintures, moquettes

* (Blondel, 2010; Cohas, 1994; Gustafsson H., 1995; Knudsen et al., 1999; Namieśnik et al., 1992; Poulhet, 2014; Wallace et al., 1987; Wolkoff et al., 1995; Wolkoff et al., 1993)

2.3. Les phénomènes de réactivité chimique

Tout comme dans l'atmosphère, dans lequel des processus de réactivité chimique liés à la présence d'oxydants prennent place et sont étudiés grâce aux observations dans l'atmosphère et l'établissement de mécanismes chimiques détaillés mis en place à partir des campagnes de mesures et des études cinétiques réalisées au laboratoire, des phénomènes d'oxydation peuvent également

certaines COV comme les terpènes (suite à l'utilisation des produits ménagers par exemple) (Aoki *et al.*, 2007; Coleman *et al.*, 2008; Fan *et al.*, 2005; Singer *et al.*, 2006).

Par ailleurs, Weschler (2011) met l'accent sur l'importance des phénomènes de réactivité en phase hétérogène, c'est-à-dire ce que l'on pourrait appeler communément les réactions de surface. Dans cette optique quelques études ont mis en évidence la transformation du NO₂ en HONO par de réactions chimiques aux surfaces des matériaux favorisées par l'irradiation solaire (Gómez Alvarez *et al.*, 2014). D'autres travaux ont renseigné la réactivité de la nicotine, produit de la fumée du tabac, avec les surfaces intérieures ou les particules en présence d'ozone conduisant à la formation de produits secondaires tels que le formaldéhyde et la nicotinaldéhyde (Destailats *et al.*, 2006), ou en présence de HONO conduisant à la formation de composés carcinogènes dits les nitrosamines spécifiques au tabac (Sleiman *et al.*, 2010).

2.4. Les modèles de prédiction de la qualité de l'air intérieur

L'état de l'art reporte un énorme progrès au cours des dernières années dans le domaine de la prédiction des concentrations intérieures des polluants gazeux par des modèles de prédiction qui prennent en compte les différents déterminants explicités ci-avant.

Une représentation fine et en régime dynamique, des apports externes de polluants gazeux vers l'intérieur d'un bâtiment ou entre ses différentes pièces, a été réalisée suite au développement d'outils de simulation aérodynamique performants tels que COMIS (AIVC, 1990; Rodríguez *et al.*, 1992), CONTAM (Herrlin, 1992) et MOVECOMP (Waltong, 1989). Parallèlement, l'adaptation des connaissances et des théories développées dans le domaine de la chimie troposphérique a conduit à une meilleure représentation des mécanismes d'interaction des espèces gazeuses au sein des ambiances intérieures (Axley *et al.*, 1994; Nazaroff *et al.*, 1986; Weschler *et al.*, 1992). Par l'intégration de modèles de réactivité homogène à un code de prédiction des concentrations intérieures en polluants, Blondeau (1996) a mis en évidence la contribution de la cinétique chimique au processus global de transport des principaux polluants atmosphériques inorganiques (NO_x, O₃, ...) et a démontré ainsi toute l'importance de leur prise en compte dans les outils de simulation. A titre d'exemple, le modèle développé par Nazaroff *et al.* (1986) ainsi que celui de Sarwar *et al.* (2002) font appel à un mécanisme chimique décrivant la réactivité chimique en phase homogène d'une gamme restreinte de composés et de réactions chimiques, aux paramètres de renouvellement d'air et d'émissions de COV par les surfaces ainsi que la déposition des particules aux surfaces. Le modèle de Carslaw (2007) correspondant au travail le plus aboutit en termes de modélisation chimique en air intérieur, vient utiliser un mécanisme non simplifié, mondialement utilisé et reconnu pour la modélisation de la chimie atmosphérique : le MCM (Master Chemical Mechanism, 4700 espèces, 15400 réactions). Ajouté à ceci, la chimie hétérogène agissant aux surfaces des particules ou des

matériaux est également prise en compte dans ce modèle. Enfin les apports internes sont généralement représentés par les taux d'émissions de COV mesurés lors de nombreuses campagnes d'évaluation (mesures in-situ) en complément à des mesures de laboratoires.

2.5. Analyse critique

Suite à la description des principaux déterminants de la qualité de l'air intérieur, et de leur prise en compte dans les modèles de prédiction de la qualité de l'air intérieur, on se rend compte que n'ont pas encore été évoquées les interactions entre l'ambiance et les matériaux qui pourraient pourtant agir comme un déterminant clé sur les variations de concentrations.

En effet, à l'heure actuelle, le véritable point faible des modèles de prédiction des concentrations intérieures en polluants gazeux demeure donc la représentation de ces interactions entre les polluants gazeux de l'ambiance et les surfaces des matériaux présents en intérieur. A ce niveau, les outils de simulation existants reposent sur deux approches pour prendre en compte leur contribution. La première approche utilisée par le modèle PAQM (Hayes, 1989) résume l'échange de polluants à une émission interne lorsque le transfert s'effectue du matériau vers l'ambiance et à un puits de polluants lorsque ce transfert s'effectue dans le sens inverse. Cependant, cette approche extrêmement simple fait abstraction des mécanismes physiques d'interaction et conduit l'utilisateur du programme à prendre le soin de définir à chaque pas de temps le sens et l'intensité des transferts. La seconde approche, qui a été retenue dans la plupart des modèles de simulation aérauliques dotés d'une procédure de calcul des concentrations en polluants (COMIS, MOVECOMP ou CONTAM), considère que la quantité de polluants qui interagit avec une surface est linéairement dépendante de sa concentration dans l'ambiance. Parfois qualifié de modèle de vitesse de déposition, le modèle mathématique correspondant englobe les interactions entre les polluants et les surfaces et les phénomènes de réactivité. En revanche, l'hypothèse de relation linéaire entre le taux de déposition et la concentration dans l'ambiance n'est valide que dans des cas très particuliers (Axley *et al.*, 1992). De plus cette vitesse de déposition ne permet pas de faire la différence entre les phénomènes d'interactions et de réactivité et ne représente pas le phénomène de diffusion dans les matériaux poreux.

En conclusion, on admet donc que si les interactions surface-COV est le déterminant le moins bien pris en charge par les modèles de prédiction, il peut l'être toutefois de façon globale. A l'issue de cette analyse critique, il convient de mettre en lumière le besoin de décrire de manière élémentaire les interactions des COV avec les matériaux dans les modèles prédictifs.

3. Processus élémentaires d'interactions des COV avec les matériaux

Après avoir mis en évidence comment des paramètres élémentaires pourront être intégrés à des modèles de prédiction, il est intéressant d'établir une description fine des phénomènes physiques impliqués dans les mécanismes de transport de COV entre les matériaux et l'ambiance et des paramètres environnementaux influant sur ces phénomènes.

Il est possible donc de discerner trois processus élémentaires clés intervenant dans le transfert de COV entre l'ambiance et les matériaux (Tiffonnet, 2000), en négligeant ici les processus de réactivité de surface. Ces processus présentés sur la Figure I - 3 sont :

- le processus de transport des COV en phase gazeuse entre l'air ambiant et le matériau à travers la couche limite ;
- la diffusion des COV au sein des matériaux s'ils sont poreux et ;
- les phénomènes d'adsorption et de désorption des COV à la surface des matériaux.

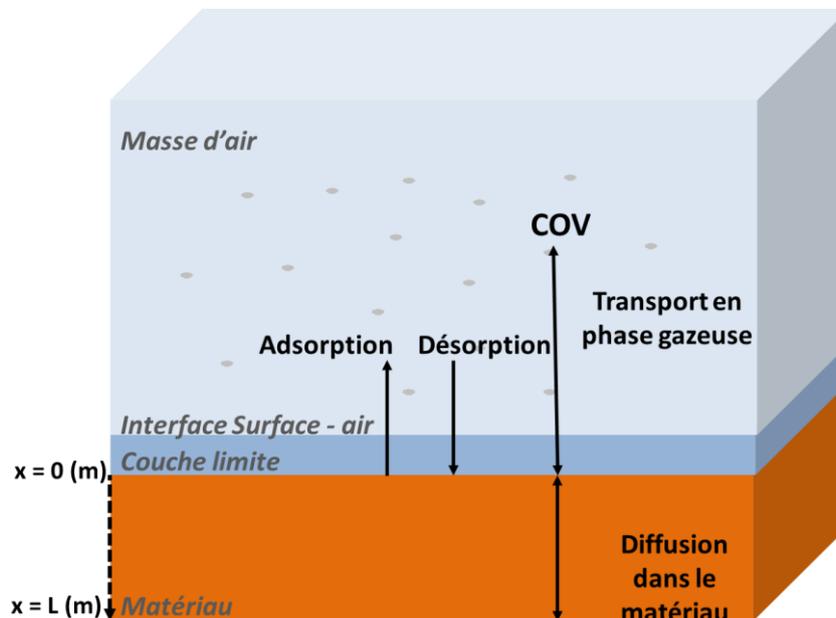


Figure I - 3 : Schématisation des processus élémentaires d'interactions des COV avec les matériaux. x est la distance à partir de la surface du matériau exprimée en (m).

Ainsi, les fondements théoriques associés à chacun des trois processus élémentaires concernant les interactions des COV aux surfaces, sont décrits ci-dessous. Toutefois, il convient ici de préciser que les phénomènes de dépôt non-réactifs de polluants en surfaces peuvent avoir lieu et concernent généralement des espèces inorganiques tels que l'ozone et sont associés à un coefficient de capture. Ne concernant pas les COV, composés cibles dans ce travail, ces phénomènes ne seront pas abordés dans ce manuscrit.

3.1. Transport en phase gazeuse entre l'ambiance et le matériau à travers la couche limite

Selon Axley (1991) le transport des COV en phase gazeuse dépend de la concentration du COV et des champs de vitesse présents dans l'air de la pièce concernée. Pour toutes les surfaces planes présentes dans un environnement intérieur, le flux d'air s'oriente d'une manière plus ou moins parallèle à ces surfaces formant ainsi une couche limite. Cette couche limite est un film d'air séparant la surface du matériau de la masse d'air entourant et caractérisée par un gradient de concentration. Le débit de COV traversant cette couche limite est décrit selon la théorie de la couche limite établie par White (1988) selon l'équation suivante :

$$W = \rho_{air} S h_m (C_{int} - C_s^*) \quad \text{Équation I - 1}$$

Avec:

W le débit massique de COV traversant la couche limite ($\mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$)

ρ_{air} la masse volumique de l'air ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

S la surface du matériau exposée au flux d'air (m^2)

h_m le coefficient moyen de transfert de masse dans la couche limite ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

C_{int} la concentration de COV à la frontière entre la couche limite et la masse d'air ambiant (exprimée en masse de COV en μg /masse d'air en μg)

C_s^* la concentration de COV dans la phase gazeuse située à la frontière entre la couche limite et la surface du matériau (exprimée en masse de COV en μg /masse d'air en μg)

Le coefficient h_m peut être mesuré expérimentalement (Matthews *et al.*, 1987) ou calculé à partir des corrélations entre les nombres adimensionnels que sont le nombre de Sherwood, le nombre de Reynolds et le nombre de Schmidt (Axley, 1991; Tiffonnet, 2000; White, 1988). En posant comme hypothèse de départ que le transfert de chaleur entre la masse d'air et la surface du matériau est totalement absent, les couches limites qui se développent sur les surfaces ne sont générées que par les gradients de concentration. L'ensemble des équations utilisées pour décrire la couche limite sont données ci-dessous :

$$\overline{S_{hL}} = \frac{\overline{h_m} L}{\alpha - air_D} = 0.664 (R_{eL})^{1/2} (S_c)^{1/3} \quad \text{Si } R_{eL} < 500000 \quad \text{Équation I - 2}$$

$$\overline{S_{hL}} = \frac{\overline{h_m} L}{\alpha - air_D} = 0.037 (R_{eL})^{4/5} (S_c)^{1/3} \quad \text{Si } R_{eL} > 500000 \text{ et } S_c \approx 1 \quad \text{Équation I - 3}$$

$$R_{eL} = \frac{UL}{\nu} \quad \text{Équation I - 4}$$

$$S_c = \frac{\nu}{\alpha - air_D} \quad \text{Équation I - 5}$$

Avec :

S_{hL} le nombre de Sherwood

h_m le coefficient moyen de transfert de masse ($m.s^{-1}$)

R_{eL} le nombre de Reynolds

U la vitesse moyenne du fluide parallèle à la surface en dehors de la couche limite ($m.s^{-1}$)

L la longueur de la surface en direction du flux d'air (m)

ν la viscosité cinématique de l'air ($m^2.s^{-1}$)

S_c le nombre de Schmidt

$\alpha-air_D$ la diffusivité moléculaire de l'espèce considérée α dans l'air ($m^2.s^{-1}$)

L'épaisseur de la couche limite δ (m) pourrait être également calculé par l'Équation I – 6 :

$$\delta = \frac{L}{S_{hL}} \quad \text{Équation I - 6}$$

3.2. Phénomènes de sorption des COV en surface des matériaux

Les phénomènes d'adsorption et de désorption ont un impact sur les variations de concentrations des COV dans un environnement intérieur. Le but primordial de ce travail de thèse étant l'étude et la mesure des processus d'adsorption et de désorption à la surface des matériaux, une connaissance approfondie de ces processus est cruciale. Ainsi cette partie présente la définition de ces phénomènes, les isothermes d'adsorption et leur modélisation ainsi que les paramètres ayant une influence sur les phénomènes de sorption.

3.2.1. Définition

L'adsorption peut être définie comme la séparation d'une substance d'une phase et son accumulation sur les surfaces d'une autre phase. Dans notre cas d'étude, on étudie les COV présents en air intérieur qui s'adsorbent sur les sites actifs solides des matériaux de construction. La désorption constitue, quant à elle, le phénomène inverse. Le phénomène d'adsorption se distingue du phénomène d'absorption par le fait que le premier se rapporte à la surface du solide ou du liquide alors que le second se rapporte à son volume (Masel, 1996). Les processus d'adsorption et de désorption des COV aux surfaces solides peuvent être décrits et distingués selon plusieurs points de vue.

3.2.1.a. L'adsorption physique ou chimique

La distinction la plus couramment retenue entre l'adsorption physique et chimique est basée sur la force de liaison établie pendant le processus d'adsorption.

Dans le cas de *l'adsorption physique ou la physisorption*, les molécules gazeuses se lient à la surface du matériau solide par des forces de Van Der Waals (c'est-à-dire des attractions électrostatiques) ou des liaisons hydrogènes relativement faibles (Axley, 1991; Treybal, 1981). La molécule adsorbée dans ce cas conserve son identité et la physisorption est considérée comme un processus relativement réversible. Une énergie est libérée pendant le processus de physisorption et cette énergie n'est pas suffisante pour briser les liaisons chimiques des corps en présence.

En revanche, au cours d'une *adsorption chimique ou chimisorption*, une liaison chimique généralement covalente est formée entre le COV et la surface (Clark, 1997). Ce type d'adsorption s'apparente en de nombreux points à une réaction chimique de surface qui met en jeu des forces d'interactions beaucoup plus fortes que l'adsorption physique par le partage d'électrons entre le COV et la surface. La chimisorption est généralement irréversible pour deux raisons : la première vient du fait que la molécule adsorbée perd son identité par l'établissement de liaison chimique à la surface et la deuxième raison énoncée par Treybal (1981) précise que l'espèce adsorbée est très rarement émise sous sa forme originelle s'il y a une désorption qui prend place.

3.2.1.b. L'adsorption en monocouche, en multicouche et la condensation

L'adsorption peut être décrite en fonction de la répartition des molécules de COV adsorbées à la surface du matériau. On distingue diverses étapes du processus physico-chimique d'adsorption résultant de l'augmentation de la concentration des COV dans la masse d'air.

Quand la surface du matériau est vierge, elle offre un nombre optimum de sites actifs pour l'adsorption. Dans le cas de l'adsorption chimique, les COV qui parviennent à proximité de la surface se fixent préférentiellement sur les sites qui tendent à maximiser leur nombre de coordination (Arnaud, 1993; Atkins, 1990). Cette chimisorption s'achève lorsque les sites actifs restant ne possèdent plus une énergie suffisante pour créer une liaison chimique avec les COV. La surface solide se trouve alors recouverte d'une couche de molécules qui est régulière si le matériau est homogène (métaux par exemple) et irrégulière s'il est hétérogène (cas de la plupart des matériaux du bâtiment). En revanche, dans le cas de l'adsorption physique, les molécules gazeuses se positionnent sur la surface par le jeu d'un équilibre entre les forces d'attraction exercées par le matériau et les forces de répulsion exercées par les molécules préalablement adsorbées. L'adsorption monocouche se termine lorsque ces dernières deviennent prédominantes en tout point de la surface solide.

Que l'adsorption des COV soit physique ou chimique, l'obtention de la couverture monocouche complète de la surface ne signifie pas forcément pour autant que la capacité maximale d'adsorption du matériau soit atteinte. Cette couche est en effet elle aussi susceptible de servir de support à une adsorption du gaz en multicouche, c'est la deuxième étape du processus (Masel, 1996; Tiffonnet, 2000). Enfin, la condensation proprement dite, constitue l'ultime phase du processus d'adsorption,

ne se produit toutefois que si la pression du gaz (ou la pression partielle du polluant dans l'air pour notre application) devient supérieure à sa pression de vapeur saturante (qui dépend de la température du système).

3.2.1.c. L'adsorption moléculaire et adsorption dissociative

Cette troisième différenciation entre les différents phénomènes de sorption conduit à distinguer l'adsorption moléculaire de l'adsorption dissociative. Dans le cas de l'adsorption moléculaire (ou non dissociative), tous les atomes composant la molécule qui se fixe sur la surface restent liés chimiquement. L'adsorption physique, au cours de laquelle la molécule adsorbée conserve son identité, ne peut ainsi être qu'une adsorption moléculaire. Dans le cas de l'adsorption dissociative, une ou plusieurs liaisons chimiques de la molécule gazeuse sont brisées au moment de l'interaction, chacun des fragments ainsi formés se liant à un site actif solide différent. Ce type d'adsorption constitue bien sûr une adsorption chimique puisque le gaz perd son identité au contact de la surface. Il est toutefois utile de préciser qu'une adsorption chimique n'est pas forcément dissociative (Atkins, 1990). Par exemple, les techniques de mesures de polluants utilisant une phase de silice greffée d'un réactif dérivatisant reposent sur ce type d'adsorption chimique non dissociative.

3.2.2. Les isothermes d'adsorption physiques

Dans le cadre de cette étude sur les phénomènes de sorption des COV à la surface des matériaux de construction, on considère que les espèces ne sont pas réactives avec ces surfaces et que nous sommes donc dans le cas d'adsorption physique, dans la mesure où nous avons observé dans nos expériences une totale réversibilité du phénomène. Ce paragraphe décrit les isothermes d'adsorption se rapportant aux phénomènes de sorption physique.

3.2.2.a. Description des isothermes d'adsorption

Axley (1991) indique que les cinétiques de la sorption physique sont très rapides comparées à celles du transport en phase gazeuse et que du point de vue de l'analyse de la qualité de l'air intérieure, ce phénomène peut être considéré comme étant instantané. Cependant, il reste limité par des contraintes d'équilibre qui supposent l'existence de réactions moléculaires réversibles et très rapides caractérisées par :

- un taux d'échange de molécules identique de part et d'autre de la surface et,
- des concentrations qui sont proches de celles qui existeraient en régime permanent si le système gaz-solide était fermé.

Dans de telles conditions, les concentrations en phase adsorbée C_s et dans la phase gazeuse située au voisinage de la surface C_g demeurent constantes à leurs valeurs d'équilibre respectives C_{se} et C_{ge} . Ces deux concentrations sont donc reliées par la fonction dite isotherme d'adsorption $C_{se} = f$

(C_{ge}). D'après (Masel, 1996; Treybal, 1981), Brunauer fut le premier à proposer une classification des isothermes de sorption en cinq allures différentes selon le COV et le matériau mis en jeu (Figure I - 4).

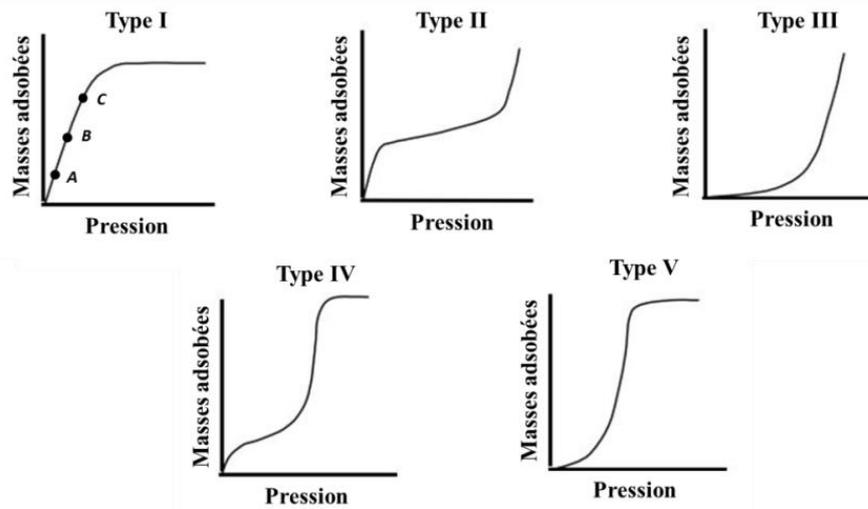


Figure I - 4 : Classification des différentes isothermes d'adsorption d'après Brunauer (Masel, 1996; Treybal, 1981) montrant la variation de la masse adsorbée en fonction de la pression ou de la concentration du gaz.

Les isothermes de types I, II et III représentent par exemple les trois formes d'équilibre de sorption qui peuvent être observées sur une surface plane. Dans le cas de l'isotherme de type I, les molécules ne peuvent pas se fixer sur un support autre que les sites actifs de la surface du matériau. La quantité de matière adsorbée augmente donc avec la pression (ou la concentration) du gaz jusqu'à l'obtention d'une couverture complète de la surface en monocouche, qui correspond à l'état de saturation du matériau. Ce type d'isotherme peut également être observé avec un matériau possédant des pores très fins qui se remplissent en même temps. L'isotherme de type II révèle au contraire la capacité du gaz à se lier à des molécules préalablement adsorbées. La première inflexion de la courbe traduit la fin de l'adsorption en monocouche tandis que la seconde marque le début de l'adsorption en multicouche. L'isotherme de type III, quant à elle, présente un exemple d'adsorption multicouche où les interactions entre les molécules adsorbées sont beaucoup plus fortes que celles entre les molécules adsorbées et la surface du matériau. La forme concave de la courbe montre que le processus d'adsorption ne prend des proportions significatives que lorsqu'un certain nombre de molécules de gaz se sont fixées sur la surface solide pour servir de support à l'adsorption multicouche.

Enfin, les isothermes de type IV et V sont pour leurs parts caractéristiques des matériaux poreux. Elles correspondent respectivement aux phénomènes reproduits par les isothermes de type II et III mais les couches de molécules adsorbées contribuent à un moment ou à un autre à remplir complètement les pores et à saturer progressivement le matériau. Dans le cas de l'isotherme de type V, la progression continue de la quantité de matière adsorbée avec l'augmentation de la pression du gaz (1^{ère} partie de la courbe) peut, à la différence de l'isotherme de type III, s'expliquer par des

phénomènes d'adsorption monocouche, d'adsorption multicouche et de condensation capillaire qui se produisent simultanément dans des pores de taille différente.

Les isothermes de référence présentées par la Figure I - 4 font apparaître à titre d'exemple sur l'isotherme du type I, la réversibilité totale du phénomène d'adsorption physique. Le point d'équilibre B repéré sur l'isotherme de type I peut par exemple être obtenu en augmentant la pression du gaz à partir du point A (c'est-à-dire en procédant à une adsorption) ou en diminuant la pression du gaz à partir du point C (c'est-à-dire en procédant à une désorption). Lorsque le matériau présente une structure poreuse complexe, le tracé de l'isotherme de sorption peut cependant faire apparaître un hystérésis (Tiffonnet, 2000) indiquant un équilibre de sorption différent qui résulte le plus souvent de la forme des ouvertures des pores qui n'autorise le transport des molécules que dans un sens, et se rapporte donc au processus de diffusion en milieu poreux qui fait l'objet du paragraphe suivant.

3.2.2.b. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption, classifiés précédemment en différents types sont également décrits par des modèles mathématiques bien définis. La grande majorité des modèles d'isothermes d'adsorption s'applique au cas de l'adsorption réversible en monocouche représentant ainsi l'isothermes du type I et une partie des isothermes du type II, III, IV et V tels que les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. En outre, il existe également des modèles d'isothermes d'adsorption multicouche. L'ensemble de ces modèles sont décrits ci-dessous.

➤ Le modèle de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir est appliqué lorsque l'on considère une uniformité et une constance des propriétés physiques d'adsorption des sites actifs. En d'autres termes, la probabilité de lien entre une molécule gazeuse et un site actif est supposée indépendante de l'état d'occupation des sites avoisinants. Ce modèle est construit en introduisant la notion du taux de couverture (appelé aussi taux de recouvrement) de la surface du matériau θ qui est le rapport entre la concentration réelle de molécules adsorbées à l'équilibre (C_{se}) et la concentration correspondant à une couverture complète en monocouche des sites actifs (C_s^0) selon l'équation ci-dessous :

$$\theta = \frac{C_{se}}{C_s^0} \quad \text{Équation I - 7}$$

Avec :

C_{se} la concentration à l'équilibre à la surface du matériau ($\mu\text{g.m}^{-2}$)

C_s^0 la concentration correspondant à une couverture complète en monocouche des sites actifs ($\mu\text{g.m}^{-2}$)

La variation de ce taux de couverture θ en fonction du temps suite au phénomène d'adsorption physique est supposée proportionnelle à la concentration en COV au voisinage de la surface (C_{ge}) et au nombre de sites actifs vacants $n(1-\theta)$ et est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_{ge} n(1-\theta) \quad \text{Équation I - 8}$$

Avec :

k_a la constante d'adsorption des COV à la surface ($m.h^{-1}$)

n le nombre total de sites

C_{ge} la concentration à l'équilibre en phase gazeuse ($\mu g.m^{-3}$)

La variation du taux de couverture due à la désorption est quant à elle supposée linéairement dépendante du nombre de molécules adsorbées selon l'équation I – 9 :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d n \theta \quad \text{Équation I - 9}$$

Avec :

k_d la constante de désorption des COV de la surface (h^{-1})

A l'équilibre, les taux d'adsorption et de désorption étant égaux, l'expression du modèle de Langmuir est obtenue en égalant les équations I - 8 et I – 9 :

$$\theta = \frac{K_e C_{ge}}{1 + K_e C_{ge}} \quad \text{Équation I - 10}$$

En considérant l'équation I - 7, l'équation I - 10 devient :

$$C_{se} = \frac{C_s^0 K_e C_{ge}}{1 + K_e C_{ge}} \quad \text{Équation I - 11}$$

Avec :

K_e la constante d'équilibre exprimée par le rapport k_a/k_d (m)

➤ **Le modèle de Freundlich (modèle de Toth ou modèle multisite)**

A la différence du modèle de Langmuir, ce modèle propose la présence des sites actifs à la surface du matériau énergétiquement inéquivalents. Cette approche consiste donc à fractionner le nombre total des sites actifs en plusieurs classes de sites énergétiquement équivalents, et d'attribuer à chacune de ces classes une valeur de la constante de Langmuir représentative de leur potentiel d'adsorption.

➤ **Le modèle de Temkin**

Selon ce modèle, la désignation d'un site actif pour l'adsorption d'une espèce gazeuse n'est pas aléatoire mais conditionnée par le degré d'occupation des sites voisins. L'enthalpie d'adsorption diminue de façon linéaire avec le taux de recouvrement des sites d'adsorption.

➤ **Les modèles d'isothermes d'adsorption multicouche**

Parmi le peu de modèles disponibles pour caractériser l'équilibre de sorption en allant de l'adsorption monocouche à la condensation, le modèle développé par Brunauer, Emmet et Teller (BET) est de loin le plus couramment employé (Tichenor, 2010). En théorie, ce modèle permet de reproduire, avec une seule formulation mathématique, l'allure générale de toutes les isothermes d'adsorption. À titre d'exemple, lorsque la concentration en phase gazeuse est faible, le modèle se réduit à un modèle linéaire. Néanmoins, ce modèle demeure imparfait puisque l'équilibre qu'il prédit n'est décrit avec précision que pour les faibles concentrations, compatibles avec une adsorption monocouche. De plus, ce modèle est peu adapté pour traiter le cas des matériaux poreux où les phénomènes de tension superficielle sont ignorés. Par ailleurs, le modèle ne peut pas reproduire la phase de saturation du matériau.

3.2.3. Paramètres d'influence

Les premières études en air intérieur ont montré que les effets d'interactions entre les COV et les matériaux dépendent des propriétés du COV (fonction chimique, température d'ébullition...etc.) et des propriétés intrinsèques des matériaux ainsi que des conditions environnementales. Parmi les facteurs d'influence, on distingue la température, l'humidité relative et les effets de mélanges qui sont détaillés dans le paragraphe ci-dessous.

3.2.3.a. La température

L'influence de la température sur les processus de sorption a été largement évoquée dans la littérature. Le terme d'isotherme d'adsorption utilisé pour désigner les courbes d'équilibre entre les phases, gazeuse et adsorbée, démontre clairement qu'une variation de température opérée à partir d'un point d'équilibre conduit systématiquement au déplacement de ce point d'équilibre, c'est-à-dire à un rapport différent entre la concentration à l'équilibre en phase gazeuse C_{ge} et la concentration à l'équilibre en surface C_{se} . Selon la loi d'Arrhenius, il est possible d'exprimer k_a et k_d de la manière suivante (Blondeau, 1996):

$$k_a = k_a^0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Équation I - 12}$$

$$k_d = k_d^0 e^{\left(\frac{E_d}{RT}\right)} \quad \text{Équation I - 13}$$

Avec :

k_a^0 et k_d^0	les constantes d'Arrhenius qui ont la même unité que k_a et k_d
E_a	l'énergie d'activation pour l'adsorption ($J.mol^{-1}$)
E_d	l'énergie d'activation pour la désorption ($J.mol^{-1}$)
R	la constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
T	la température (K)

En prenant en compte le fait que K_e est égal à k_a/k_d et que la différence d'énergie d'activation est égale à la chaleur d'adsorption (ΔH_{ad}), on obtient l'équation ci-dessous qui traduit la dépendance de K_e à la température :

$$K_e = K_e^0 e^{\left(\frac{\Delta H_{ad}}{RT}\right)} \quad \text{Équation I - 14}$$

Expérimentalement, Tichenor *et al.* (1991) ont examiné l'effet de la température sur le processus de sorption. Ils ont constaté que les valeurs des constantes d'adsorption (k_a) et de désorption (k_d) du tétrachloroéthylène sur un tapis à 35°C sont significativement plus élevées que ceux à 23°C. Cependant, la constante d'équilibre (K_e) diminue avec l'augmentation de température de 23°C à 35°C puisque la constante de désorption augmente plus rapidement que la constante d'adsorption. Cela est également confirmé par Van Der Wal *et al.* (1998), qui ont également constaté que l'adsorption est plus faible pour des températures plus élevées et que la masse qui se désorbe est ainsi plus faible pour la plupart des composés testés sauf pour le toluène, le m + p-xylène et le 2-éthylhexanol en raison des conditions du laboratoire ou d'autres facteurs inconnus. La sorption est donc plus faible sous une température plus élevée.

3.2.3.b. L'humidité relative

Théoriquement, la variation de l'humidité dans l'air peut agir sur l'adsorption par compétition entre le phénomène d'adsorption des espèces présentes dans l'air et de la vapeur d'eau notamment pour les COV et les surfaces possédant une forte affinité à l'eau. Néanmoins, Colombo *et al.* (1993) ont testé les interactions entre un tapis et respectivement le n-décane et le 2-butoxyéthanol à différents taux d'humidité relative. Ils n'ont trouvé aucune corrélation entre l'humidité relative et les processus de sorption. Won *et al.* (2000) n'ont trouvé aucune tendance générale entre la sorption et les variations de l'humidité relative à l'exception du 2-propanol qui était le seul COV dont l'adsorption sur la moquette est influencée par l'humidité relative. Une augmentation de la valeur K_e a été notée quand le taux d'humidité relative augmente. Ce phénomène est très probablement dû à l'absorption de ce COV à la surface de l'eau condensée à la surface du matériau testé ou dans ses pores. Le 2-propanol, ayant une constante de Henry élevée (exprimée en $M.atm^{-1}$), est en effet très soluble dans l'eau. A notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur l'adsorption de composés

apolaires comme les alcanes, alcènes ou les hydrocarbures aromatiques sur des matériaux utilisés en environnements intérieur en fonction de l'humidité relative.

3.2.3.c. Les effets de mélange

La présence de différents types de COV dans un mélange gazeux comme dans le cas des ambiances intérieures, peut avoir une influence sur les phénomènes d'adsorption de ces COV aux surfaces. Markham et Beaton ont développé d'après Le Cloirec (1998) l'équation étendue de Langmuir pour un mélange de COV. Cette équation constitue une approche physique du problème qui dérive directement de la théorie de Langmuir. Le modèle proposé lie ainsi les concentrations d'équilibre de chaque COV i du mélange gazeux par l'Équation I - 15 :

$$C_{se,i} = \frac{C_{s,i}^0 K_{e,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{i=1}^n K_{e,i} C_{e,i}} \quad \text{Équation I - 15}$$

où les termes $K_{e,i}$ désignent les constantes de Langmuir relatives au composé i pur et n est le nombre de composés présents dans le mélange gazeux.

Quand il s'agit de faibles concentrations dans la phase gazeuse ou de très faibles constantes d'équilibre, le terme $\sum_{i=1}^n K_{e,i} C_{e,i}$ devient inférieur à 1. Dans ce cas, le modèle multicomposé se transforme en une série de n isothermes linéaires monocomposé et indépendantes, ce qui signifie l'absence de compétition entre les différents COV du mélange gazeux. En revanche, lorsque les concentrations en phase gazeuse ne sont pas négligeables, l'Équation I - 15 traduit que l'augmentation de la concentration d'une espèce gazeuse contribue à diminuer la concentration en phase adsorbée des autres espèces, ce qui traduit bien une forme de compétition pour la sorption sur les sites de surface.

3.3. Diffusion au sein des matériaux

Les matériaux poreux peuvent présenter des propriétés permettant la diffusion des COV dans leur structure intérieure (Zhang *et al.*, 2002). La diffusion met en jeu des phénomènes beaucoup plus variés et complexes que dans le cas d'un matériau plein ou non-poreux. Les propriétés de la diffusion sont donc liées aux caractéristiques de la structure du matériau, telles que la porosité, la surface spécifique, la connectivité et la tortuosité ainsi que la répartition porosimétrique. Selon Treybal (1981), deux types de diffusion peuvent être distingués, la diffusion macroporeuse qui constitue le phénomène de diffusion au sens traditionnel du terme relatif à un transfert de masse au sein du matériau et la diffusion microporeuse.

3.3.1. La diffusion macroporeuse

La diffusion macroporeuse présente le transport de COV qui ne s'effectue qu'à travers les interstices poreux du matériau. Dans le cas où la diffusion est unidirectionnelle, le flux de matière qui traverse le matériau est régi par les principes de la seconde loi de Fick et il est proportionnel au gradient de masse au sein du matériau selon la formule suivante :

$$J = -\rho_{COV} \varepsilon A D_m \frac{\partial C_p}{\partial x} \quad \text{Équation I - 16}$$

Avec:

- J** La flux de COV qui traverse le matériau ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
- ρ_{COV}** la masse volumique du COV étudié ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
- ε** La porosité du matériau défini comme le rapport entre le volume des pores et le volume total du matériau (sans unité)
- A** La superficie du matériau (m^2)
- D_m** le coefficient de diffusion des COV au sein du matériau ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
- C_p** la concentration du COV étudié dans les pores ($\mu\text{g COV}\cdot\mu\text{g d'air}$)
- x** La dimension dans le sens de l'écoulement (m)

Le coefficient de diffusion D_m dépend très fortement de la taille du pore, (exprimé au travers de la porosité du matériau), dans lequel s'effectue le transport de COV. Selon Treybal (1981), si le diamètre des pores est grand par rapport au libre parcours moyen des molécules (m), le transport de matière est gouverné par les collisions entre les molécules gazeuses, ce qui donne lieu à une diffusion classique dite « *diffusion moléculaire* ». En revanche, lorsque le diamètre des pores est faible comparé au libre parcours moyen des molécules, la résistance au transfert de masse résulte des chocs des molécules gazeuses sur les parois des pores et le processus diffusionnel qui s'établit est nommé « *diffusion de Knudsen* ». La limite entre ces deux types de diffusion n'est cependant pas toujours facile à établir.

3.3.2. La diffusion microporeuse

Comme déjà évoqué précédemment, le transport de masse par diffusion dans un milieu solide poreux s'effectue essentiellement par le biais de la phase gazeuse dans les pores. Ainsi, la contribution de la diffusion dans le matériau lui-même pouvait à ce titre être négligée. Il convient toutefois de préciser que la phase adsorbée est susceptible de constituer un troisième vecteur de diffusion puisque les molécules liées physiquement (physisorption) au matériau peuvent dans certains cas se déplacer d'un site actif solide à un autre. Ce phénomène, qualifié de diffusion de surface, peut également être représenté par la loi de Fick dans laquelle le gradient de concentration

correspond au gradient de concentration de surface dans la direction du flux de matière. Bien que possible dans de nombreuses situations, la contribution de la diffusion de surface au transport global de matière ne peut toutefois devenir significative que dans le cas où les concentrations de surface sont extrêmement élevées. Néanmoins, dans le contexte de la qualité de l'air intérieur des bâtiments où les concentrations en COV sont considérées comme relativement faibles, il semble que les transports par diffusion de surface puissent être négligés.

4. Caractérisation et modélisation des échanges de COV entre les matériaux et l'ambiance

Les paragraphes précédents ont fait état de la représentation fine des interactions entre les COV et les matériaux par une description des phénomènes élémentaires intervenants dans le processus global des échanges entre l'air intérieur et les matériaux. Nous présentons maintenant les méthodes utilisées dans les travaux de la littérature pour caractériser et modéliser ces échanges.

A cet égard, les études de la littérature consistent en deux approches distinctes. De manière globale, elles considèrent les émissions de COV par les matériaux de construction. Seront décrites les méthodologies proposées dans la littérature pour les caractériser expérimentalement via la détermination d'un taux d'émission qui ne permet toutefois pas de décrire l'évolution du comportement émissif d'un matériau au cours du temps. Néanmoins, il est certes plus rationnel de décrire les processus élémentaires puisque les processus d'émissions se caractérisent par des transferts de masse analogues aux processus de sorption et de diffusion. Ainsi, les méthodologies expérimentales de mesure de ces paramètres élémentaires et les modèles associés, seront décrits en détails dans un second temps.

4.1. Etudes des phénomènes d'émissions

4.1.1. Concept du taux d'émission

Selon une approche empirique, le taux d'émission d'un matériau est déterminé à partir d'un bilan massique incluant la représentation de la source et du renouvellement d'air par la ventilation, en supposant un mélange parfait de l'air dans le volume considéré et une absence totale de réactions chimiques ou photochimiques dans la phase gazeuse. Ce taux peut être mesuré à partir du suivi de l'évolution des concentrations en COV dans une chambre expérimentale où a été placé le matériau. La chambre expérimentale qualifiée d'étanche et ayant des parois non adsorbantes est alimentée avec de l'air propre sous des conditions bien régulées en température et humidité relative, généralement autour de 23°C et 50% respectivement. En supposant que l'air est parfaitement mélangé dans la chambre, un bilan de conservation massique des espèces étudiées permet d'en déduire à chaque instant le taux d'émission par le matériau selon l'équation suivante :

$$V \frac{dC_g}{dt} = QC_{g-entrée} + \tau A - QC_g \quad \text{Équation I - 17}$$

Avec :

- A** la surface du matériau (m^2)
- V** le volume de la chambre (m^3)
- Q** le débit d'air dans la chambre ($m^3.h^{-1}$)
- C_g** la concentration de COV en phase gazeuse dans l'air de la chambre et mesurée en sortie ($\mu g.m^{-3}$)
- $C_{g-entrée}$** la concentration de COV en phase gazeuse en entrée de la chambre ($\mu g.m^{-3}$)
- τ** le taux d'émissions de COV par le matériau ($\mu g.m^{-2}.h^{-1}$)

Lors de la mesure d'un taux d'émission, l'apport de COV en entrée de la chambre est nul (air propre injecté en entrée de la chambre $C_{g-entrée} = 0$), la concentration mesurée en sortie de la chambre à chaque instant t peut-être associée à un taux d'émission à cet instant t, selon l'équation suivante :

$$\tau = \frac{QC_g}{A} = \frac{NC_g}{L} \quad \text{Équation I - 18}$$

Avec :

- N** le taux de renouvellement d'air dans la chambre (h^{-1})
- L** le facteur de charge du matériau qui est le rapport entre la surface du matériau et le volume de la chambre ($m^2.m^{-3}$)

4.1.2. Méthodes de mesures expérimentales

Selon l'approche empirique présentée ci-dessus, il apparait donc aisé d'accéder aux émissions d'un matériau, en l'exposant dans une chambre alimentée en air propre et en calculant le taux d'émission. Dans la problématique de comparer les émissions de différents matériaux, et d'utiliser les taux d'émission comme critère règlementé ou critère de labellisation, deux méthodes normalisées sont largement utilisées et définissent des conditions d'essai standards. Il s'agit de la méthode de la chambre d'essai d'émission (ISO16000-9, 2006) et la méthode de la cellule d'essai d'émission FLEC (ISO16000-10, 2006). Ainsi sur ces bases, l'étiquetage des matériaux de construction et de décoration a pu se mettre en place.

Les chambres d'essai d'émission généralement en verre ou en acier inoxydable ont une forme cylindrique, annulaire ou rectangulaire (Figure I - 5) et des volumes internes de quelques dizaines de litres. Ces chambres ne sont utilisables qu'en laboratoire et requièrent un prélèvement destructif du matériau puisqu'un morceau de celui-ci doit être placé dans l'enceinte.

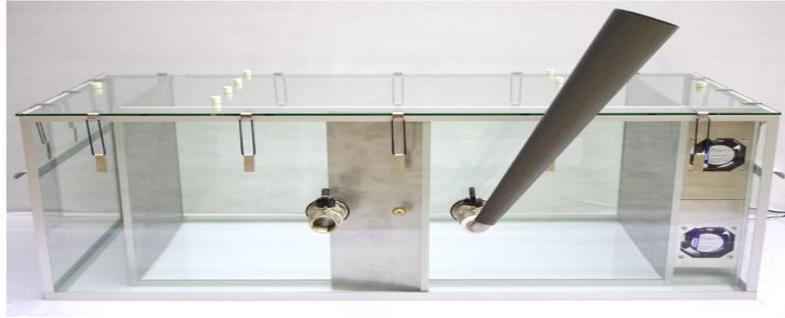


Figure I - 5 : Photos d'une chambre d'essai d'émission de forme rectangulaire (CLIMPAQ de 50 litres).

Contrairement à la chambre d'essai d'émission, la cellule d'essai d'émission FLEC (*Field and Laboratory emission Cell*) peut être transportable dans des environnements intérieurs pour la mesure du taux d'émission d'une manière non destructive pour les matériaux ayant une surface lisse et homogène. Cette cellule présentée sur la Figure I - 6, a la forme d'une cloche en acier inoxydable, d'un diamètre interne de 15 cm et d'un volume 35 ml. Petite, portable, facile à manipuler, à nettoyer et à entretenir, la cellule d'essai d'émission dispose d'une chambre robuste spécialement polie pour minimiser les effets d'adsorption de composés volatils ou semi-volatils à sa surface interne. La cellule est directement posée sur le matériau d'essai si ce matériau a une surface lisse et une matière peu poreuse. Dans le cas contraire, le matériau doit être découpé et introduit dans une éprouvette spécifique en acier inoxydable, sur laquelle la cellule est apposée. La cellule doit fonctionner à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique pour éviter toute influence de l'atmosphère externe. La cellule est considérée comme suffisamment étanche à l'air si les débits d'entrée et de sortie différent de 5% au maximum.

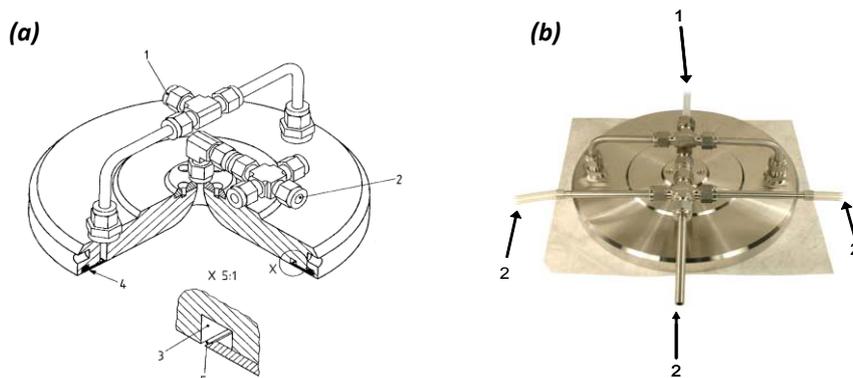


Figure I - 6 : Représentation de la cellule FLEC (a) schématiquement et (b) en photo.
1 : entrée d'air, 2 : sortie d'air, 3 : rainure, 4 : joint d'étanchéité, 5 : fente

Les deux méthodes normalisées décrites précédemment reposent sur un balayage en régime dynamique de la surface du matériau testé avec de l'air propre contenant une concentration en COV totaux inférieure à $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et une concentration inférieure à $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour chaque COV mesuré. Les deux normes exigent la réalisation de duplicats de mesures au bout de 7 et 28 jours depuis le

début de la réalisation des essais sous les conditions précisés dans le Tableau I - 9. Le taux d'émission est alors déterminé à l'aide de l'équation I – 18.

Tableau I - 9 : Conditions normalisées de la réalisation des mesures de taux d'émissions par la chambre d'essai d'émissions ou la cellule FLEC.

Conditions des mesures	Chambre d'essai d'émission (ISO16000-9, 2006)	Cellule d'essai d'émission FLEC (ISO16000-10, 2006)
Température (°C)		23 ± 1
Humidité relative (%)		50 ± 3
Vitesse de l'air balayant la surface du matériau (m.s ⁻¹)	0,1 à 0,3	0,003 à 0,3

La norme concernant la chambre d'essai d'émission ne précise pas un débit d'air d'alimentation de la chambre ni un facteur de charge (rapport de surface du matériau sur le volume de la chambre) mais ces deux paramètres sont pris en compte dans la détermination du taux d'émission. Toutefois, le taux de renouvellement d'air ne doit pas varier de plus de ± 3 % par rapport à la valeur initiale le long de la période d'essai. En revanche, dans le cas de la cellule FLEC la norme précise un débit d'air entre 100 à 2800 mL.min⁻¹ (variation tolérée de ± 3 % de la valeur utilisée) et le facteur de charge dans la FLEC est fixe et égal à 500 m².m⁻³ puisque la surface du matériau testé est constante (0,0177 cm²).

Il convient de noter qu'une méthode normalisée a été développée récemment pour la mesure des émissions des COSV par les matériaux de construction. Cette méthode repose sur l'utilisation d'une micro-chambre de 40 mL de volume et d'un diamètre de 4,5 cm (ISO16000-25, 2011). La micro-chambre est fixée sur un support et peut être utilisée à une température allant jusqu'à 120 °C, et c'est en cela qu'elle montre tout son intérêt pour éviter la perte des polluants aux parois. L'utilisation de cette micro-chambre à température ambiante permet également la mesure des taux d'émission des COV comme la méthode de la chambre d'essai d'émission ou de la cellule FLEC sous des conditions opératoires similaires.

Par ailleurs, des méthodes non normalisées ont été développées pour palier à la lourdeur des méthodes normalisées. Elles donnent accès également aux taux d'émission mais elles ont vocation à être utilisées plutôt dans une démarche de recherche de sources d'émission, par exemple suite à l'apparition de plaintes d'occupants d'un bâtiment, ou d'observation de niveaux de concentrations ambiantes anormalement élevées. Ces méthodes reposant sur des mesures en régime statique, ne nécessitent ni énergie électrique, ni alimentation en gaz ce qui rend leur utilisation aisée sur le terrain, elles peuvent donc être utilisées dans une démarche de « screening » des différentes surfaces d'un bâtiment. On cite pour exemple pour ce type de méthode : le couplage FLEC-SPME ou Solid Phase Micro-Extraction (Nicolle, 2009), l'ECMS ou Emission Cell for simultaneous Multi-Sampling (Yamashita *et al.*, 2012), le PFS ou Passive Flux Sampler (Blondel, 2010; Fujii *et al.*, 2003; Poulhet, 2014) et le PECS ou Passive Emission Colorimetric Sensor (Shinohara N. *et al.*, 2008). Le point

commun de l'ensemble de ces méthodes est qu'elles s'attachent essentiellement à la mesure des taux d'émissions relatifs au formaldéhyde, conséquence de l'émergence de la réglementation.

4.1.3. Modélisation des phénomènes d'émission

Le taux d'émission déterminé dans les expériences décrites précédemment permet de comparer les matériaux par des mesures ponctuelles et est utilisé dans les modèles pour expliquer ou prédire les niveaux de concentrations dans l'air intérieur. Cependant, ce paramètre ne permet pas nécessairement de rendre compte de l'évolution de l'émission d'un matériau en environnements intérieurs réels au cours du temps. D'une part, la quantité de COV contenue dans un matériau étant limitée, les matériaux ne peuvent pas émettre indéfiniment et de manière constante la même quantité de COV. Selon Haghghat *et al.* (1998) et Zhang *et al.* (1996), les matériaux peuvent présenter deux types d'émissions. Le premier type d'émission correspond à une décroissance lente décrivant les émissions des matériaux dits secs (matériaux à base de bois ; revêtement de sol, papier peint, matériaux isolants...etc.) qui émettent durant des semaines ou des mois. Le deuxième type d'émission correspond à une décroissance rapide décrivant les émissions des matériaux dits mouillés (peintures, vernis...etc.) qui émettent des quantités importantes à leur application (heures, jours). D'autre part, dans des environnements intérieurs réels, les matériaux sont en équilibre avec une phase gazeuse dont le volume est celui d'une pièce qui contient des teneurs variables en COV. En d'autres termes, les émissions d'un matériau sont conditionnées d'une part par la concentration de COV dans le matériau et son transport de la surface vers l'air ambiant et d'autre part par la concentration de COV dans l'air ambiant.

Ainsi, pour réaliser une modélisation des émissions la plus proche possible de la réalité, il est important de prendre en compte ces éléments en considérant l'évolution du taux d'émission d'un matériau d'une part en équilibre avec l'air ambiant et d'autre part pouvant constituer une réserve finie de polluants. Il est nécessaire alors de relier ce taux d'émission avec les différents processus élémentaires qui le caractérisent sous réserve que les paramètres les décrivant soient accessibles expérimentalement. Ceci fait d'ailleurs l'objet que d'un nombre restreint d'études expérimentales (Bourdin *et al.*, 2014).

Premièrement, certains modèles physiques décrivent le débit de COV émis par la surface d'un matériau vers l'air ambiant à travers la théorie de la couche limite (Hoetjer, 1978) selon les équations suivantes afin de représenter le transport du COV vers l'air ambiant:

$$\tau = h_m (C_{CL} - C_{M-CL}) \quad \text{Équation I - 19}$$

$$\tau = -\frac{\alpha - air_D}{\delta} (C_{CL} - C_{M-CL}) \quad \text{Équation I - 20}$$

Avec :

τ	le taux d'émission de COV par le matériau ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
h_m	le coefficient moyen de transfert de masse ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
C_{M-cl}	la concentration de COV à la frontière entre le matériau et la couche limite ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
C_{cl}	la concentration de COV dans la couche limite ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\alpha\text{-air}_D$	la diffusivité moléculaire de l'espèce considérée α dans l'air ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
δ	l'épaisseur de la couche limite (m)

Par ailleurs, d'autres modèles décrivent le taux d'émission en intégrant la diffusion de COV du cœur du matériau vers la surface et l'ambiance intérieure (Little *et al.*, 1994; Sparks *et al.*, 1996; Wolkoff *et al.*, 2005). Les paramètres clés utilisés dans ces modèles sont la quantité initiale de COV supposée uniforme dans le matériau considéré (m_m) et le coefficient de diffusion des COV au sein du matériau (D_m).

$$\tau = D_m (m_m - m_s) \quad \text{Équation I - 21}$$

Avec:

D_m	le coefficient de diffusion des COV au sein du matériau ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
m_m	la masse de COV au sein du matériau (μg)
m_s	la masse de COV à la surface du matériau (μg)

En s'appuyant sur ces deux modèles, Wolkoff *et al.* (2005) présente trois cas pour décrire les émissions des matériaux:

- Si le coefficient de transfert de masse dans l'air ambiant est plus important que la diffusion au sein du matériau, l'émission est contrôlée par le processus de transfert de masse et par l'épaisseur de la couche limite qui dépend elle-même de la vitesse de l'air en surface du matériau. Ce type de comportement est conforme à la description des émissions des matériaux dits mouillés comme la peinture et les vernis ;
- Si le coefficient de diffusion au sein du matériau est plus important que le coefficient de transfert de masse dans l'air ambiant, l'émission est donc contrôlée par la diffusion interne au sein du matériau et l'influence de la vitesse de l'air en surface du matériau peut être négligeable. C'est le cas des matériaux secs ou des peintures et vernis devenus secs après leur application.
- Si les deux processus sont égaux ou variable au cours du temps, la description du phénomène d'émission devient plus difficile. C'est le cas des matériaux vieux par exemple pour lesquelles l'émission devient infiniment négligeable.

La comparabilité des mesures normalisées des taux d'émission en chambre d'essai d'émission et en cellule d'essai d'émission FLEC n'a pas été abordée au paragraphe précédent. Or de nombreux auteurs se sont attachés (Risholm-Sundman *et al.*, 1999; Roache *et al.*, 1994; Wolkoff *et al.*, 2005) à étudier cette comparabilité aboutissant à admettre plus ou moins la cohérence des mesures entre les deux méthodes. Toutefois si l'on reprend les éléments ci-dessus, la comparabilité des deux méthodes est dépendante du type d'émission relative au matériau testé. En d'autres termes, si les émissions du matériau testé sont contrôlées par les phénomènes de transport, eux-mêmes dépendants de la vitesse en surface, des différences sont susceptibles d'être observées entre les deux méthodes puisque les vitesses de surfaces diffèrent. Néanmoins pour de longues durées de mesures, ces différences tendent à se réduire (Roache *et al.*, 1994) puisque l'émission du matériau devient contrôlée par la diffusion interne qui n'est pas affectée par les différences de vitesse d'air balayant la surface du matériau (Risholm-Sundman *et al.*, 1999). Les deux méthodes sont donc capables de mesurer d'une manière fiable un taux d'émissions représentatif du matériau à un moment donné et selon les conditions expérimentales de réalisation de la mesure.

4.2. Etudes des phénomènes de sorption et de diffusion

Avant de décrire le rôle des matériaux considérés comme non-émissifs, et qui se caractérisent par des propriétés de sorption et de diffusion, il convient ici de définir le terme d'effet de puits largement utilisés dans la littérature. Concernant la caractérisation des matériaux dans les environnements intérieurs, le terme *puits* désigne les processus de sorption et de diffusion comme il a été rapporté par exemple par Tichenor (2010) et Liu *et al.* (2012). Par contre ce terme peut désigner aussi selon d'autres auteurs une perte aux parois ou à la surface de la particule souvent irréversible telle que le dépôt d'ozone aux surfaces. D'ailleurs, le terme de « puits réversible » a été souvent utilisé pour désigner le fait que le matériau puits peut dans certaines conditions réémettre les COV vers l'ambiance intérieure et se comporter donc comme une source d'émission (Tiffonnet, 2000). Dans la suite, le terme puits désignera donc les processus de sorption des COV aux surfaces des matériaux et leur diffusion au sein de ces matériaux.

4.2.1. Concept des phénomènes de puits

Comme évoqué précédemment, les phénomènes dits de « puits » ou en anglais « *sink effects* », ont été utilisés par de nombreux auteurs pour décrire le rôle attribué aux matériaux considérés comme non-émissifs à un moment donné et sous des conditions bien définies par l'environnement du matériau. En d'autres termes, lorsque la concentration de COV dans l'air ambiant est suffisamment élevée relativement à la concentration de COV dans le matériau, le matériau est considéré comme un puits pouvant emmagasiner des COV en surface ou dans sa matrice intérieure si le matériau est

poreux. Ce même matériau peut dans certaines conditions réémettre les COV vers l'ambiance intérieure et se comporter donc comme une source d'émission.

La caractérisation de ces phénomènes de puits est basée sur des méthodes expérimentales couplées à des modèles mathématiques appropriés qui permettent selon leurs complexités de déterminer les paramètres de sorption et/ou les paramètres de diffusion à partir des essais expérimentaux. Une première partie détaille les méthodes de mesures expérimentales des paramètres de sorption et de diffusion. Ensuite, une deuxième partie permettra de faire l'inventaire des modèles utilisés pour extraire ces paramètres à partir des mesures expérimentales.

4.2.2. Méthodes de mesures expérimentales

Les méthodes référencées dans la littérature permettant la détermination des paramètres d'adsorption et de désorption des COV à la surface des matériaux sont au nombre de quatre selon Hansson (2003). Ce sont la méthode dynamique, la méthode gravimétrique, la méthode statique et la méthode calorimétrique. Par ailleurs, la détermination du paramètre de diffusion de COV dans un matériau est réalisée selon les mêmes approches expérimentales que pour déterminer les coefficients de sorption. Cependant, le modèle mathématique utilisé pour analyser les mesures expérimentales intègre le paramètre de diffusion, qui peut être considéré seul ou en combinaison avec les paramètres de sorption, comme il sera explicité dans la partie suivante. Les méthodes de mesures expérimentales sont :

La **méthode dynamique** est la méthode la plus couramment utilisée. Elle consiste à placer le matériau à tester dans une chambre étanche et à l'exposer à un flux d'air chargé en COV jusqu'à atteindre un équilibre. Au moment de l'équilibre la chambre est alimentée avec un flux d'air propre afin de permettre aux COV adsorbés à la surface du matériau de se désorber de cette surface, jusqu'à atteindre une concentration d'équilibre. Le suivi des variations de concentrations en fonction du temps en sortie de la chambre, est réalisé généralement par des méthodes analytiques couramment utilisées dans la littérature (*cf. paragraphe 1.3.4.*). Les profils de concentration obtenus expérimentalement, sont ajustés à un modèle permettant de décrire mathématiquement les variations de concentrations, en fonction des paramètres de sorption et/ou de diffusion, du volume de la chambre, de la surface du matériau testé et du taux de renouvellement d'air.

Néanmoins, il convient de noter que d'autres essais ont été réalisés dans la littérature afin de déterminer la diffusivité d'un matériau aux COV. Dans ce cas, une méthode dynamique modifiée a été utilisée, basée sur l'utilisation d'une chambre expérimentale séparée en deux compartiments par le matériau placé au milieu de la chambre (Hansson, 2003; Meininghaus *et al.*, 1999). L'un des compartiments reçoit un flux d'air contenant des COV à une concentration déterminée, tandis que l'autre compartiment est alimenté par un flux d'air propre (Figure I - 7). Il s'agit donc d'injecter une

quantité de COV dans un compartiment et de suivre sa l'évolution de sa concentration dans l'autre compartiment pour déterminer sa perméation à travers le matériau investigué.

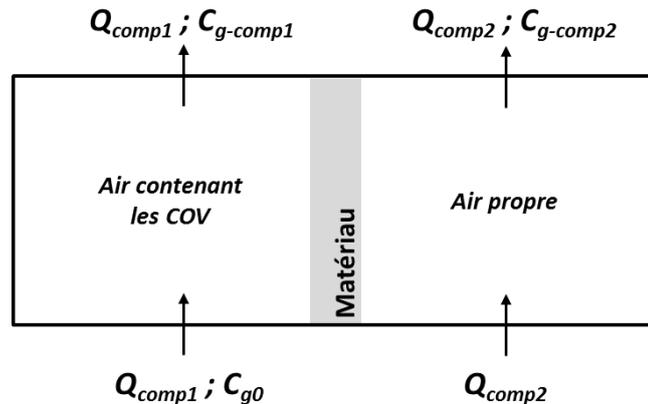


Figure I - 7 : Schéma de la méthode gravimétrique réalisée en deux compartiments.

Il est possible d'utiliser également une **méthode gravimétrique** pour obtenir la capacité de sorption d'un matériau. Selon cette méthode, le matériau est placé à l'intérieur d'une chambre inerte et étanche à l'air, placée à son tour sur une balance de précision. L'exposition du système matériau - chambre à une concentration en COV donnée à l'entrée du système engendre un gain de masse due à l'adsorption de COV sur le matériau. La capacité de sorption est obtenue à partir de la masse atteinte à l'état d'équilibre. Cette technique reste la plus utilisée pour la détermination des isothermes d'adsorption d'un matériau. La méthode gravimétrique peut être modifiée pour mesurer la perméabilité d'un matériau aux COV. Elle consiste donc à fixer un matériau scellé sur les bords à l'intérieur d'un conteneur inerte et étanche contenant un COV liquide au fond. L'étude de la perte de poids de COV en fonction de temps, au moyen d'une balance de précision, permettra de renseigner le taux de perméabilité du matériau.

Un autre type de mesure consiste à utiliser des **méthodes statiques** pour obtenir des informations sur la capacité de sorption et/ou de diffusion. Ce type de méthodes consiste à placer le matériau dans un conteneur étanche à l'air, en injectant une quantité connue de COV dans le récipient. Des échantillons d'air sont analysés jusqu'à ce que l'équilibre soit établi. Cette méthode est adaptée pour déterminer l'isotherme de sorption du matériau. Grâce à cette approche, les paramètres cinétiques comme la diffusion peuvent également être évalués à partir de la partie transitoire de ces expériences statiques (Tiffonnet *et al.*, 2002).

Enfin, les **méthodes calorimétriques** donnent des informations sur le coefficient de partage et elles sont basées sur la chaleur d'adsorption. Lors de l'adsorption, la chaleur dégagée est enregistrée par un microcalorimètre. Cependant, la chaleur d'adsorption peut être également déterminée à partir d'expériences dynamiques ou statiques, réalisées à différentes températures puisque le coefficient de partition est dépendant de la température (*cf. paragraphe 3.2.3.*).

4.3. Modélisation des phénomènes de sorption et de diffusion

À travers la littérature sont rapportés plusieurs modèles pour formaliser les phénomènes de sorption des COV aux surfaces et les phénomènes de diffusion au sein des matériaux en utilisant un jeu complexe de paramètres de nature empirique, physique ou mathématique. Le choix du modèle utilisé pour extraire les paramètres clés à partir des profils expérimentaux doit reposer sur plusieurs conditions :

- il doit être basé sur des *lois physiques et/ou chimiques* décrivant les processus mis en jeu, les modèles basés sur les théories existantes sont plus conseillés que les modèles empiriques ;
- le modèle préférable est le modèle le *plus simple mathématiquement* et présentant le minimum de paramètres inconnus ce qui facilite la résolution du modèle ainsi que l'interprétation des résultats et ;
- le modèle doit présenter un *ajustement adéquat* aux données mesurées expérimentalement.

Dans cette partie les modèles physiques développés dans la littérature pour décrire les processus de sorption et de diffusion seront décrits en allant du plus simple au plus complexe. Trois familles de modèles seront exposées : les modèles de sorption décrivant les phénomènes de sorption en surface uniquement, les modèles de diffusion décrivant les phénomènes de diffusion uniquement et les modèles de sorption et de diffusion combinant les deux phénomènes et qui sont les plus complexes.

➤ **Modèles de sorption**

Certains modèles supposent que les effets de sorption sont totalement réversibles (An *et al.*, 1999; Colombo *et al.*, 1993; Tichenor *et al.*, 1991; Won *et al.*, 2000). Autrement dit, la masse des COV adsorbée à la surface du matériau rejoint l'air de la pièce dès que la concentration du COV concerné dans l'air de la pièce devient plus faible que la quantité adsorbée à la surface du matériau. Ces modèles considèrent donc que les deux phénomènes d'adsorption et de désorption qui se produisent simultanément à la surface d'un matériau sont dominants par rapport à la diffusion dans le matériau considérée comme négligeable. Le taux d'adsorption est supposé proportionnel à la concentration des COV dans la masse d'air entourant le matériau (concentration en phase gazeuse) et le taux de désorption est proportionnel à la masse des COV adsorbée à la surface du matériau (concentration surfacique) selon les équations suivantes :

$$v_a = k_a C_g \quad \text{Équation I - 22}$$

$$v_d = k_d C_s \quad \text{Équation I - 23}$$

Avec:

v_a le taux d'adsorption de COV à la surface ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)

k_a la constante d'adsorption des COV à la surface ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)

C_g la concentration de COV en phase gazeuse ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

v_d le taux de désorption de COV de la surface ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)

k_d la constante de désorption des COV de la surface (h^{-1})

C_s la concentration de COV en surface du matériau ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)

Le **modèle de Tichenor** est certainement le modèle physique le plus fréquemment utilisé dans la littérature (Tichenor *et al.*, 1991) pour décrire l'évolution des concentrations C_g et C_s au cours du temps. Ce modèle repose sur l'utilisation de l'isotherme de Langmuir, selon laquelle l'adsorption à la surface lisse et homogène des matériaux s'effectue en monocouche, sur des sites ayant le même potentiel d'adsorption des COV (*cf. paragraphe 3.2.2.*). Ce modèle est représenté par les deux équations suivantes :

$$V \frac{dC_g}{dt} = R(t) - NC_gV - k_a C_g A + k_d C_s A \quad \text{Équation I - 24}$$

$$A \frac{dC_s}{dt} = Ak_a C_g - Ak_d C_s \quad \text{Équation I - 25}$$

Avec :

$R(t)$ le taux d'entrée de COV dans la chambre en fonction du temps ($\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$)

V le volume de la chambre (m^3)

N le taux de renouvellement d'air (h^{-1})

A la superficie du matériau (m^2)

Les profils de concentrations, obtenus à partir des essais réalisés en chambre d'essai d'émission selon la méthode dynamique décrite précédemment, peuvent être modélisés selon le modèle de Tichenor. Ceci permet alors d'extraire les valeurs des paramètres de sorption k_a , k_d ainsi que C_{se} qui représente la masse de COV adsorbée à l'équilibre par unité de surface du matériau ou désorbée une fois l'équilibre rompu. La Figure I - 8 illustre un exemple type du suivi de la concentration de COV par chromatographie dans une chambre d'essai d'émissions durant les phases d'adsorption et de désorption. La phase dite « d'adsorption » est comprise entre le temps 0 et t_e et correspond à la phase durant laquelle les COV s'adsorbent à la surface du matériau. Cette phase se termine par un équilibre au temps t_e où le matériau n'adsorbe plus de COV à sa surface. À ce moment, la chambre est alimentée par de l'air zéro et le matériau entame une phase dite « de désorption » où il restitue les COV préalablement adsorbés à sa surface durant la phase précédente. La phase située après t_e correspond donc à la phase de désorption des COV de la surface du matériau. Tichenor détermine au

temps d'équilibre t_e une concentration surfacique de COV adsorbée à la surface du matériau (C_{se-ads}) équivalente à celle désorbée de cette surface (C_{se-des}) à la fin de la phase de désorption et une concentration de COV dans la chambre en phase gazeuse (C_{ge}).

Tichenor définit également l'évolution de la concentration en COV en l'absence de tout effet de sorption en condition dite « No-Sink» (chambre vide) par l'équation suivante :

$$C_g(t) = C_{ge} e^{-Nt} \quad \text{Équation I - 26}$$

Ainsi l'aire A_c située entre la courbe d'adsorption ou de désorption et la courbe tracée en absence de tout effet de sorption (partie hachurée sur la figure ci-dessus), calculée par la méthode des trapèzes, permet de remonter à la masse C_{se} (adsorbée ou désorbée) selon l'équation suivante :

$$C_{se} = \frac{A_c N V - C_{ge} V}{A} \quad \text{Équation I - 27}$$

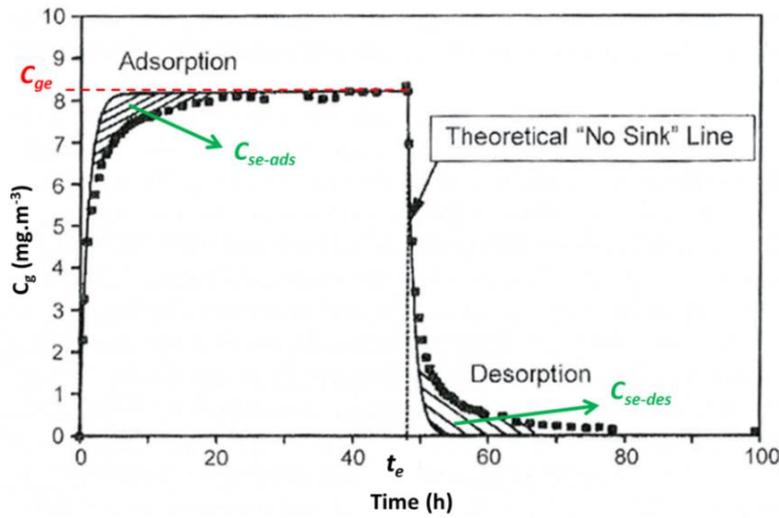


Figure I - 8 : Exemple des données obtenues avec l'expérience en chambre d'essai d'émissions adapté d'après A.Tichenor (2010).

Comme ce modèle considère une sorption complètement réversible, C_{se-ads} doit être égale à C_{se-des} . La détermination des constantes d'adsorption et de désorption k_a et k_d se fait par simple résolution analytique des équations I - 23 et I - 24, sur la phase de désorption en posant les conditions suivantes :

$$t = 0 \quad ; \quad C_g(0) = C_{ge} \quad \text{et} \quad C_s(0) = C_{se} = C_{ge} \frac{k_a}{k_d} = C_{ge} K_e$$

La solution analytique obtenue est :

$$C_g(t) = \frac{C_{ge} [(N - r_2)e^{-r_1 t} - (N - r_1)e^{-r_2 t}]}{r_1 - r_2} \quad \text{Équation I - 28}$$

Où,

$$r_{1,2} = \frac{(N + k_a L + k_d) \pm [(N + k_a L + k_d)^2 - 4Nk_d]^{1/2}}{2}$$

Les valeurs des paramètres de sorption k_a et k_d peuvent donc être obtenues par l'ajustement de l'équation I - 27 aux données expérimentales à l'aide d'un programme de régression non linéaire dédié pour ce type d'ajustement. Le Tableau I - 10 présente sans être exhaustif, les paramètres k_a et k_d rapportés dans les travaux de référence, en chambre d'essai d'émissions pour différents types de matériaux, et avec des COV qui figurent dans la liste de « COV prioritaires de la pollution d'intérieur » établie par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI).

Tableau I - 10 : Estimation des paramètres k_w , k_d et K_e pour des expériences réalisées en chambre expérimentales de 50 litres de volume et analysés par le modèle linéaire de Langmuir.

Référence	Matériau testé	COV	k_a (m.h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	K_e (m)
Won et al. (2000)	Tapis	Tétrachloroéthylène	0,31	0,32	0,97
	Revêtement de sol		0,41	0,34	1,2
	Plaque de plâtre	Ethylbenzène	0,07	0,27	0,26
	Revêtement de sol vinyle		0,06	0,22	0,27
Tichenor et al. (1991)	Revêtement de sol	Tétrachloroéthylène	0,13	0,13	0,97
		Ethylbenzène	0,08	0,08	0,95
	Plaque de plâtre	Tétrachloroéthylène	0,21	1,50	0,14
		Ethylbenzène	0,45	1,50	0,30
	Dalle de plafond	Tétrachloroéthylène	0,10	0,61	0,16
		Ethylbenzène	0,24	0,59	0,41
(Jorgensen et al., 1999)	Revêtement de sol		0,25	0,41	0,62
	Revêtement de sol PVC	Toluène	0,07	0,26	0,27
(An et al., 1999)	Carreaux de Vinyle	Ethylbenzène	0,26	2,74	0,10
		1,4-dichlorobenzène	0,25	0,83	0,3
	Cloison sèche peinte	Ethylbenzène	0,25	5,43	0,05
		1,4-dichlorobenzène	0,32	0,28	1,1
	Carreaux de plafond	Ethylbenzène	1,13	3,65	0,31
		1,4-dichlorobenzène	1,40	0,92	1,5
	Revêtement de sol	Ethylbenzène	0,67	0,64	1,1
		1,4-dichlorobenzène	0,60	0,16	3,8
Corsi et al. (1999)	Revêtement de sol	Méthyl-t-butyl ether	0,76	4,9	0,16
		Toluène	0,49	0,29	1,7
	Plaque de plâtre peinte	Tétrachloroéthylène	0,44	0,25	1,8
		Méthyl-t-butyl ether	0,07	0,12	0,58
		Toluène	0,10	0,60	0,17
		Tétrachloroéthylène	0,06	0,45	0,13
Won et al. (2001)	Plaque de plâtre vierge	Toluène	0,21	1,70	0,12
		Ethylbenzène	0,21	0,87	0,24
		Dichlorobenzene	0,54	0,49	1,10
		Trichlorobenzene	0,68	0,32	2,13
		Isopropanol	0,79	0,11	7,2
		MTBE	0,46	1,6	0,29
		Perchloroethylene	0,12	1,1	0,11
		Methyl tert-butyl ether (MTBE)	0,46	1,6	0,29

Référence	Matériau testé	COV	k_a (m.h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	K_e (m)
Won et al. (2001)	Plaque de plâtre peinte	Toluène	0,10	0,60	0,17
		Ethylbenzène	0,07	0,27	0,26
		Dichlorobenzene	0,26	0,25	1,0
		Trichlorobenzene	0,50	0,29	1,7
		Isopropanol	0,08	0,24	0,33
		Cyclohexane	0,01	0,18	0,06
		MTBE	0,07	0,12	0,58
		Perchloroethylene	0,06	0,45	0,13
Won et al. (2001)	Revêtement de sol vinyle	Methyl tert-butyl ether (MTBE)	0,07	0,12	0,58
		Toluène	0,09	0,66	0,4
		Ethylbenzène	0,06	0,22	0,27
		Dichlorobenzene	0,23	0,13	1,77
		Trichlorobenzene	0,53	0,17	3,12
		Perchloroethylene	0,07	0,39	0,18

Toutefois, ce modèle traitant les processus de sorption agissant en surface est adapté aux matériaux non poreux. Pour les matériaux poreux, les processus de diffusion relativement lents au sein du matériau sont à considérer.

➤ Modèles de diffusion

Des modèles ont été développés afin de décrire la diffusion au sein des matériaux poreux indépendamment des processus de sorption en surface. Dans cette optique, Hansson (2003) a proposé un modèle simple pour décrire le coefficient de transfert de masse K_g à travers le matériau. Son modèle est adapté à l'étude des variations de concentration dans les deux compartiments de la méthode dynamique modifiée (Figure I - 7) selon les équations suivantes :

$$V \frac{dC_{g-comp1}}{dt} = Q_{comp1} (C_{g0} - C_{g-comp1}) + K_g A (C_{s-comp1} - C_{g-comp1}) \quad \text{Équation I - 29}$$

$$V \frac{dC_{g-comp2}}{dt} = K_g A (C_{s-comp2} - C_{g-comp2}) - Q_{comp2} C_{g-comp2} - g A C_{g-comp2} \quad \text{Équation I - 30}$$

Avec :

- K_g le coefficient de transfert de masse (m.s⁻¹)
- g la constante décrivant le déclin de COV dû à une sorption irréversible dans la chambre (m.s⁻¹)
- A la surface du matériau (m²)
- V le volume de chacun des compartiments (supposés égaux) (m³)
- $C_{g-comp2}$ la concentration de COV en phase gazeuse mesurée en sortie du compartiment 2 recevant l'air propre (µg.m⁻³)

- $C_{g-comp1}$ la concentration de COV en phase gazeuse mesurée en sortie du compartiment 1 recevant l'air contenant les COV ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
- $C_{s-comp1}$ la concentration de COV en phase gazeuse à l'interface entre le matériau et la masse d'air du compartiment 1 ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
- $C_{s-comp2}$ la concentration de COV en phase gazeuse à l'interface entre le matériau et la masse d'air du compartiment 2 ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
- Q_{comp1} le débit d'air dans le compartiment 1 ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
- Q_{comp2} le débit d'air dans le compartiment 2 ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)

Par ailleurs, le modèle « **K-diffusion** » a été développé par Dunn *et al.* (1993) pour analyser une expérience réalisée selon la méthode gravimétrique classique et déterminer le paramètre D_m . Il considère la diffusion au sein du matériau comme étant le seul phénomène régissant les variations des concentrations dans la chambre, la sorption des COV à la surface du matériau étant négligeable à l'inverse du modèle de Tichenor. Les équations relatives à ce modèle sont détaillées ci-dessous :

$$\frac{\partial C_m(x,t)}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Équation I - 31}$$

$$C_m(+0,t) = C_g(t) \quad \text{Équation I - 32}$$

Avec :

- D_m le coefficient de diffusion des COV au sein du matériau ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
- C_m la concentration de COV dans le matériau ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
- C_g la concentration de COV en phase gazeuse dans la masse d'air ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
- x la position dans le matériau (m) avec $x = \text{zéro}$ correspond à la surface du matériau (voir Figure I - 3)
- t le temps (s)

Néanmoins, ces modèles simples développés pour étudier uniquement la diffusion au sein du matériau, restent incomplets du fait qu'ils négligent la sorption des COV en surface.

➤ **Modèles de sorption et de diffusion**

Des modèles plus complets ont alors été développés pour représenter à la fois les phénomènes de sorption en surface et la diffusion.

Ainsi, Jorgensen *et al.* (2000) présentent un modèle qui associe le phénomène de diffusion exprimé par la seconde loi de Fick aux phénomènes de sorption décrits par le modèle de Tichenor selon trois équations :

$$V \frac{dC_g}{dt} = R(t) - NC_g V - k_a C_g A + k_d C_s A \quad \text{Équation I - 33}$$

$$A \frac{dC_s}{dt} = k_a C_g A - k_d C_s A - k_{diff} (C_s - C_m) A \quad \text{Équation I - 34}$$

$$A \frac{dC_m}{dt} = k_{diff} (C_s - C_m) A \quad \text{Équation I - 35}$$

Avec:

k_{diff} la constante de diffusion des COV au sein du matériau (h^{-1})

C_s la concentration de COV en surface du matériau ($\mu g.m^{-2}$)

C_m la concentration de COV dans le matériau ($\mu g.m^{-2}$)

Axley (1991) a développé un modèle permettant de décrire le transport de COV à travers la couche limite située au-dessus de la surface du matériau (cf. paragraphe 3.1.). Cependant, il considère qu'à l'échelle temporelle étudiée, l'équilibre est atteint pour la sorption des COV à l'interface du matériau avec l'air alors qu'il ne l'est pas pour le processus de diffusion des COV au sein du matériau, le processus de diffusion étant très lent. Il considère donc que l'isotherme d'adsorption linéaire est applicable quand les concentrations de COV sont faibles, telles que dans des environnements intérieurs. Son modèle est décrit par les équations suivantes :

$$M = \rho_{air} S h_m (C_{int} - C^*) \quad \text{Équation I - 36}$$

$$C_m = K_p C^* \quad \text{Équation I - 37}$$

Avec :

K_p le coefficient de partition entre la phase gazeuse et la phase adsorbée (m)

En revanche, certains auteurs considèrent que la diffusion des COV au sein du matériau est parfois plus importante que le transfert de masse de COV à travers la couche limite. Pour cette raison, le modèle de diffusion contrôlée par la sorption ou « **Diffusion-Controlled Sorption Model** », a été proposé par J.Little *et al.* (1996) pour prendre en compte le phénomène de diffusion au sein du matériau. Ce modèle réunit à la fois le modèle de sorption en équilibre aux interfaces décrit ci-dessus par Axley et le modèle de diffusion décrit par la loi de Fick.

$$\frac{\partial C_m(x,t)}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Équation I - 38}$$

$$C_m(0,t) = K_p C^*(t) \quad \text{Équation I - 39}$$

$$C_m(L,t) = 0 \quad \text{Équation I - 40}$$

Enfin, Yang *et al.* (2001) a développé un modèle numérique désigné par « **Numerical Model** » qui prend en considération la sorption à la surface décrite par un coefficient de partition K_p et la diffusion au sein du matériau. Ce modèle peut être utilisé pour simuler les processus de sorption et la qualité de l'air en environnement intérieur selon les équations suivantes :

$$\frac{\partial C_m(x,t)}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Équation I - 41}$$

$$C_m(0,t) = K_p C_a^*(t) \quad \text{Équation I - 42}$$

$$C_m(L,t) = 0 \quad \text{Équation I - 43}$$

D'un autre point de vue, un modèle tridimensionnel ou « **3-D model** » a été développé (Hansson, 2003) et il considère le transport des COV dans la masse d'air et leur sorption à la surface du matériau (selon une isotherme d'adsorption en monocouche) en couplage avec un modèle de diffusion. La particularité de ce modèle est la conversion des transferts de masse de COV à des transferts analogues de chaleurs pour représenter la diffusion au sein du matériau comme le représente le Tableau I - 11.

Tableau I - 11 : Paramètres utilisés par (Hansson, 2003) pour passer du transfert de COV en masse à un transfert équivalent en chaleur.

Transfert de masse de COV	Transfert équivalent de chaleur
Concentration, C (kg.m ⁻³)	Température, T(K)
Coefficient de diffusion, D (m ² .s ⁻¹)	Coefficient de conduction de chaleur, k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Coefficient de transfert de masse	Coefficient de transfert de chaleur, h (W.m ⁻² .K ⁻¹)
Constante de la loi de Henry pour la sorption k_i	Capacité calorifique, C_p (J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Pente de l'isotherme linéaire de sorption K_s (m)	Capacité calorifique multipliée par l'épaisseur du matériel (J.m.Kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Flux de masse (Kg.m ⁻² .s ⁻¹)	Flux de chaleur (W.m ⁻² .s ⁻¹)

En conclusion, les modèles basés sur les lois physiques ont été décrits afin de caractériser le comportement des matériaux dans un environnement donné. Mathématiquement, les modèles les plus complexes et intégrant un jeu vaste de paramètres, présentent un meilleur ajustement aux données expérimentales. Néanmoins, ces modèles nécessitent un calcul lourd par rapport aux modèles simples et peuvent présenter un plus grand biais dû à l'instabilité mathématique des solutions (Jorgensen *et al.*, 2000). L'applicabilité de ces modèles théoriques reste encore à valider expérimentalement pour une large gamme de matériaux

4.4. Validation des modèles de puits

Les travaux expérimentaux à l'échelle de laboratoire souvent exécutés en chambre de plusieurs litres, constituent un choix d'expérimentation assez fréquent dans la littérature pour étudier les

processus de sorption et/ou diffusion. Les modèles pré-cités, quant à eux, permettent de décrire mathématiquement ces processus. Les modèles simples tels que le modèle de Langmuir ont été utilisés pour extraire, à partir de données expérimentales, des paramètres de sorption (Tableau I - 10). Cependant, peu de travaux portent sur la comparaison des mesures et des modèles, en particuliers pour les modèles les plus complexes. Cela est pourtant nécessaire non seulement pour valider l'utilisation de ces modèles mais aussi pour étudier la représentativité des paramètres déterminés à l'échelle du laboratoire dans les chambres d'essai d'émission.

Dans cette optique de validation des modèles utilisés, Yang *et al.* (2001) a développé une nouvelle approche à l'échelle du laboratoire, afin de simuler les variations de concentrations de trois COV différents dans une chambre de 0,05 m³ contenant une plaque de plâtre, et de valider ainsi son modèle. Les coefficients de diffusion et de partage utilisés dans cette approche ont été déterminés expérimentalement en chambre. La distribution des vitesses d'air dans la chambre ont été également introduit dans le modèle après les avoir simulé par une approche *CFD (Computational Fluid Dynamics)*. Cependant, le modèle n'a pas réussi à prédire les concentrations dans la chambre de manière satisfaisante. Cette différence peut être expliquée par une grande incertitude sur les valeurs choisies pour les coefficients de partage et de diffusion.

A l'échelle du terrain, les mesures de concentrations réalisées peuvent être également confrontées aux concentrations prédites par les modèles. Ce dernier type d'études se trouvant en nombre limité, on rapporte l'étude de Won *et al.* (2001) qui concerne une maison constituée de deux étages et du rez-de-chaussée (5.10⁵ litres de volume), dans laquelle le toluène a été utilisé comme une source de COV et dont les variations de concentrations ont été mesurées. Les données mesurées ont été confrontées à celles modélisées en utilisant les paramètres déterminés au laboratoire par les expériences de chambre (de 50 à 1000 L). Il en déduit que le modèle sous-estime 9 fois les concentrations mesurées en mettant l'accent sur deux phénomènes responsables de cette différence. D'une part, un brassage incomplet de la masse d'air dans la maison testée pourrait conduire à un biais dans la mesure des concentrations, et d'autre part la mauvaise représentation des propriétés de sorption des matériaux présents dans la maison, suite à l'utilisation de paramètres dérivés des essais réalisés en chambre à l'échelle du terrain.

Il est donc primordial de déterminer les valeurs des paramètres de sorption élémentaires des COV pour des matériaux présents en environnements réels et sous des conditions représentatives de ces environnements.

5. Problématique, objectifs et cadre de la thèse

Au vu de l'analyse rapide des modèles prédictifs (*cf. paragraphe 2.4.*) actuellement utilisés, il semble donc qu'aucun d'entre eux ne permette d'appréhender par la voie numérique et de manière

correcte et complète les phénomènes élémentaires d'interactions des polluants avec les surfaces. Cette lacune s'explique en partie par la limitation des moyens informatiques qui a précisément souvent conduit à privilégier l'aspect numérique au détriment de la finesse physique. Si les modèles de prédiction reposent sur la représentation des phénomènes de réactivité chimique des COV en phase homogène et hétérogène, des paramètres d'émissions de COV par les matériaux émissifs et les apports de COV par le renouvellement d'air, les processus élémentaires de sorption de ces COV sur les surfaces des matériaux de construction présents dans ces environnements, méritent d'être mieux renseignés et pris en compte par les modèles de prédiction afin de déterminer leurs impacts sur les concentrations intérieures.

Les paramètres de sorption ont été renseignés dans plusieurs travaux de la littérature et sont déterminés par des expériences réalisées à l'échelle du laboratoire. En revanche, la validation des modèles à l'échelle du terrain montre que les paramètres de sorption déterminés au laboratoire ne sont pas représentatifs des propriétés que peuvent avoir les matériaux présents dans des environnements réels. Jørgensen et al. (2000) mettent l'accent sur le besoin de réaliser des mesures sous des conditions contrôlées sur le terrain, avec un mélange de plusieurs sources de COV et plusieurs types de surfaces de matériaux de construction. En effet, les conditions réelles d'un espace clos peuvent induire des effets de sorption différents de ceux trouvés en conditions expérimentales de chambre d'essai d'émission, dus à des effets de synergie qui peuvent s'instaurer en présence des combinaisons différentes de matériaux et de COV sur le terrain. En conséquent, il est primordial d'effectuer des mesures in-situ de ces paramètres qui constituent des données d'entrées essentielles pour un modèle de prédiction de la qualité de l'air intérieur. Cette approche permettra de mieux comprendre l'effet des phénomènes de sorption sur les concentrations de polluants. Par ailleurs, ceci devrait permettre également d'améliorer les essais de laboratoire et de rapprocher les conditions de leur réalisation ceux du terrain, en vue d'une prédiction plus complète de la qualité de l'air intérieur.

Ainsi, un projet de grande ampleur, couplant des mesures de terrain et une modélisation détaillée, a pour objectif d'apporter les renseignements nécessaires à la description de l'ensemble des processus, physiques (émission, dépôt, adsorption/désorption) et chimiques (oxydation en phase gazeuse, décomposition de surface, formation de particules), responsables de la présence de polluants en air intérieur dans des bâtiments non résidentiels à basse consommation énergétique (BBC). Dénommé **MERMAID**, **M**esures **E**xpérimentales **R**épresentatives et **M**odélisation **A**ir Intérieur **D**étaillée, ce projet cherche également à étudier à l'échelle du terrain les paramètres de sorption des COV aux surfaces intérieurs afin d'évaluer l'importance de ces phénomènes sur les variations de concentrations de COV. C'est ainsi que ce travail de thèse vient s'inscrire dans le cadre du projet MERMAID (PRIMEQUAL), afin d'apporter les éléments de réponse concernant la mesure des paramètres d'interactions des polluants gazeux aux surfaces intérieures.

L'ambition de ce travail de thèse est donc de développer une méthodologie de mesure des paramètres de sorption basée sur un dispositif transportable pouvant être déployé dans le cadre des campagnes intensives du projet MERMAID. L'atteinte de cette ambition passe par la réalisation de plusieurs objectifs selon une démarche déclinée comme suit :

1- Développement analytique d'une nouvelle méthodologie de mesures in-situ des paramètres de sorption des COV aux surfaces des matériaux de construction

Les efforts porteront notamment sur l'emploi d'une cellule d'essai d'émissions FLEC (Field and Laboratory Emission Cell), couplée à un analyseur rapide de COV (PTR-MS) pour la mesure des paramètres de sorption in-situ. En premier lieu, l'étude de la faisabilité de ce couplage pour la mesure des paramètres de sorption des COV aux surfaces sera étudiée. Ensuite l'optimisation des conditions d'utilisation de ce dispositif sera également réalisée afin de bien définir les limites d'applicabilité de la méthodologie envisagée. Enfin, des essais seront menés afin d'examiner le niveau de répétabilité des mesures et la robustesse de la méthodologie développée. Ce premier objectif décliné en plusieurs étapes constitue le cœur du deuxième chapitre de ce manuscrit.

2- Comparaison de la nouvelle méthodologie avec la méthode de référence

Cette partie de travail décrite dans le troisième chapitre, permettra de comparer la nouvelle méthodologie FLEC-PTRMS à la méthode de la chambre d'essai d'émission classiquement utilisée dans la littérature pour la mesure des paramètres de sorption des COV aux surfaces des matériaux de construction. Des essais comparables à ceux réalisés en FLEC seront menés dans une chambre d'essai d'émission CLIMPAQ de 50 litres couplée à un analyseur GC, sous des conditions opératoires similaires. Le modèle mathématique utilisé afin d'extraire les paramètres de sorption est adapté aux conditions d'utilisation des chambres de grand volume et permettra de prendre en compte les effets de sorption potentiels aux parois internes de la chambre d'essai d'émission ainsi que les phénomènes de transport des polluants en phase gazeuse en présence d'une couche limite potentiellement formée en surface du matériau.

3- Déploiement du dispositif dans le cadre des campagnes intensives MERMAID

La méthodologie conçue à la échelle du laboratoire sera utilisée à l'échelle du terrain, pour mesurer les paramètres de sorption des principales surfaces présentes dans un bâtiment performant en énergie dans le cadre du projet MERMAID. Les paramètres de sorption obtenus à l'issue des deux campagnes intensives, ainsi que l'étude de la variabilité spatio-temporelle de ces paramètres pour les grandes surfaces, seront renseignés dans le quatrième chapitre. Ces données ainsi que les mesures des taux d'émission d'une large gamme de COV par les surfaces, serviront comme données d'entrée à un modèle de prédiction de la qualité de l'air intérieur qui est développé dans le cadre du projet MERMAID.

4- Etude de certains des paramètres d'influence sur la mesure des paramètres de sorption

Un travail supplémentaire sera également mené afin d'étudier les phénomènes de compétition d'adsorption agissant en présence d'humidité ou de différents types de COV. Sans être exhaustive, cette partie de travail permet tout au plus d'aborder les biais de mesures causés par les compétitions de sorption entre les COV utilisés dans la campagne MERMAID. Il serait aussi intéressant de vérifier si les taux d'humidité présents en air intérieur [30 - 70 %], pourront agir sur la mesure des paramètres de sorption.

Chapitre II

***Développement d'une nouvelle méthodologie par
couplage FLEC-PTRMS pour mesurer in-situ les
paramètres de sorption des COV aux surfaces des
matériaux de construction***

Comme il a été mis en évidence dans le premier chapitre, la mesure in-situ des paramètres de sorption des COV à la surface des matériaux de construction est cruciale pour alimenter les modèles de prédiction de la QAI avec des données représentatives des environnements réels, à savoir celles du terrain. Jusqu'à présent, ce type de mesure a toujours été réalisé dans des chambres d'essai d'émission à l'échelle du laboratoire. Ainsi le développement d'un dispositif analytique et d'une méthodologie de mesure adaptée pour des applications de terrain constitue un nouveau défi dans le cadre des études de menées dans les environnements intérieurs.

Ce chapitre a pour objectif de décrire la nouvelle méthodologie développée et adoptée pour la mesure des paramètres de sorption sur le terrain. Ainsi, il présentera dans une première étape la nouvelle méthodologie, accompagnée d'une justification des choix concernant l'instrumentation, les espèces gazeuses et les matériaux testés. Dans une deuxième étape, la validation de la robustesse de la méthodologie et ses limites d'applicabilité, seront également abordées.

1. Etude préliminaire : Stratégie métrologique

Préalablement aux choix des outils et des conditions expérimentales pour la mesure des paramètres de sorption des COV aux surfaces, il convient de fixer les objectifs et contraintes qui encadrent le développement de notre dispositif de mesure.

Destiné à des applications de terrain, le dispositif doit respecter plusieurs conditions telles que:

- la **transportabilité** ;
- la **rapidité des mesures** réalisées, c-à-d dans des délais de temps raisonnables de l'ordre de quelques heures ; et
- la possibilité d'**évaluer** les constantes de sorption de chaque COV de façon **individuelle** pour chaque matériau de construction présent dans un environnement intérieur.

Le choix du dispositif envisagé s'est alors porté sur un couplage d'une cellule d'essai d'émission FLEC, communément utilisée pour les mesures des taux d'émission des matériaux (*cf. Chapitre I, paragraphe 4.1.2.*) et d'un Spectromètre de masse à transfert de proton ou PTR-MS (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometer). D'emblée, le choix de la cellule FLEC s'est imposé puisqu'elle présente l'avantage d'être utilisable sur le terrain en la fixant directement sur les surfaces parfaitement planes, homogènes et non poreuses. Bien que ces conditions d'utilisation soient limitantes pour certains matériaux (moquettes, tapis, murs enduits, mousse d'acoustique, dalle de plafond...etc.), l'utilisation de la FLEC fixée à la surface du matériau est une méthode non-destructive, permettant d'effectuer des mesures sans découpage des matériaux et sans risque d'émission plus importante sur les bords découpés, contrairement à la méthode de la chambre d'essai d'émission. De plus, la cellule FLEC permet la réalisation d'une mesure sur un matériau tel qu'il a été installé dans un

environnement intérieur comme les revêtements collés, les matériaux peints ou les matériaux « sandwichs » formés de plusieurs couches de matières...etc. En plus, le faible volume de la FLEC (35 mL) permet de mener des expériences de sorption plus rapidement qu'en chambre d'essai d'émission de plusieurs litres de volume.

Afin d'appuyer notre choix et avant la mise en place du dispositif expérimental, des simulations numériques ont été effectuées selon l'équation II - 1 de Tichenor *et al.* (1991) (*cf. Chapitre I, paragraphe 4.2.3.*). Ces simulations permettent de comparer les échelles temporelles d'évolution des concentrations des espèces en sortie d'une FLEC et d'une chambre d'essai d'émission de 36 litres en prenant en compte leurs différentes caractéristiques (volume, taux de renouvellement d'air, facteur de charge...etc.).

$$C_g(t) = \frac{C_{ge} [(N - r_2)e^{-r_1 t} - (N - r_1)e^{-r_2 t}]}{r_1 - r_2} \quad \text{Équation II - 1}$$

$$r_{1,2} = \frac{(N + k_a L + k_d) \pm [(N + k_a L + k_d)^2 - 4Nk_d]^{1/2}}{2}$$

Avec :

$C_g(t)$ la variation de la concentration de COV en phase gazeuse en sortie de la chambre ou de la cellule FLEC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

C_{ge} la concentration de COV en équilibre atteinte en fin de la phase d'adsorption ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

V le volume de la chambre (m^3)

L le facteur de charge, rapport de la surface du matériau sur le volume de la chambre ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)

k_a la constante d'adsorption des COV à la surface (m.h^{-1})

k_d la constante de désorption des COV de la surface (h^{-1})

L'évolution des concentrations en sortie des deux chambres a été simulée pendant la phase de désorption pour deux matériaux, à savoir une plaque de plâtre et un revêtement de sol, ayant des valeurs de k_a et k_d rapportées dans la littérature (Tableau II - 1). Deux hypothèses ont été prises en compte afin de pouvoir appliquer le modèle de Tichenor sur la surface du matériau considéré. D'une part, tout effet d'adsorption sur les parois de la cellule est considéré négligeable et d'autre part la concentration est supposée parfaitement homogène dans les deux enceintes.

Tableau II - 1 : Paramètres utilisés pour la simulation des concentrations en sortie de la chambre de 36L et de la FLEC.

Paramètres	Chambre	FLEC	Ethylbenzene		
			Matériau	k_a (m.h^{-1})	k_d (h^{-1})
Volume; V (m^3)	$3,6 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-5}$			
Surface du matériau exposée; S (m^2)	0,0177	0,0177	Plâtre	0,58*	1,9*
Taux de renouvellement d'air; N (h^{-1})	0,5	600	Revêtement de sol	0,08*	0,09*

*(Tichenor *et al.*, 1991)

La Figure II - 1 représente l'évolution temporelle de la concentration simulée en sortie de la chambre de 36 litres (a) et en sortie de la FLEC (b). L'instant zéro correspond au moment où

l'enceinte a été alimentée avec de l'air zéro, suite à une phase où le matériau était en équilibre avec un flux d'air contenant un polluant à la concentration C_{ge} de $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Ces profils de désorption montrent que la décroissance des concentrations est plus rapide dans le cas de la cellule FLEC quel que soit le matériau utilisé. Si l'on se restreint aux premières minutes de la décroissance, une différence est d'ores et déjà visible entre les différents matériaux dans le cas de la cellule FLEC, contrairement à la chambre de grand volume. En effet, dans la chambre de 36 L, une réduction de 90 % de la concentration C_{ge} est atteinte après une durée de 4,6 heures en absence de matériau, 5,4 heures pour le revêtement de sol et 5,7 heures pour la plaque de plâtre. Pour la FLEC, une réduction de 90 % de la concentration est atteinte au bout de 14 secondes en absence de matériau, 19 secondes pour le revêtement sol et 58 minutes pour la plaque de plâtre. L'expérience menée en FLEC est donc plus rapide, mais aussi plus « discriminante » car des différences apparaissent rapidement entre les matériaux simulés. En outre, dans le cas d'une expérience réalisée sans matériau, la décroissance des concentrations est instantanée dans la cellule FLEC grâce à son taux de renouvellement élevé, alors que dans une chambre d'essai la décroissance est plus lente et se rapproche du profil obtenu en présence d'un matériau.

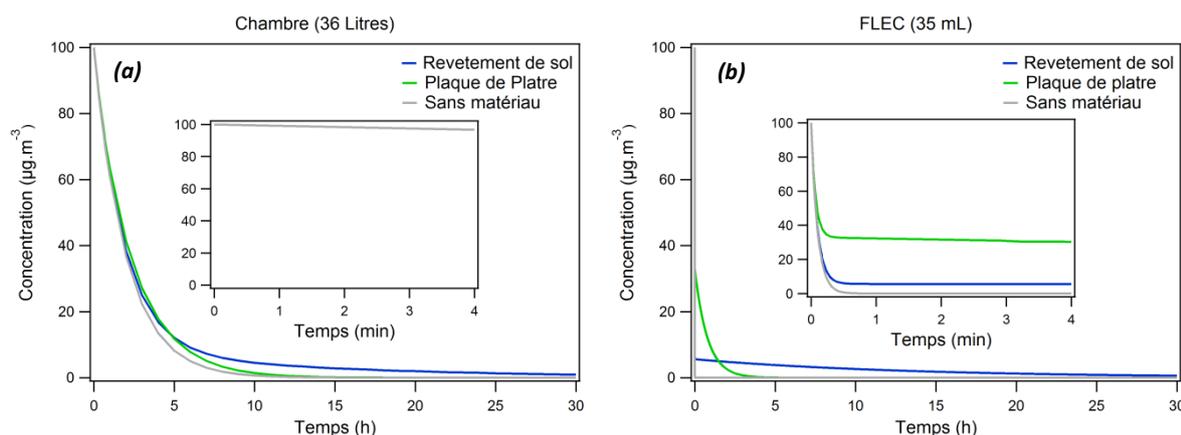


Figure II - 1 : Décroissance des concentrations en phase de désorption pour différents matériaux, (a) en chambre d'essai d'émission de 36 litres et (b) en cellule FLEC de 35 mL, sur des échelles de temps de l'ordre de la minute et de l'heure.

Les simulations numériques présentées en Figure II - 1, indiquent donc que dans le cas de la cellule d'émission FLEC, il est possible de suivre l'évolution des concentrations sur des temps plus courts qu'avec une chambre d'essai d'émission de plusieurs dizaines de litres de volume, et de voir sur des échelles temporelles courtes des différences en termes de concentrations pour des matériaux ayant des propriétés de sorption différentes. Ce résultat montre tout son intérêt pour la réalisation de mesures lors de campagnes de terrain, pour lesquelles la durée des mesures est un paramètre important à considérer. D'un autre côté, l'étude de l'équation II - 1 qui est une double exponentielle montre que les premières minutes de l'expérience de désorption régissent la détermination de la valeur du paramètre k_a alors que la deuxième partie de la courbe permet la

détermination de la valeur de k_d . La Figure II - 2 montre la variation du profil de concentration obtenu en cellule FLEC pour le couple $(k_a ; k_d)$ relatif au revêtement de sol reporté dans le Tableau II - 1. La Figure II - 2 (a) montre la variation de ce profil en fonction de la valeur de k_a , multipliée par un facteur de 0,1 ; 2 et 10, tout en gardant le paramètre k_d constant. Les premières minutes de la décroissance sont affectées par le changement de la valeur du paramètre k_a . Contrairement, le changement de la valeur de k_d en la multipliant par un facteur de 0,1, 2 et 10 et en gardant le paramètre k_a constant, montre une variation au niveau de la deuxième partie de la courbe (Figure II - 2 (b)).

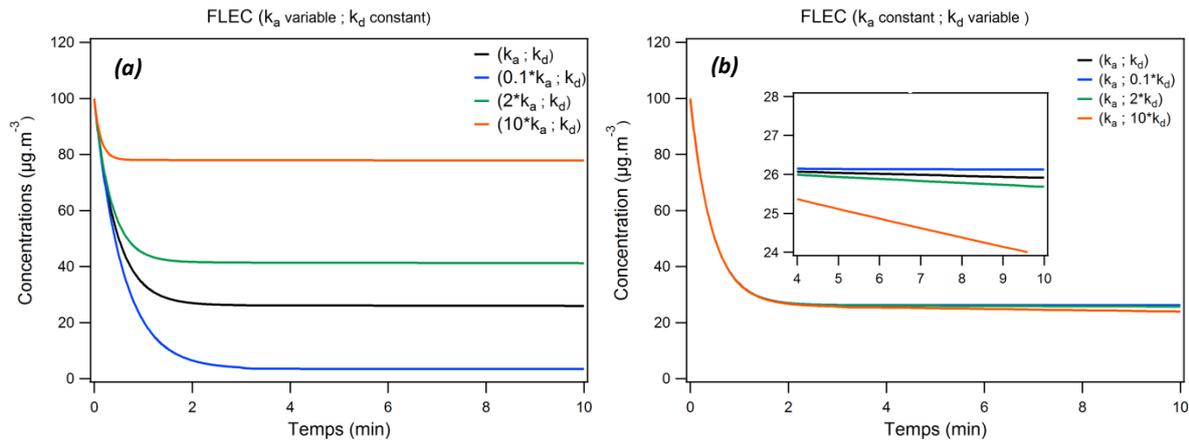


Figure II - 2 : Étude de la décroissance des concentrations en fonction de la variation du paramètre k_a (a) ou du paramètre k_d (b).

Néanmoins, cette différence de comportement sur une échelle de temps réduite, révèle un fort besoin de réaliser les mesures de concentrations en sortie de la cellule FLEC avec un outil analytique rapide, permettant de tracer le profil des concentrations avec une résolution temporelle élevée, en particulier pour les premières minutes de l'essai. Les différentes méthodologies classiques de mesure des concentrations comme l'échantillonnage sur cartouches d'adsorbants ou l'utilisation de la chromatographie gazeuse on-line ou off-line, se montrent limitantes en termes de résolutions temporelles, voire de limites de détection (cf. Chapitre 1, paragraphe 1.3.4.). En conséquent, le PTR-MS a été choisi en raison de sa capacité à mesurer une large gamme de COV avec une résolution temporelle élevée (de l'ordre de la seconde) et une bonne sensibilité (de l'ordre de quelques ppt au ppb). Malgré le poids élevé du PTR-MS (Kore Inc.) d'environ 200 kg, cet outil a été conçu pour être transporté sur le terrain, comme cela est réalisé fréquemment dans le cadre de campagnes de mesures en air extérieur (De Gouw *et al.*, 2007; Taipale *et al.*, 2008) et récemment sur des chambres de grands volumes (Schripp *et al.*, 2014).

Pour conclure, la mesure des paramètres de sorption à une échelle temporelle réduite nécessite l'utilisation de la cellule FLEC, adaptée pour des investigations de terrain, en couplage avec un analyseur rapide des COV tel que le PTR-MS, permettant de réaliser un suivi, à très haute résolution

temporelle, des variations de concentrations d'une large gamme de COV présents en air intérieur. Ce couplage répond donc bien aux exigences fixées.

2. Dispositif expérimental et méthodologie adoptée

2.1. Description du dispositif expérimental

Le dispositif FLEC-PTRMS présenté sur la Figure II - 3 est formé de trois grandes parties regroupant les systèmes de génération des mélanges gazeux, la cellule FLEC comme enceinte d'échantillonnage et le PTR-MS, l'outil analytique de mesure des concentrations en COV.

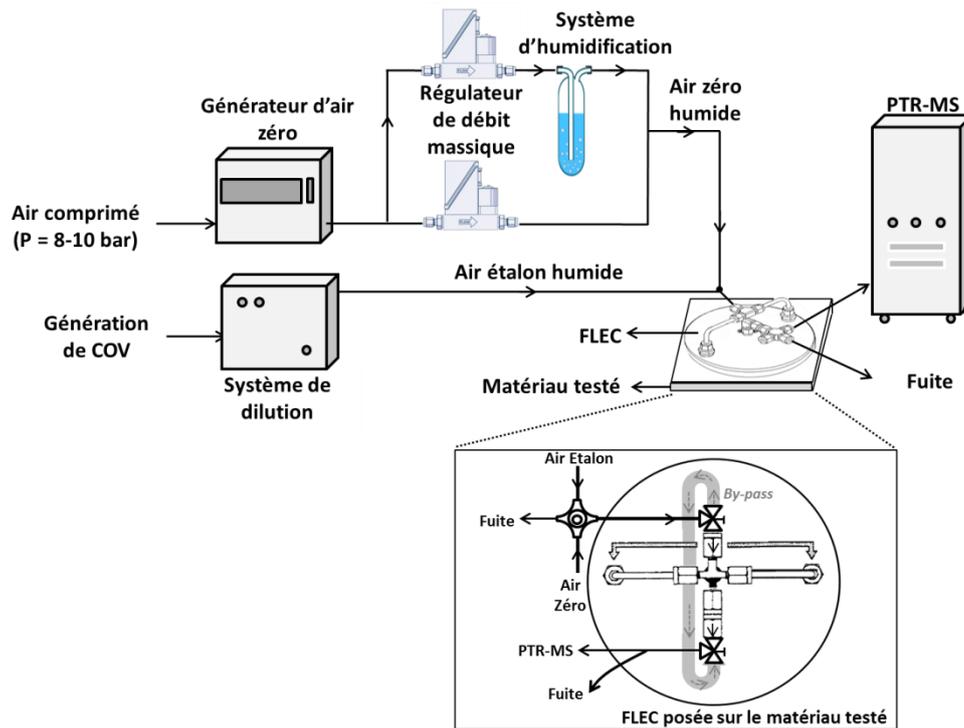


Figure II - 3 : Schéma du couplage FLEC-PTRMS pour la réalisation des expériences adsorption-désorption.

Deux systèmes de génération sont utilisés pour alimenter la cellule FLEC soit avec de l'air « pollué » dit « air étalon » contenant des COV, pour la phase d'adsorption, soit de l'air propre dit « air zéro » pour la phase de désorption. Ainsi, au niveau de l'entrée de la cellule FLEC, une vanne 4 voies permet de réaliser le basculement entre les deux systèmes. Ces deux systèmes permettent d'assurer la stabilité de la génération du mélange gazeux selon la concentration désirée et de réaliser les expériences sous des conditions stables. La fuite au niveau de la vanne 4 voies, placée en amont de la FLEC, permet d'éviter une surpression au niveau de l'un des systèmes de génération quand l'autre alimente la cellule FLEC. Une partie du flux d'air en sortie de la cellule FLEC est analysée par le PTR-MS qui présente un débit d'échantillonnage de $145 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ dans les conditions de ce travail. Une fuite est installée également en sortie de la cellule FLEC afin d'éviter toute influence de l'environnement extérieur sur la concentration des COV échantillonnés. Deux vannes trois voies

connectent l'entrée et la sortie de la FLEC avec un tube en inox appelé aussi « By-pass ». Ce By-pass permet de diriger le flux normalement entrant dans la FLEC vers l'outil analytique, sans passer par la cellule, afin de réaliser les mesures du bruit de fond et des concentrations des mélanges gazeux étalons. Cette configuration permet ainsi de faciliter la réalisation de l'expérience sans avoir besoin de démonter les voies d'alimentation et d'échantillonnage, pour éviter ainsi toute fuite indésirable suite au démontage.

La FLEC (20 cm de diamètre et 2 cm d'épaisseur), le PTR-MS (64 × 84 × 170 cm) et les systèmes de génération d'air placés sur un chariot (100 × 50 × 70 cm), présentent un ensemble de taille raisonnable pouvant être déployé dans le cadre de campagnes de mesures intensives menées en air intérieur. Toutefois, ce dispositif reste un outil délicat à déployer ayant pour finalité des travaux de recherche et il ne peut pas être considéré comme un outil de diagnostic rapide.

2.1.1. Les systèmes de génération des mélanges gazeux

Le système de génération de gaz étalon utilisé est formé d'une bouteille certifiée contenant les COV d'intérêt dilués dans de l'azote sous pression (150 bars). La bouteille peut être remplacée par un canister préparé au laboratoire et contenant une sélection de COV donnés, ce qui présente un avantage pour la réalisation des expériences de terrain. En effet, les canisters sont moins lourds et moins encombrants que les bouteilles et leur préparation rapide au laboratoire présente également une flexibilité dans le choix des COV en comparaison avec les bouteilles. Cependant, les concentrations des COV du canister doivent être vérifiées en comparaison avec une bouteille ou un canister étalon certifié. Le gaz étalon est dilué grâce à une unité de dilution de gaz dite GCU (*IONIMED Gas Calibration Units (GCU) from Ionicon Analytik Ges.m.b.H.*). Le système GCU est muni d'un four catalytique permettant la production d'un flux d'air zéro utilisé pour la dilution des gaz étalons, avec la possibilité de réguler l'humidité relative (H.R.) à (20 - 85 %) grâce un système d'humidification intégré et à un débit de sortie également réglable (180 - 2000 mL.min⁻¹). Les systèmes GCU ont été conçus comme des dispositifs autonomes pour une utilisation avec différents instruments d'analyse de COV et ils sont particulièrement adaptés aux systèmes PTR-MS, offrant ainsi des fonctionnalités d'étalonnage aisées.

Le système de génération d'air zéro est constitué d'un générateur (*Claind*) capable de délivrer en continu un débit d'air propre (concentrations en hydrocarbures totaux < 0,1 ppm) jusqu'à un débit de 10 L.min⁻¹. Ce générateur d'air propre est couplé à des régulateurs de débits massiques (MKS) de la gamme [0 - 500 mL.min⁻¹] et un système d'humidification, permettant de maintenir une génération en air zéro entre 25 et 475 mL.min⁻¹ avec un taux d'humidité relative réglable et stable (5 - 95 %).

2.1.2. La cellule d'essai d'émission ou FLEC (Field and Laboratory Emission Cell)

La cellule FLEC constitue l'enceinte permettant la réalisation des essais d'adsorption-désorption, en analogie à la chambre d'essai d'émission. Posée à la surface du matériau, la cellule FLEC permet d'assurer le balayage du matériau par les flux d'air étalon contenant les COV (phase d'adsorption) et d'air zéro (phase de désorption) comme illustré sur le schéma de la Figure II - 4.

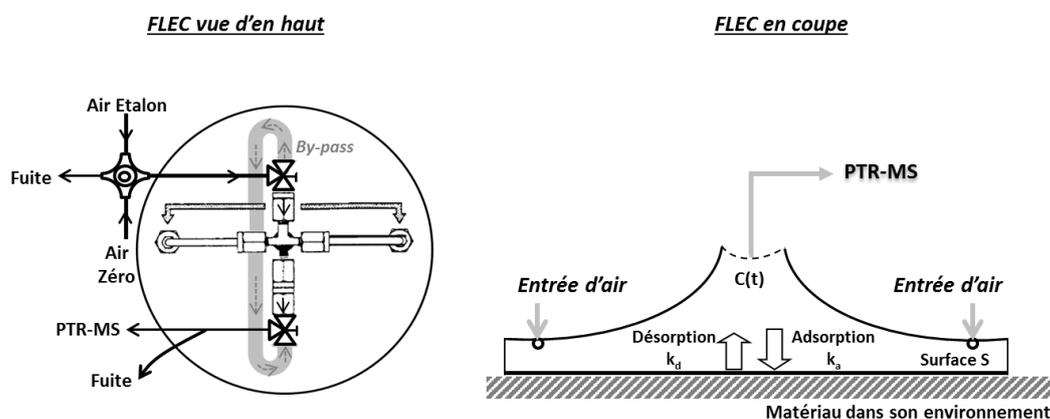


Figure II - 4: Représentation schématique de la FLEC avec les voies d'alimentation et d'échantillonnage. Les flèches en gris montrent le sens de circulation du flux d'air.

Deux entrées diamétralement opposées permettent à l'air entrant de rejoindre une fente circulaire de 1mm située sur toute la périphérie de la cellule pour balayer la surface du matériau. Un balayage centripète permet à l'air de ressortir au centre de la FLEC pour être par la suite échantillonné et analysé. L'étanchéité de la cellule est assurée grâce à un joint d'étanchéité circulaire placé sur la périphérie de la FLEC. Le débit d'alimentation de la cellule FLEC, selon la norme (ISO16000-10, 2006), est compris entre $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $2800 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.1.3. Le Spectromètre de Masse à Ionisation par Transfert de Proton (PTR-MS)

Dans ce travail, la spectrométrie de masse par transfert de proton est utilisée pour la mesure en ligne des concentrations de COV gazeux en sortie de la cellule FLEC. Ainsi, un PTR équipé d'un détecteur ToF-MS (*Proton Transfer Reaction- Time of Flight Mass - Spectrometer, Series II High Performance Kore PTR-TOFMS*) a été utilisé pour suivre les variations des concentrations des COV ciblés dans le flux gazeux, avec un pas de temps variant entre 2 et 20 secondes, pendant les processus d'adsorption et de désorption sur les matériaux testés. Ce PTR-ToFMS est caractérisé par:

- une **sensibilité** élevée permettant d'atteindre des limites de détection de $[0,2 - 0,6]$ ppb à une résolution temporelle de 20 secondes pour les COV ciblés dans cette étude ;
- une **résolution en masse** élevée grâce à un spectromètre ayant une résolution ($m/\Delta m$) supérieure à 4000. Pour les opérations de routine, l'appareil fonctionne à une résolution massique supérieure à 3000 et permet la séparation des composées ayant des pics distants

de 0,036 uma. (Graus *et al.*, 2010) contrairement au PTR-MS du type quadripolaire qui permet la détection de composés ayant des masses moléculaires différentes d'au moins 1 uma ;

- une **robustesse** et une **transportabilité** permettant de répondre à des exigences diverses de manipulations en laboratoire ou sur le terrain (KoreTechnologies, 2015).

La Figure II - 5 schématise les différentes parties constituant le PTR-ToFMS (Graus *et al.*, 2010).

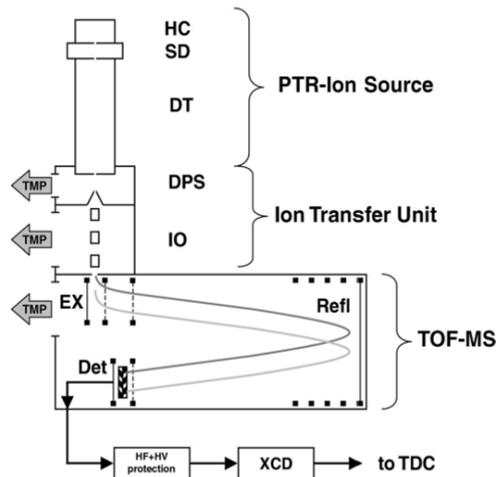


Figure II - 5 : Présentation schématique du PTR-TOFMS (KoreTechnologies, 2015).

HC : Hollow Cathode ; SD : Source drift ; DT: drift Tube ; DPS: Differential Pumping Stage ; IO: Ions Optics ; EX : Extractor ; Refl : Reflectron ; Det: detector; XCD : amplif/separator unit ; TDC: Digital-converter.

Le PTR-ToFMS est constitué (1) d'une source d'ions qui produit des ions H_3O^+ , (2) d'une chambre de réaction (drift-tube) où la réaction de transfert de proton s'effectue, et (3) d'un détecteur ToF-MS (Time of Flight - Mass Spectrometer) pour l'identification et la quantification des ions en sortie du réacteur (H_3O^+ , COV protonnés,...). Les ions H_3O^+ sont produits par injection d'eau pure sous forme vapeur à l'intérieur d'une cathode creuse à décharge. La réaction de transfert de proton prend place dans le réacteur, qui est un tube en verre de 90 mm de long. Le champ électrique appliqué sur les anneaux métalliques entourant le réacteur accélère les composés ioniques rejoignant le détecteur du type ToFMS. Le mode d'ionisation utilisé est peu énergétique, ce qui limite les processus de fragmentation des ions moléculaires et la formation d'ions secondaires. Les espèces gazeuses sont donc généralement suivies à partir de leur ion moléculaire $[M+1]$.



Compte tenu de son mode d'ionisation (Équation II - 2), le PTR-MS permet l'analyse des composés ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau ($691,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les constituants majoritaires de l'atmosphère tels que N_2 , O_2 , Ar, CO_2 possèdent une affinité protonique (respectivement $493,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $421,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $369,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $540,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) inférieure à celle de l'eau, ce qui rend impossible le transfert de proton vers ces molécules. L'instrument n'est

donc pas perturbé par les gaz majoritaires de l'air. Par contre, de nombreux COV sont détectables par PTR-MS comme le méthanol, l'acétonitrile, l'acroléine, l'acétone, le 2-butanone, l'hexanone, le benzène, le toluène, les xylènes, l'isoprène, l' α -pinène ... etc (Graus *et al.*, 2010). Le formaldéhyde, ayant une affinité protonique légèrement supérieure à l'eau (718 kJ.mol.L⁻¹), est difficilement détectable par le PTR-MS et sa quantification est fortement influencée par la variation d'humidité de l'échantillon.

Dans les conditions de ce travail, le débit échantillonné par le PTR-MS pour réaliser une mesure, est de 145 mL.min⁻¹ selon l'équation empirique suivante (Annexe II - A):

$$D = 167.46P - 23.362 \quad \text{Équation II - 3}$$

Avec :

D le débit d'échantillonnage du PTR-MS (mL.min⁻¹) et,

P la pression à l'intérieur du réacteur du PTR-MS (fixée à 1 Torr dans les conditions de ce travail)

2.2. Procédure expérimentale

Les essais d'adsorption-désorption sont réalisés à une température et un taux d'humidité relative définis selon l'expérience. Inspiré de la littérature et des protocoles d'essais réalisés en chambre d'essai d'émission, un essai d'adsorption-désorption se déroule en trois phases auxquelles s'ajoute une mesure préalable du bruit de fond analytique (échantillonnage de l'air zéro passant à travers le by-pass, Figure II - 3) correspondant au blanc de mesure et d'une vérification de la concentration de l'air étalon.

Avant chaque expérience sur matériau, une expérience est réalisée sous les mêmes conditions expérimentales sur une plaque de verre considérée comme inerte et ne présentant aucun effet de sorption ni d'émissions. Etant donné la variabilité du niveau de fond généré par la mesure PTR-MS, il est important de répéter cette étape pour chaque expérience de sorption à réaliser. La courbe obtenue expérimentalement, nommée «No sink», permet alors de tracer la variation des concentrations due uniquement au renouvellement d'air dans la cellule et aux effets potentiels de sorption et d'émissions de l'ensemble des parois du système d'échantillonnage et de mesure. De plus et de façon pratique, la réalisation de cette étape permet de repérer le niveau de concentration maximal à atteindre en phase d'adsorption avec le matériau et le niveau minimal à atteindre durant les phases de conditionnement et de désorption.

Le déroulement des 3 étapes d'une expérience d'adsorption-désorption est représenté schématiquement sur la Figure II - 6 et est détaillé ci-dessous.

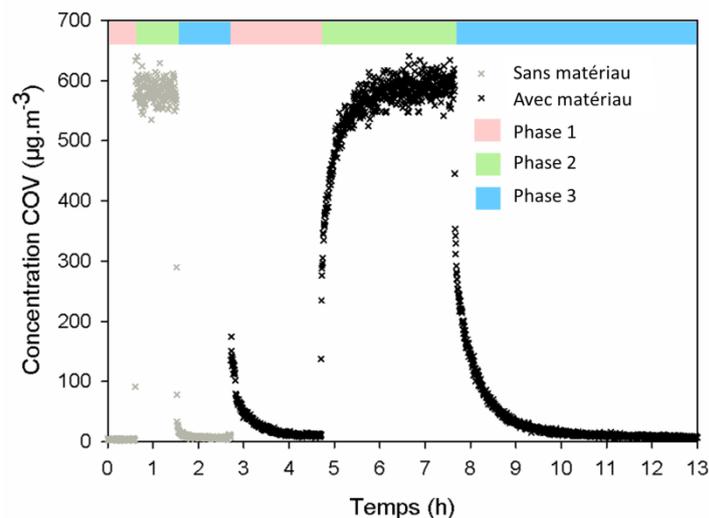


Figure II - 6 : Représentation schématique d'une expérience d'adsorption-désorption composée de 3 phases et réalisée avec la FLEC avec et sans matériau.

➤ **Phase 1 : phase de reconditionnement du matériau**

Cette phase correspond au conditionnement de la surface, elle permet de l'amener à des conditions de température et d'humidité de l'essai, de libérer les COV potentiellement adsorbés en surface suite aux expositions précédant l'essai, et donc de la préparer à la phase d'adsorption suivante. Pendant cette phase, le matériau est balayé avec un flux d'air zéro jusqu'à obtenir une concentration stable pour chacun des COV : elle est alors équivalente à un essai de mesure des émissions des COV par le matériau mais sur un temps réduit (3 ± 1) heures, ce qui permet d'avoir une estimation de la valeur du taux d'émissions puisque la norme (ISO16000-11, 2006) exige la réalisation de duplicats d'échantillons au bout de (72 ± 2) heures et (28 ± 2) jours.

➤ **Phase 2 : phase d'adsorption**

Durant cette phase le matériau est balayé avec un flux du mélange gazeux étalon contenant une concentration connue des COV ciblés et dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative que la phase 1. Cette phase prend fin quand on atteint un plateau de concentrations stables égales à celles observées pendant la phase d'adsorption réalisée sans matériau (No sink) et pour lequel un équilibre s'instaure entre la vitesse d'adsorption et la vitesse de désorption.

➤ **Phase 3 : phase de désorption**

Sous les mêmes conditions de température et d'humidité, le matériau est balayé de nouveau avec de l'air zéro pour permettre aux COV préalablement adsorbés à la surface du matériau durant la phase 2 de se désorber. La fin de cette phase est atteinte lorsque les concentrations des COV sont équivalentes aux concentrations stationnaires enregistrées à la fin de la phase 1.

2.3. Démarche de traitement des résultats

Le signal enregistré par le PTR-MS est un signal brut exprimé en nombre de coups reçus sur le détecteur et qui est équivalent au nombre d'ions transmis et détecté à une masse donnée par seconde. Ce signal doit être traité et converti en concentration de COV en prenant en compte les coefficients d'étalonnage du PTR-MS, le bruit de fond mesuré et l'influence de l'humidité relative sur la réponse du PTR-MS. Les détails du calcul sont présentés en Annexe II - B. Ensuite, il s'agit d'extraire les paramètres de sorption recherchés et les masses de COV adsorbées à la surface du matériau testé ou désorbées de cette surface. La démarche de traitement des résultats est divisée en plusieurs étapes qui sont décrites ci-dessous :

2.3.1. Calcul de la masse de COV adsorbée et désorbée de la surface du matériau

La masse adsorbée à la surface du matériau et désorbée de cette surface lorsque l'équilibre est atteint se matérialise par l'aire entre la courbe réalisée avec le matériau et celle réalisée sans matériau ou « No Sink », pour la phase d'adsorption et de désorption respectivement (Figure II - 7).

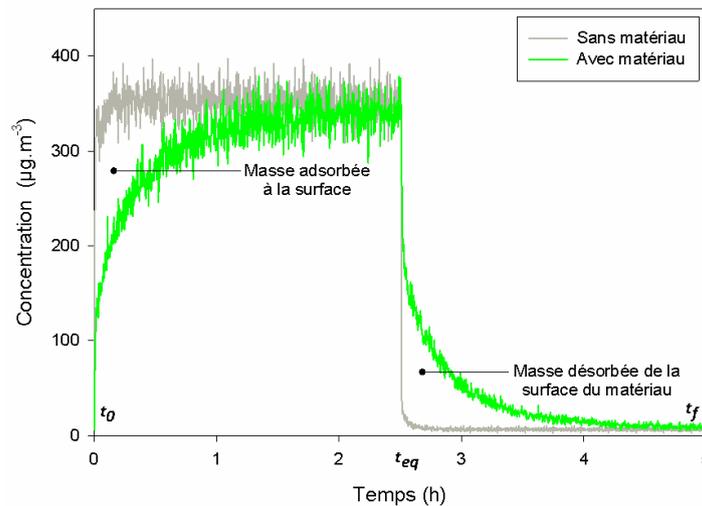


Figure II - 7 : Méthode de calcul des masses adsorbées ou désorbées de la surface d'un matériau utilisé dans le cadre de notre méthodologie.

Dans ce travail, la masse adsorbée ou désorbée est calculée à chaque instant de l'expérience selon l'équation II - 4 représentant l'intégration de l'aire entre les courbes (avec et sans le matériau) pour chaque phase et pour chaque pas de temps.

$$C_s(t) = \int_0^t \frac{dC_g \times Q}{A} dt \quad \text{Équation II - 4}$$

Avec:

C_s la concentration surfacique du COV ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) après un temps t d'exposition du matériau ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)

dC_g la différence de concentration du COV entre les deux courbes obtenus avec et sans matériau en utilisant la FLEC ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$);

- Q** le débit d'air propre ou de gaz étalon en entrée ($m^3 \cdot h^{-1}$);
A la surface du matériau exposée aux COV (m^2) et,
t le temps d'exposition du matériau (h).

La masse de COV adsorbée ou désorbée à l'équilibre est donc calculée à partir de l'intégrale de C_s sur la durée totale de la phase d'adsorption (équation II - 5) ou de désorption (équation II - 6).

$$C_{se(ads)} = C_s(t_0 \rightarrow t_{eq}) = \int_0^{t_{eq}} \frac{dC_g \times Q}{A} dt \quad \text{Équation II - 5}$$

$$C_{se(des)} = C_s(t_{eq} \rightarrow t_f) = \int_{t_{eq}}^{t_f} \frac{dC_g \times Q}{A} dt \quad \text{Équation II - 6}$$

Avec :

- $C_{se(ads)}$** la concentration surfacique maximale de COV adsorbés à la surface du matériau à l'équilibre de la phase d'adsorption ($\mu g \cdot m^{-2}$)
 $C_{se(des)}$ la concentration surfacique maximale de COV désorbés de la surface du matériau à l'équilibre de la phase de désorption ($\mu g \cdot m^{-2}$)
 t_0 le début de la phase d'adsorption (h)
 t_{eq} le temps d'équilibre atteint à la fin de la phase d'adsorption (h)
 t_f le temps d'équilibre atteint à la fin de la phase de désorption (h)

2.3.2. Extraction des paramètres d'adsorption k_a et k_d

Les profils d'adsorption-désorption obtenus ont été interprétés en supposant initialement que les phénomènes agissant au sein de la FLEC se modélisent selon le modèle de Tichenor (Tichenor *et al.*, 1991) décrit au premier chapitre (*cf. paragraphe 4.2.3.*). En effet, dans les conditions de cette étude (débit d'air = $[200-500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}]$, taux de renouvellement d'air = $[343-500 \text{ h}^{-1}]$), la concentration mesurée en sortie de la FLEC (C_g) est considérée comme homogène dans toute la cavité de la cellule, sans aucun gradient de concentration. Cette hypothèse repose sur les conclusions des études expérimentales et numériques de l'écoulement d'air et des coefficients de transfert de masse dans la FLEC (Zhang *et al.*, 2003). L'air devient très rapidement saturé dès lors que la surface testée est balayée, puisque l'espacement entre cette surface et la paroi de la FLEC est très faible. Les paramètres de sorption k_a et k_d sont donc obtenus par ajustement de la courbe $C_g(t)$ représentée par l'équation II - 1 aux données expérimentales obtenues sur la phase de désorption, à l'aide du logiciel « SigmaPlot™ ».

Pour cela C_{eq} , N et L, qui sont des paramètres connus, sont définis comme constants. C_{eq} est une valeur moyenne calculée pour 20 mesures enregistrées à la fin de la phase d'adsorption. k_a et k_d sont les paramètres à déterminer avec des contraintes fixes ($k_a > 0$ et $k_d > 0$). La procédure d'ajustement est

basée sur des itérations pour ajuster le modèle donné et représenté par l'équation ci-dessus à la courbe de décroissance des concentrations en phase de désorption en optimisant le couple de solution k_a et k_d par la méthode des moindres carrés. Le coefficient de corrélation R^2 représente la corrélation entre la courbe simulée et la courbe expérimentale.

3. Mise en place de la nouvelle méthodologie

La mise en place de la nouvelle méthodologie basée sur le couplage de la FLEC au PTR-MS nécessite la mise en place d'une stratégie bien définie. Ce paragraphe a donc pour objectif de présenter le choix des matériaux et des COV ainsi que les conditions expérimentales pour la réalisation des expériences. La démarche adoptée pour la validation des mesures réalisées est également abordée. La mise en place de la méthodologie a débuté par des tests de faisabilité permettant de tester la faisabilité du couplage et de la méthodologie proposée pour la mesure des paramètres de sorption. Ensuite la robustesse de la méthodologie a été testée par un ensemble d'expériences réalisées sous différentes conditions qui seront détaillées amplement dans la suite.

3.1. Choix des conditions expérimentales, des matériaux et des composés d'intérêt

Les choix relatifs aux conditions expérimentales, aux matériaux de construction étudiés et aux COV utilisés pour les essais ayant pour objectifs de valider notre dispositif et notre protocole de mesure, sont décrits dans ce paragraphe.

3.1.1. Choix des conditions opératoires

Les expériences ont été réalisées à une température de 23 ± 2 °C et un taux d'humidité relative de 50 ± 5 %. Plusieurs critères justifient ce choix des conditions expérimentales :

- la norme d'utilisation de la cellule FLEC pour mesurer les émissions des matériaux (ISO16000-10, 2006), propose ces conditions opératoires de température et d'humidité relative et,
- notre méthodologie est développée en vue de réaliser des mesures représentatives dans des bâtiments performants en énergie, dans le cadre du projet MERMAID (*Cf. chapitre I, paragraphe 6.*) où la température et l'humidité relative sont généralement proches des valeurs mentionnées ci-avant.

Deux autres tests ont été réalisés à deux autres taux d'humidité relative, soit 30 ± 5 % et 70 ± 5 % à une température de 23 ± 2 °C, afin de comparer nos résultats avec la gamme de variations du taux d'humidité relative observée en général dans des environnements intérieurs.

3.1.2. Choix des matériaux

Le choix s'est posé sur deux matériaux, une plaque de plâtre vierge non peinte et un revêtement de sol vinyle. Ces deux matériaux ont été choisis puisqu'ils présentent des caractéristiques de surface contrastées. Utilisés dans la littérature pour la réalisation des essais de mesure des paramètres de sorption en chambre d'essai d'émission (An *et al.*, 1999; Jorgensen *et al.*, 1999; Tichenor *et al.*, 1991; Won *et al.*, 2000), ces matériaux présentent des propriétés de sorption différentes, permettant ainsi de tester le couplage FLEC-PTRMS et la méthodologie utilisée pour des propriétés de sorption contrastées. Ces matériaux, commercialisés sur le marché, ont été conservés dans le laboratoire après leur achat pour la réalisation des essais. Les échantillons ont été découpés en carrés de 20 cm de côté, taille adéquate pour poser la cellule FLEC sur leurs surfaces. Leurs bords découpés ont été sellés par du papier aluminium adhésif et non émissif, afin de limiter toute adsorption ou diffusion de COV indésirables présents dans l'air ambiant. Les échantillons préparés ont ensuite été emballés dans du papier aluminium, placés dans des sacs inertes et étanches à l'air et conservés à une température de 4°C (ISO16000-11, 2006) pendant deux mois. Avant de réaliser un essai d'adsorption-désorption au laboratoire, le sac maintenu sellé et contenant le matériau emballé est placé dans le laboratoire à une température de 23°C pendant 48 heures.

3.1.3. Choix des COV

Dans le cadre de la mise en place de ce dispositif, l'objectif est de choisir un mélange de COV relativement simple à se procurer et à utiliser, tout en étant représentatif des espèces majeures de l'air intérieur. Il est également important d'éviter les espèces reconnues pour avoir une affinité importante avec les parois de notre dispositif expérimental. Un mélange de composés aromatiques (BTEX) a été utilisé et contenant du benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène et o-xylène, facilement mesurables par le PTR-MS. Le Tableau II - 2 présente l'ensemble des caractéristiques des COV choisis. Une bouteille certifiée de BTEX a donc été choisie pour réaliser les premiers essais dans les rapports de mélange suivants : 2 benzène/ 6 toluène / 1 éthylbenzène/ 2 p-xylène/ 1 o-xylène. L'intérêt d'un mélange est de rapprocher nos essais des conditions réelles de l'air intérieur où les matériaux de construction sont en contact avec de nombreux polluants. A noter que ces COV sont omniprésents en air intérieur et représentent une fraction importante de la concentration des COV totaux mesurés (Billionnet *et al.*, 2011; Pekey *et al.*, 2008; Sarigiannis *et al.*, 2011; Sofuoglu *et al.*, 2011).

Tableau II - 2 : Caractéristiques des COV choisis pour la réalisation des essais adsorption – désorption.

Composés	Numéro CAS	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)
Benzène	71-43-2	C ₆ H ₆	78,1	80
Toluène	108-88-3	C ₆ H ₅ CH ₃	92,1	111
Ethylbenzène	100-41-4	CH ₃ CH ₂ C ₆ H ₅	106,2	136
o-xylène	95-47-6	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106,2	144
p-xylène	106-42-3	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106,2	138

Dans le cadre du développement de notre méthodologie de mesure, un intérêt majeur s'est porté sur le choix des concentrations des COV utilisés. Ce choix s'est fixé sur des concentrations de l'ordre de plusieurs dizaines de ppb, plus proches des conditions en air intérieur que la majorité des études réalisées en chambre d'essai d'émission où les concentrations des COV sont de l'ordre de la ppm (An *et al.*, 1999; Colombo *et al.*, 1993; Elkilani *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2001).

3.2. Démarche de validation des mesures réalisées

Avant d'effectuer des mesures de sorption sur les matériaux, il est impératif de tester les performances de notre dispositif instrumental et la fiabilité des mesures réalisées. Ce paragraphe est ainsi dédié à la validation des mesures de concentrations, la procédure d'étalonnage du PTR-MS et la détermination des limites de détection.

3.2.1. Vérification de l'étanchéité de la cellule FLEC

L'étanchéité de la cellule FLEC a été testée avant chaque essai d'adsorption-désorption sur une plaque de verre et sur les deux matériaux choisis (revêtement sol et plaque de plâtre). Le pourcentage moyen de fuite représente la différence entre les débits d'air mesurés en entrée et en sortie de la cellule en comparaison au le débit d'entrée comme présenté dans l'équation suivante :

$$F = \frac{Q_{\text{entrée}} - Q_{\text{sortie}}}{Q_{\text{entrée}}} \times 100 \quad \text{Équation II - 7}$$

Avec :

- F** la fuite d'air (%)
- Q_{entrée}** le débit du mélange gazeux à l'entrée de la cellule FLEC (mL.min⁻¹)
- Q_{sortie}** le débit du mélange gazeux à la sortie de la cellule FLEC (mL.min⁻¹)

Le Tableau II - 3 représente le pourcentage moyen de fuite mesuré par différence entre les débits d'entrée et de sortie d'air. Les débits d'entrée testés sont dans la gamme de [300 - 500 mL.min⁻¹] conformément aux débits utilisés pour les essais d'adsorption-désorption.

Tableau II - 3 : Pourcentages moyens de fuite calculés en mesurant la différence entre les débits d'entrée et de sortie d'air de la cellule FLEC sur trois types de matériaux différents.

	Plaque de verre (n=4)	Revêtement Sol (n=3)	Plaque de Plâtre (n=3)
Fuite (%)	0,1	2,5	10
Ecart-type (%)	0,9	2,7	1,8

n= le nombre d'échantillons considérés

Le Tableau II - 3 montre que la valeur de la fuite fixée par la norme pour les mesures des taux d'émission ($\leq 5\%$) est respectée pour la plaque de verre et le revêtement sol, mais dépassée dans le cas de la plaque de plâtre. Les deux premières valeurs conformes à la norme témoignent de la bonne étanchéité de notre cellule FLEC quand elle est posée sur des matériaux ayant une surface lisse. Ce résultat montre la qualité de notre matériel et surtout le joint utilisé sur la périphérie de la FLEC afin

d'assurer l'étanchéité. Ce joint doit être remplacé en cas de perte d'étanchéité sur la plaque de verre (fuite > 5 %). La fuite de 10 % observée au niveau de la plaque de plâtre peut s'expliquer en raison de sa surface relativement rugueuse. Cependant, cette fuite n'a pas d'influence significative sur les profils temporels de concentrations des COV suivies en sortie de la FLEC puisque les débits utilisés en entrée sont suffisamment supérieurs au débit échantillonné par le PTR-MS. De plus, la voie de fuite installée en sortie de la FLEC permet d'éviter toute rétrodiffusion des polluants présents dans l'air ambiant.

3.2.2. Evaluation de la qualité des concentrations mesurées

Dans le cadre de ce travail, une procédure d'étalonnage régulière était réalisée afin de déterminer la réponse (sensibilité) du PTR-MS pour les COV ciblés (Annexe II - B). Les facteurs de réponse obtenus sont exprimés en nombre de counts normalisés par seconde et par ppb. Les limites de détection ont été également déterminées.

La Figure II - 8 représente un suivi de la variation de la sensibilité du PTR-MS durant la période des essais s'étalant entre le 28/02/2013 et le 16/05/2013, soit trois mois, période sur laquelle 16 étalonnages ont été effectués. Le cycle de mesure du PTR-MS est fixé à 21 secondes avec un temps d'intégration de 20 secondes pour les spectres de masse. Des coefficients de variation de la sensibilité de 9,2 % pour le benzène, 10 % pour le toluène et les C8 aromatiques (éthylbenzène, o-xylène et p-xylène) ont été observés. Ces mesures permettent de conclure que la sensibilité du PTR-MS est relativement stable sur une période de trois mois, en analysant des échantillons dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative. En outre, la variabilité de la réponse du PTR-MS pour une expérience de sorption qui dure quelques heures est estimée à moins de 3% à partir des différences observées entre les étalonnages successifs effectués tous les 2 à 3 jours. Bien que le PTR-MS présente une valeur de sensibilité relativement constante au cours du temps, l'étalonnage du PTR-MS lors des campagnes de terrain sera réalisé avant chaque essai d'adsorption-désorption pour éviter tout biais de mesures. Ceci est tout à fait réalisable sur le terrain, vu que la procédure d'étalonnage est rapide et ne dépasse pas une trentaine de minutes. Ainsi la sensibilité mesurée le jour de la réalisation de chaque essai sera utilisée pour convertir les signaux PTR-MS en concentrations de COV en phase gazeuse.

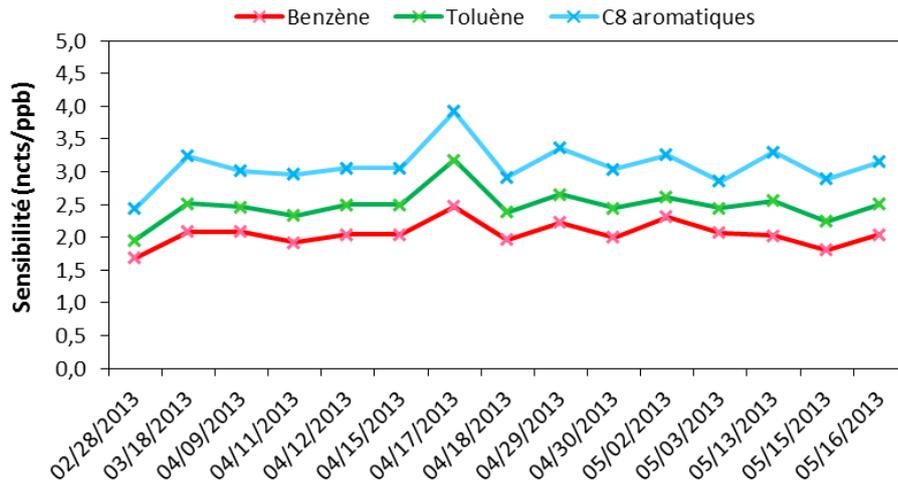


Figure II - 8 : Suivi de la variation de la sensibilité du PTR-MS entre le 28 février 2013 et le 16 mai 2013 pour les différents COV étudiés.

Concernant la détermination des limites de détection, des mesures ont été effectuées avec de l'air zéro afin de chiffrer la limite de détection pour tous les composés mesurés. Les limites de détection ont été déterminées selon l'équation II – 8 pour les différentes résolutions temporelles utilisées :

$$LD = 3 \times \sigma_{\text{AirZéro}} \quad \text{Équation II - 8}$$

où, $\sigma_{\text{Air Zéro}}$ représente l'écart type du bruit analytique observé à la masse du COV suivi en échantillonnant de l'air zéro et exprimé en ppb.

L'écart-type $\sigma_{\text{Air Zéro}}$ a été calculé sur une moyenne de plusieurs cycles d'acquisition avec le PTR-MS en air zéro, avec une normalisation du signal (Annexe II – B), afin de prendre en compte la formation des clusters d'eau et une dérive potentielle des ions primaires (De Gouw et al., 2007). Pour l'ensemble des COV étudiés, la limite de détection estimée présente des valeurs inférieures à 0,9 ppb pour une résolution temporelle de 20 secondes, inférieures à 1,3 ppb pour une résolution de 10 secondes et inférieures à 2,8 ppb pour une résolution de 2 secondes (Tableau II - 4).

Tableau II - 4 : Moyennes des limites de détection déterminées pour les COV mesurés par PTR-MS pour des acquisitions de 20, 10 et 2 secondes.

COV mesuré	Limite de détection					
	Benzène ($m/z=79$)		Toluène ($m/z=93$)		C8 aromatiques ($m/z=107$)	
Résolution temporelle (sec)	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$
20	0,3	1,0	0,9	3,3	0,5	2,3
10	0,4	1,4	1,3	4,7	0,7	3,2
2	0,9	3,0	2,8	10	1,7	7,2

Ces résultats confirment une haute sensibilité de mesure pour des acquisitions effectuées avec une résolution temporelle très fine. Néanmoins, la limite de détection est plus élevée pour toutes les espèces étudiées pour les mesures les plus résolues, ce qui implique une plus grande incertitude sur les signaux enregistrés pour des basses concentrations.

3.3. Test de faisabilité de la méthodologie

Les premiers essais réalisés ont pour but de valider la faisabilité du couplage de la cellule FLEC au PTR-MS pour la mesure des paramètres de sorption des COV à la surface des matériaux de construction. Il s'agit à la fois de valider que l'adsorption des composés aromatiques est négligeable sur les parois du système, d'évaluer le temps nécessaire pour réaliser une expérience de sorption, d'appréhender la qualité des régressions que nous pourrions obtenir et enfin de déterminer la résolution temporelle nécessaire pour la mesure des concentrations permettant de caractériser les phénomènes de sorption. Afin d'atteindre ces objectifs, le même essai d'adsorption-désorption a été réalisé sous les mêmes conditions en température et humidité relative ($23 \pm 2^\circ\text{C}$; $50 \pm 5\%$ H.R.) sur une plaque de verre (considérée comme référence), une plaque de plâtre vierge et un revêtement de sol vinyle, en utilisant les mêmes concentrations pour le mélange des BTEX (Tableau II - 5), le même débit d'air en entrée de la FLEC de $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, et une résolution temporelle de 20 secondes.

Tableau II - 5 : Concentration du mélange de BTEX utilisé pour les essais de faisabilité de la méthodologie développée.

Composé	Formule	Concentration d'entrée FLEC	
		(ppb)	($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Benzène	C_6H_6	50	160
Toluène	C_7H_8	150	565
C8 aromatiques	C_8H_{10}	100	434

La Figure II - 9 montre les profils de concentration obtenus pour les essais adsorption-désorption réalisés sur une plaque de plâtre vierge, un revêtement de sol vinyle et une plaque de verre (No Sink) pour le toluène, les composés C8 aromatiques et le benzène. La durée de l'expérience est variable selon le type du matériau et le COV avec des états d'équilibre atteints plus rapidement pour le revêtement de sol vinyle par rapport à la plaque de plâtre. La durée de la réalisation d'un essai complet, de l'ordre de quelques heures selon le type du matériau et du COV (<10 h), est largement inférieure aux données de la littérature où la durée d'un essai peut atteindre plusieurs jours (An *et al.*, 1999; Colombo *et al.*, 1993; Jorgensen *et al.*, 2000; Tichenor *et al.*, 1991). Cet aspect est particulièrement important dans l'optique d'utiliser cette méthodologie pour des mesures in-situ des constantes de sorption.

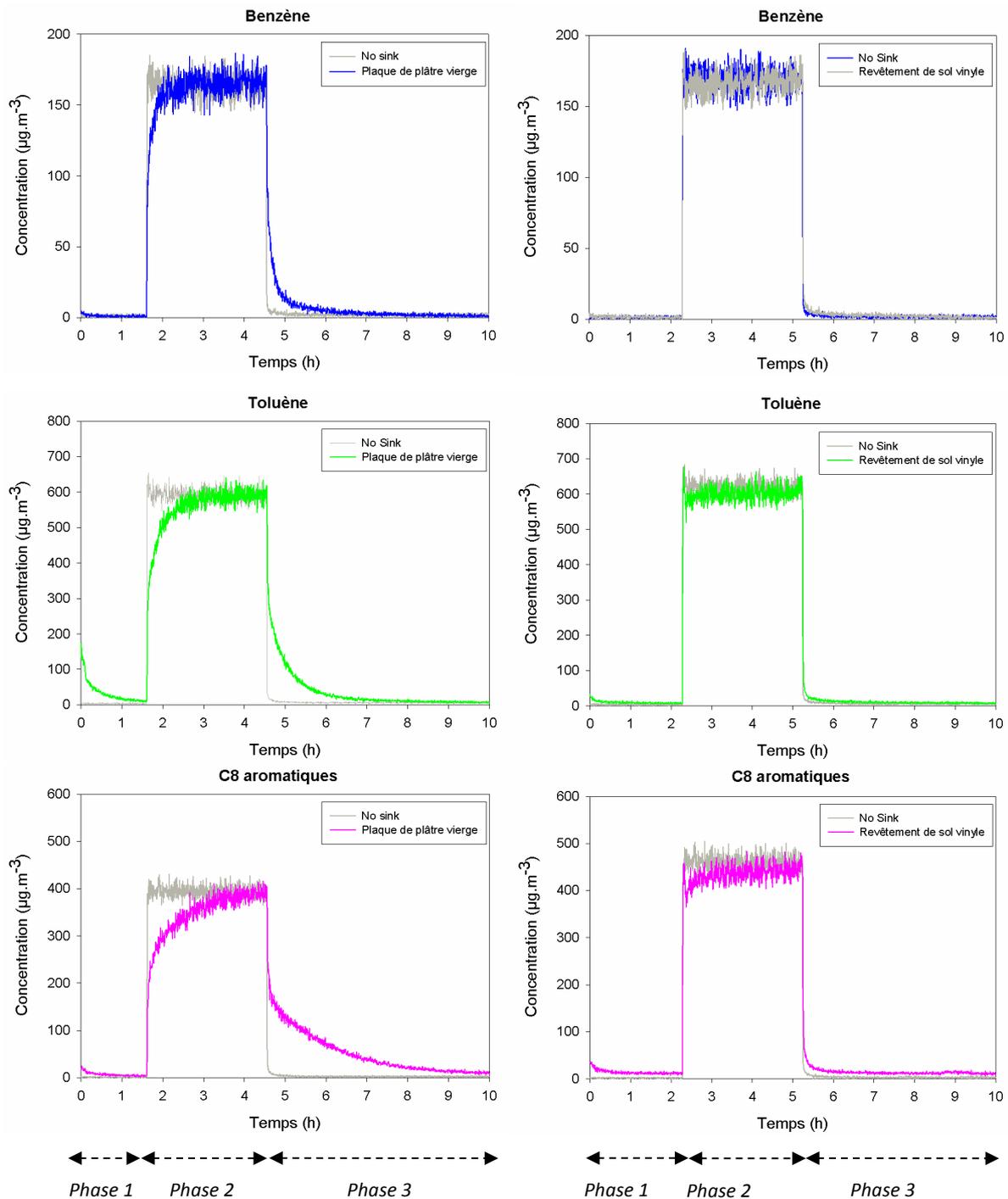


Figure II - 9: Profils de concentration obtenus pour les essais adsorption-désorption réalisés sur une plaque de plâtre vierge, un revêtement de sol vinyle et une plaque de verre (No Sink) pour le toluène, les composés C8 aromatiques et le benzène.

Trois phases bien distinctes sont repérées sur les profils établis, correspondant respectivement à la phase 1 de balayage du matériau avec l'air zéro, la phase 2 d'adsorption et la phase 3 de désorption.

- Phase 1 : phase de reconditionnement du matériau

La plaque de plâtre et le revêtement de sol vinyle présentent des émissions négligeables en toluène, en composés C8 aromatiques et quasiment nulles en benzène.

➤ Phase 2 : phase d'adsorption

Durant cette phase, on remarque que la concentration d'équilibre est atteinte assez rapidement avec le revêtement de sol vinyle à l'inverse de la plaque de plâtre, ce qui met en évidence une capacité d'adsorption plus importante du plâtre vis-à-vis de l'ensemble des COV étudiés ici.

➤ Phase 3 : phase de désorption

Le profil de concentration durant cette phase dépend directement du profil obtenu durant la phase précédente. Les COV adsorbés à la surface du matériau durant la phase d'adsorption vont se désorber de cette surface avec une vitesse variable selon le matériau et le COV. Une interprétation complète de ces comportements différents sera établie suite à l'extraction des paramètres de sorption, k_a et k_d , propres à chaque combinaison « Matériau – COV ».

La courbe du « No Sink » établie expérimentalement avec une plaque de verre est cohérente avec la courbe du « No Sink » théorique (cf. Chapitre I, paragraphe 4.2.3.) et sont quasiment confondues comme le montre la Figure II - 11. Ceci montre l'absence d'effets de sorption importants sur les parois de la FLEC pour l'ensemble des COV étudiés.

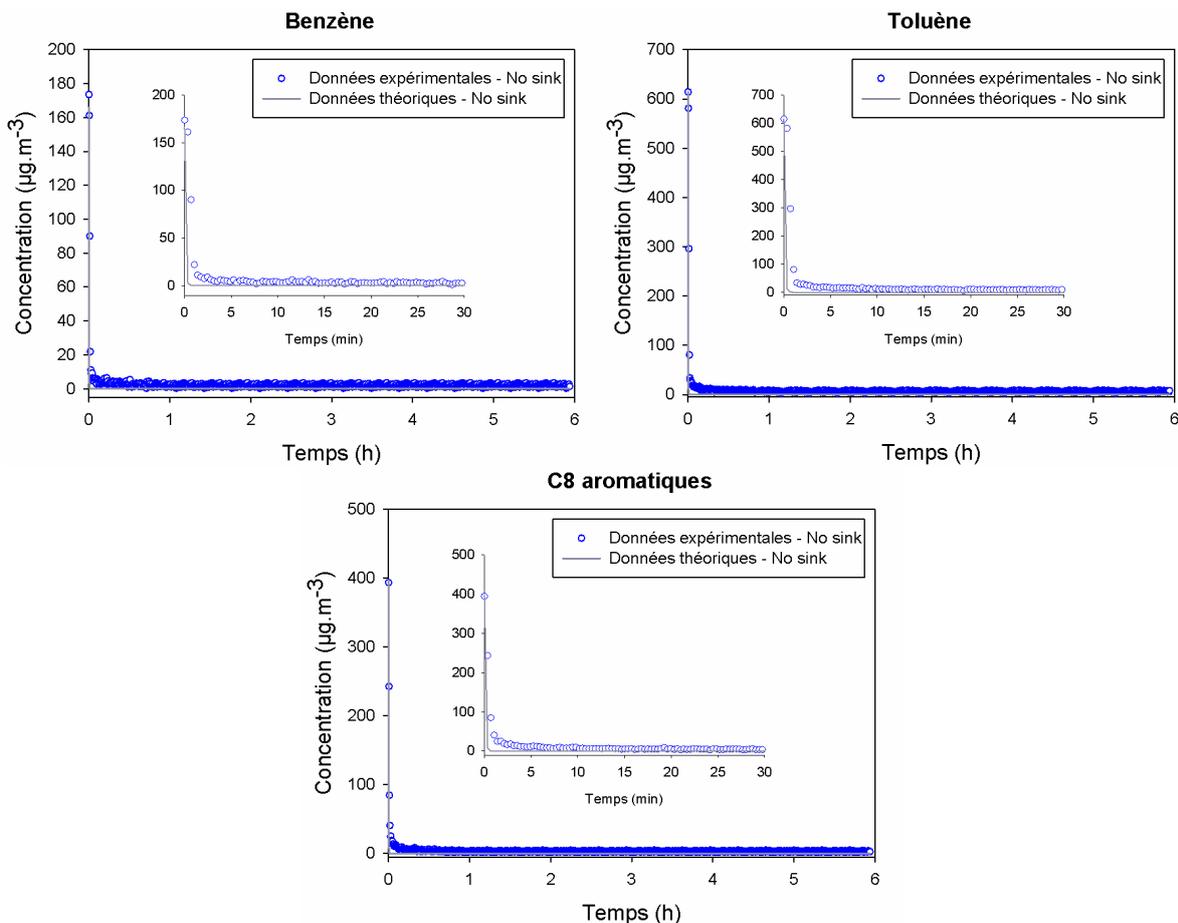


Figure II - 10 : Comparaison des profils du No sink établis expérimentalement et théoriquement.

Pour la plaque de plâtre, des mesures expérimentales réalisées avec une résolution temporelle de 20 secondes ont permis d'extraire les paramètres k_a et k_d sur une phase de désorption variant entre 2 et 6 heures selon le COV. La Figure II - 11 montre que la trace simulée avec le modèle de Langmuir (équation II - 1) reproduit d'une manière très satisfaisante les données expérimentales et ceci même pour les premières minutes de l'essai (Figure II - 11 (d)) avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,96 pour le benzène, 0,97 pour le toluène et les composés C8 aromatiques également.

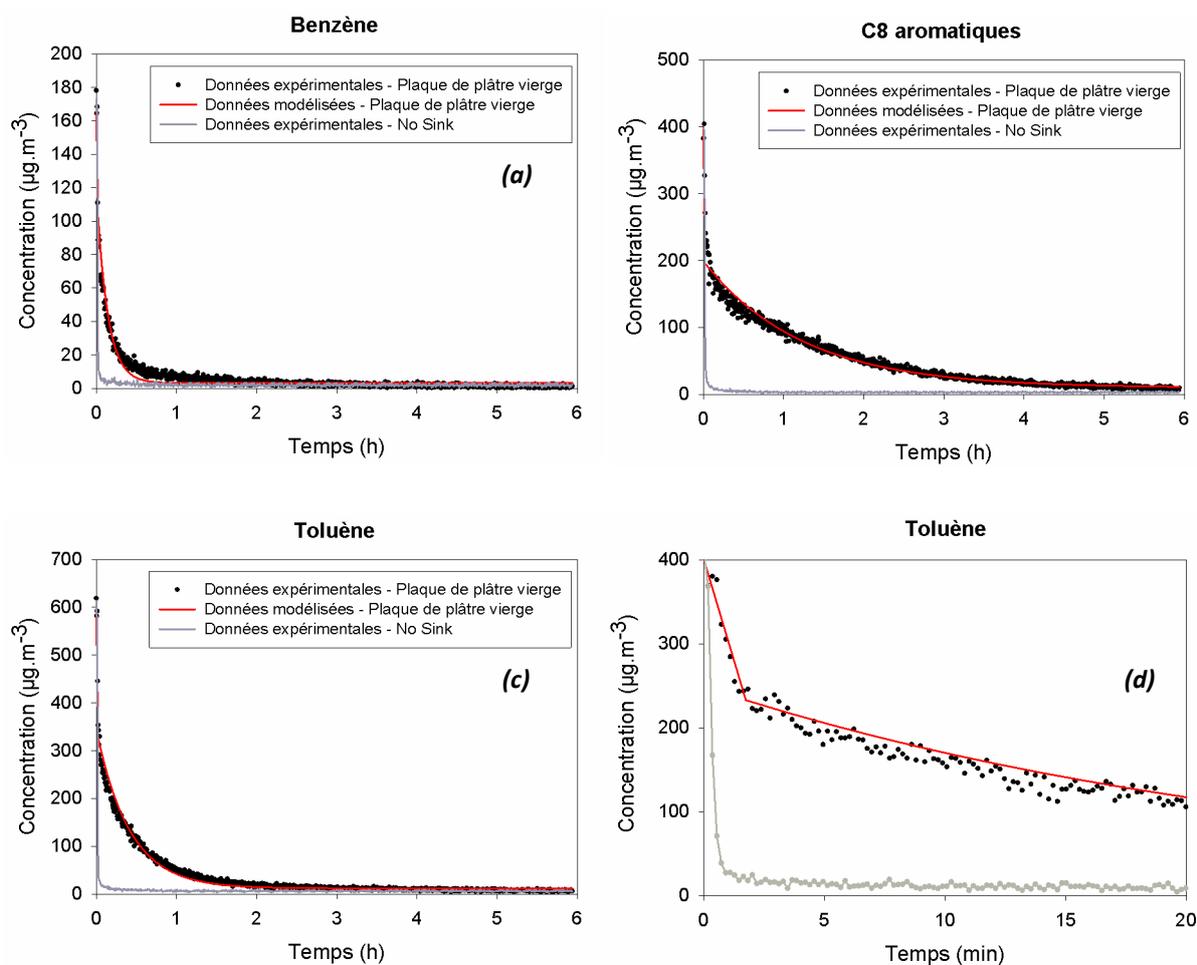


Figure II - 11 : Régressions obtenues pour une plaque de plâtre avec le benzène (a), les composés C8 aromatiques (b) et le toluène (c) et (d) pour une résolution temporelle des mesures de 2 secondes.

Par contre, les profils de concentration obtenus pour le revêtement de sol vinyle avec une résolution temporelle de 20 secondes, n'ont pas permis d'obtenir des traces simulées reproduisant les traces expérimentales. En effet, les décroissances sont rapides (de 3 à 30 minutes), ce qui correspond à un nombre de points non suffisant pour le modèle utilisé afin de décrire la décroissance des concentrations avec la résolution temporelle de 20 secondes. Il en est de même pour des mesures réalisées à une résolution de 10 secondes. Seules les acquisitions réalisées avec une résolution de l'ordre de 2 secondes ont permis d'extraire les paramètres de sorption avec le modèle

de Tichenor (Figure II - 12) et avec des coefficients de corrélation de 0,88 pour le benzène et de 0,91 pour le toluène et les composés C8 aromatiques.

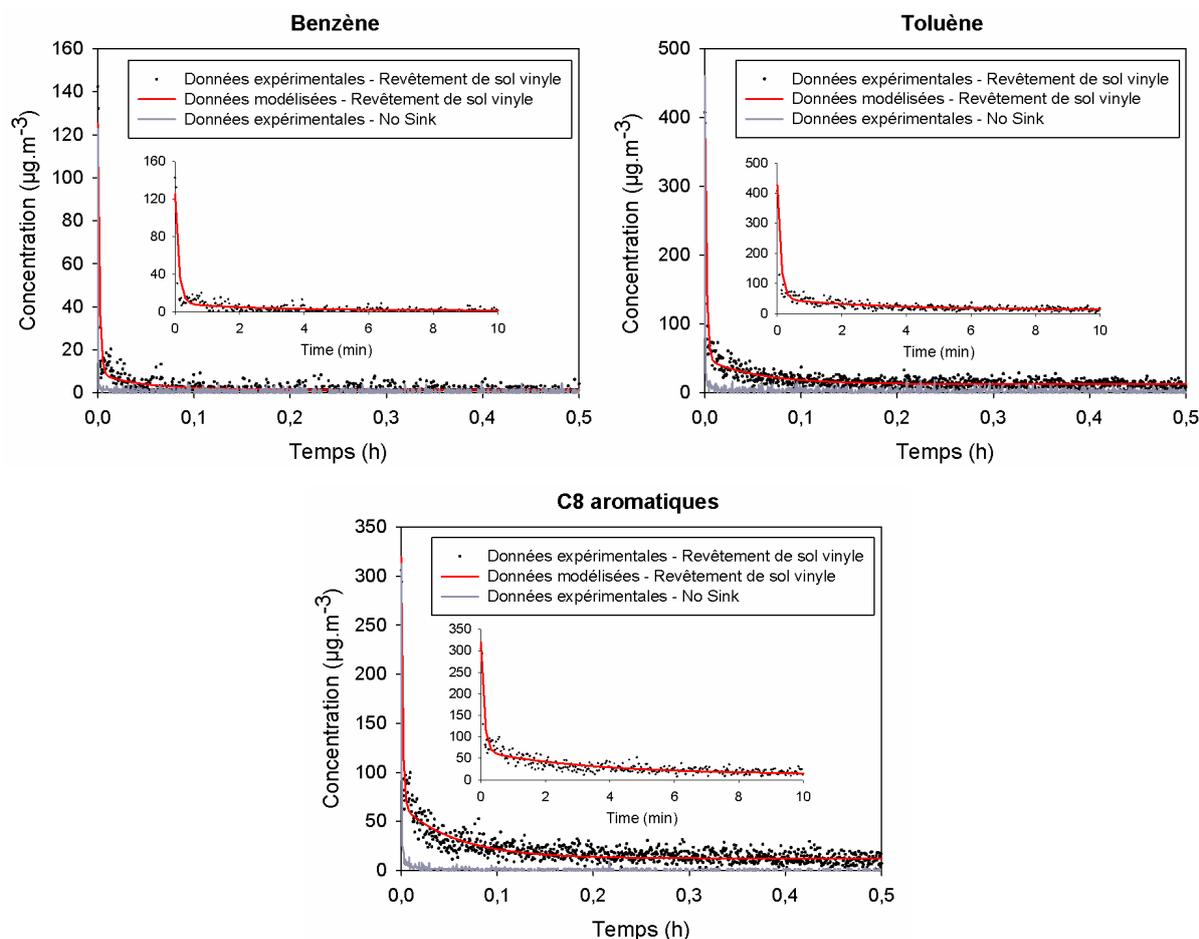


Figure II - 12 : Régressions obtenues pour le revêtement de sol vinyle avec le benzène, le toluène et les composés C8 aromatiques pour une résolution temporelle des mesures de 2 secondes.

Les valeurs des paramètres d'adsorption k_a et de désorption k_d et du coefficient de corrélation (R^2) pour les deux matériaux sont présentés dans le Tableau II - 6.

Tableau II - 6 : Résultats de l'analyse de la phase de désorption pour la plaque de plâtre et le revêtement de sol vinyle.

VOCs	Plaque de plâtre vierge (20 sec)				Revêtement de sol vinyle (2 sec)			
	k_a ($m.h^{-1}$)	k_d (h^{-1})	K_e (m)	R^2	k_a ($m.h^{-1}$)	k_d (h^{-1})	K_e (m)	R^2
Benzène	3,2	24	0,13	0,96	$6,0 \times 10^{-2}$	23	$2,6 \times 10^{-3}$	0,88
C8 aromatiques	1,3	1,6	0,82	0,97	20×10^{-2}	21	$9,6 \times 10^{-3}$	0,91
Toluène	1,7	5,5	0,31	0,97	$9,2 \times 10^{-2}$	19	$4,7 \times 10^{-3}$	0,91

La comparaison des valeurs rapportées dans le Tableau II - 6 montre que le coefficient d'adsorption k_a obtenu pour la plaque de plâtre est supérieur à celui observé pour le revêtement de sol contrairement au coefficient de désorption k_d . Les coefficients de sorption à l'équilibre K_e , plus faibles pour le revêtement de sol vinyle pour l'ensemble des composés, montrent que ce dernier présente une capacité d'interaction moins importante avec les composés aromatiques par rapport à

la plaque de plâtre. En outre, ce résultat montre bien que la détermination de faibles coefficients d'adsorption k_a exige une haute résolution temporelle qui permet de mieux décrire les premières minutes de la phase de désorption, partie affectant la détermination de ce coefficient. Ceci est en accord avec l'étude préliminaire réalisée au début de ce chapitre (cf. paragraphe 1.).

En conclusion, il apparaît que le couplage FLEC-PTRMS et la méthodologie décrite dans ce chapitre permettent de déterminer les paramètres de sorption des COV à la surface de deux matériaux présentant des capacités de sorption très contrastées.

3.4. Validation de la robustesse de la méthodologie

Une fois que la faisabilité du couplage FLEC-PTRMS a été attestée pour la réalisation des essais d'adsorption-désorption, notre objectif a été de tester de la robustesse de cette méthode. Pour cela, l'influence de différents facteurs sur la détermination des constantes de sorption k_a et k_d a été évaluée. Le choix du matériau utilisé pour cette partie s'est porté sur la plaque de plâtre vierge, vu que les phénomènes de sorption observés sont plus significatifs par rapport au revêtement de sol vinyle. Dans cette optique, plusieurs essais ont été mis en place pour tester:

- la répétabilité des mesures réalisées sur des plaques de plâtre différentes, expérience nommée « **Tests répétabilité** », en gardant la même concentration de BTEX et le même débit d'air en entrée de la FLEC ;
- la répétabilité de plusieurs mesures réalisées sur une même plaque de plâtre, expérience nommée « **Tests cycles multiples** », en gardant la même concentration de BTEX et le même débit d'air en entrée de la FLEC ;
- l'influence du débit d'alimentation de la cellule FLEC en gaz, expérience nommée « **Tests débit** », en gardant la même concentration de BTEX et en ajustant le débit dans la gamme définie par la norme (ISO16000-11, 2006);
- l'influence de la concentration des COV utilisée durant la phase adsorption, expérience nommée « **Tests concentration** », en gardant le même débit d'air en entrée et,
- l'influence du taux d'humidité relative, expérience nommée « **Tests humidité** », en ajustant l'humidité entre 30 et 70% ($\pm 5\%$) à $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et en gardant la concentration de BTEX et le débit d'air constants.

Le Tableau II - 7 présente les concentrations utilisées, pour les différents tests, à partir de la bouteille étalon avec le système de dilution GCU. Le Tableau II - 8 résume l'ensemble des essais réalisés pour tester la robustesse de la méthodologie sur une plaque de plâtre.

Tableau II - 7 : Concentrations en BTEX (en ppb et en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) utilisées lors des expériences mises en place pour tester la robustesse de la méthodologie FLEC-PTRMS.

Composés	Concentration d'entrée FLEC					
	C ₁		C ₂		C ₃	
	(ppb)	($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	(ppb)	($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	(ppb)	($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
C8 aromatiques	200	868	100	434	67	289
Toluène	300	1131	150	565	100	377
Benzène	100	319	50	160	33	106

Tableau II - 8 : Récapitulatif des différents essais réalisés dans le cadre de la mise en place du couplage FLEC-PTRMS.

Test	Taux d'humidité relative à 23±2°C	Nombre d'essais	Débit ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)			Concentration		
			300	400	500	C ₁	C ₂	C ₃
Tests répétabilité	50 ± 5%	5	x					x
Tests cycles multiples	50 ± 5%	4	x					x
Tests débit	50 ± 5%	3	x	x	x			x
Tests concentration	50 ± 5%	3		x		x	x	x
Tests humidité	30 ± 5%	1	x					x
	70 ± 5%	1	x					x

Les profils de concentrations obtenus pour les trois expériences réalisées à différentes concentrations sont présentés en Figure II - 13.

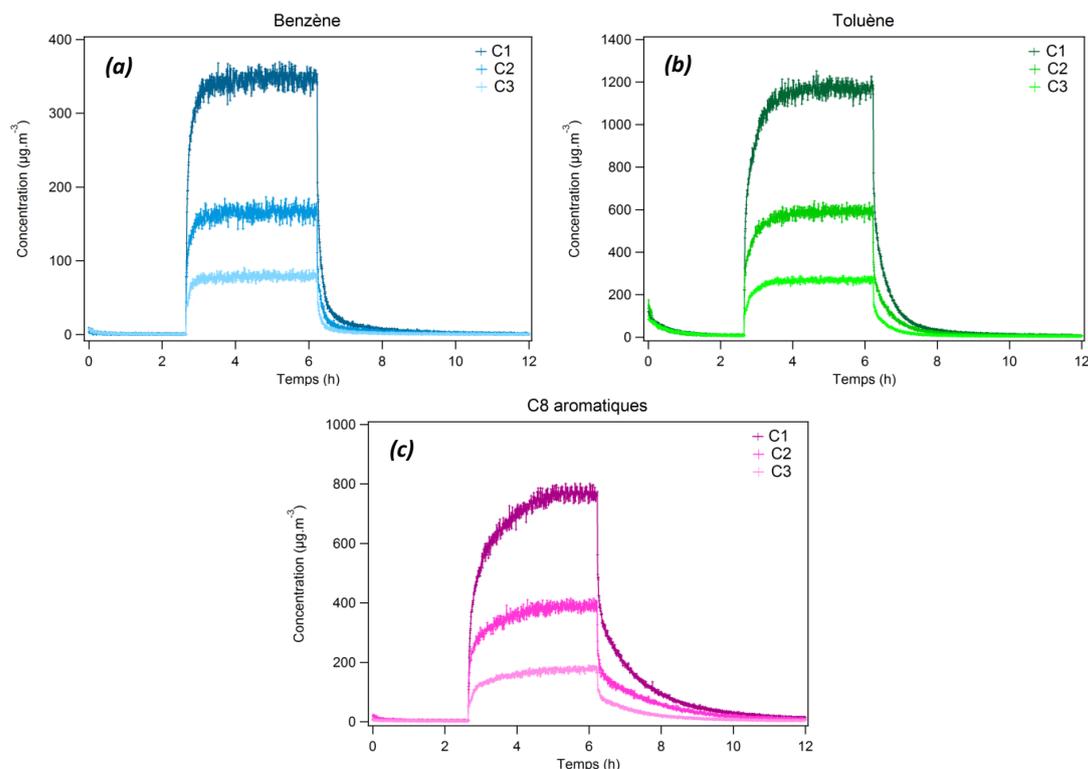


Figure II - 13 : Evolution des concentrations du benzène (a), toluène (b) et des composés C8 aromatiques (c) pour trois expériences réalisées aux concentrations C1, C2 et C3 mentionnées dans le tableau II - 7.

Les profils de concentrations obtenus en phase de désorption, pour les COV d'intérêt, ont été ajustés à l'équation de Tichenor et al. (1991), comme décrit auparavant. La modélisation des courbes représentant l'évolution de la concentration des BTEX durant la phase de désorption a permis de déterminer les valeurs des paramètres d'adsorption k_a et de désorption k_d .

Tableau II - 9 : Paramètres de sorption k_a , k_d et K_e obtenus par ajustement de l'équation 7 sur les courbes de la phase de désorption pour l'ensemble des tests de robustesse.

Test	n	Benzène			Toluène			C8 aromatiques			
		k_a (m.h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	K_e (m)	k_a (m.h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	K_e (m)	k_a (m.h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	K_e (m)	
Tous les tests	15	\bar{X}	1,8	14	0,12	1,6	5,4	0,29	1,3	1,8	0,72
		σ	0,57	5,2	0,01	0,11	0,59	0,03	0,11	0,24	0,09
Tests répétabilité	5	\bar{X}	1,5	11	0,13	1,5	5,1	0,30	1,3	1,7	0,76
		σ	0,13	0,68	0,01	0,10	0,54	0,04	0,10	0,29	0,12
Tests cycles multiples	4	\bar{X}	1,8	16	0,12	1,6	5,7	0,27	1,3	2	0,66
		σ	0,52	6,17	0,01	0,12	0,74	0,02	0,18	0,18	0,04
Tests débit	3	\bar{X}	1,86	17	0,11	1,5	5,8	0,26	1,3	1,9	0,69
		σ	0,63	6,99	0,01	0,17	0,61	0,00	0,17	0,18	0,03
Tests concentration	3	\bar{X}	2,1	17	0,12	1,6	5,5	0,29	1,3	1,8	0,74
		σ	1,0	7,1	0,01	0,14	0,22	0,02	0,02	0,16	0,07
Tests humidité	1	a	--	--	--	2,1	6,6	0,31	1,5	1,6	0,92
	1	b	1,5	11	0,14	2,1	6,8	0,30	1,7	1,8	0,95

\bar{X} = la moyenne calculée pour l'ensemble des essais
 σ = l'écart-type calculé sur les différents essais

a = 30 ± 5 % d'H.R. n = le nombre de tests réalisés
 b = 70 ± 5 % d'H.R.

Le Tableau II - 9 résume l'ensemble des résultats obtenus pour les paramètres k_a , k_d et K_e , en fonction des tests réalisés. Les tests « répétabilité » montrent, que pour les cinq essais réalisés sur différentes plaques de plâtre provenant du même échantillon, une très bonne répétabilité est observée avec un coefficient de variation inférieur à 17 % pour l'ensemble des paramètres de sorption. De même, les quatre expériences réalisées sur une même plaque de plâtre représentent une variabilité inférieure à 12 %, à l'exception du benzène ayant une variabilité de 38 % pour le paramètre k_d . Cette grande variabilité est liée au profil expérimental du benzène qui est très proche du profil obtenu pour le No Sink expérimental, indiquant une faible capacité de sorption. Quant aux expériences réalisées aux différentes concentrations et débits, une bonne répétabilité est observée avec une variabilité inférieure à 12 %. Le benzène présente également la plus grande variabilité de 40 %. L'étude de l'incertitude observée sur la détermination des paramètres de sorption est discutée plus loin dans ce chapitre (paragraphe 3.5.2.).

Les résultats obtenus permettent ainsi de déduire que le dispositif mis en place et la méthodologie utilisée pour déterminer les paramètres de sorption présentent une bonne répétabilité. Les tests « cycles multiples » correspondant à 4 essais réalisés consécutivement sur la même plaque de plâtre présentent des valeurs moyennes de k_a et de k_d situées dans la gamme de variations des valeurs obtenues avec les essais de répétabilité. Les tests réalisés antérieurement sur la même surface n'affectent donc pas les propriétés de sorption du matériau. Les autres tests réalisés

en variant le débit du flux gazeux alimentant la cellule FLEC ou encore la concentration des COV utilisés donnent des valeurs pour les constantes de sorption k_a et k_d en accord avec celles obtenues pour les essais de répétabilité. La détermination des paramètres de sorption n'est pas influencée par la variation du débit dans la cellule. En outre, l'absence d'effet reliée à l'utilisation de différentes concentrations met en évidence que les concentrations utilisées appartiennent au domaine linéaire de l'isotherme de Langmuir et que les sites disponibles à la surface du matériau ne sont pas saturés. D'autres tests permettant de confirmer l'applicabilité de cette isotherme seront explicités plus tard (*paragraphe 3.5.1.*). Les valeurs moyennes obtenues pour les différents types de tests montrent également une bonne cohérence avec un coefficient de variation < 13%, à l'exception du benzène présentant un coefficient de variation pouvant atteindre 36 %.

Les tests réalisés à deux taux d'humidité relative de 30 et 70 %, montrent des résultats quasiment identiques. Ces valeurs sont également en bonne cohérence avec celles obtenues pour les tests réalisés à un taux d'humidité de 50 ± 5 %, bien que légèrement différentes pour les C8 aromatiques. Ce résultat met en évidence la représentativité des expériences réalisées à un taux d'humidité relative de 50 ± 5 % par rapport à des environnements intérieurs où les taux d'humidité relative varient généralement entre 20 et 70 % pour les COV étudiés.

Ces résultats mettent en évidence que la méthodologie de couplage FLEC-PTRMS, mise en place pour mesurer les paramètres de sorption, peut être considérée comme répétable, et n'est pas influencée ni par le débit d'air alimentant la cellule FLEC, ni par la concentration des COV présents dans le flux gazeux. Par conséquent, la nouvelle méthodologie FLEC-PTRMS permet de mesurer les paramètres de sorption élémentaires k_a et k_d , qui sont des caractéristiques propres aux matériaux vis-à-vis d'un COV donné et sous des conditions bien définies en température et humidité relative, et dans des délais de temps sensiblement réduits en comparaison avec la chambre d'essai d'émission.

3.5. Evaluation de la nouvelle méthodologie développée

3.5.1. Applicabilité de l'isotherme de Langmuir

Selon l'isotherme de Langmuir, la quantité de matière adsorbée à la surface d'un matériau est proportionnelle à la concentration en phase gazeuse jusqu'à l'obtention d'un recouvrement complet de la surface en monocouche et qui correspond à un état de saturation de la surface du matériau (*cf. Chapitre I, paragraphe 3.2.2.*). Dans le domaine linéaire de l'isotherme de Langmuir, la masse adsorbée à l'équilibre (C_{se}) est reliée à la concentration en phase gazeuse (C_{ge}) par la constante K_e , qui est le rapport de k_a sur k_d , selon l'équation suivante.

$$C_{se} = C_{ge} \frac{k_a}{k_d} = C_{ge} K_e \quad \text{Équation II - 9}$$

Afin de vérifier la validité de l'isotherme de Langmuir sur les expériences réalisées à 3 concentrations différentes (C1, C2 et C3), les masses de COV adsorbées à la surface du plâtre ou désorbées de cette surface à l'équilibre C_{se} (paragraphe 2.3.1.), sont tracées en fonction des concentrations des COV en phase gazeuse à l'équilibre C_{ge} (Figure II - 14).

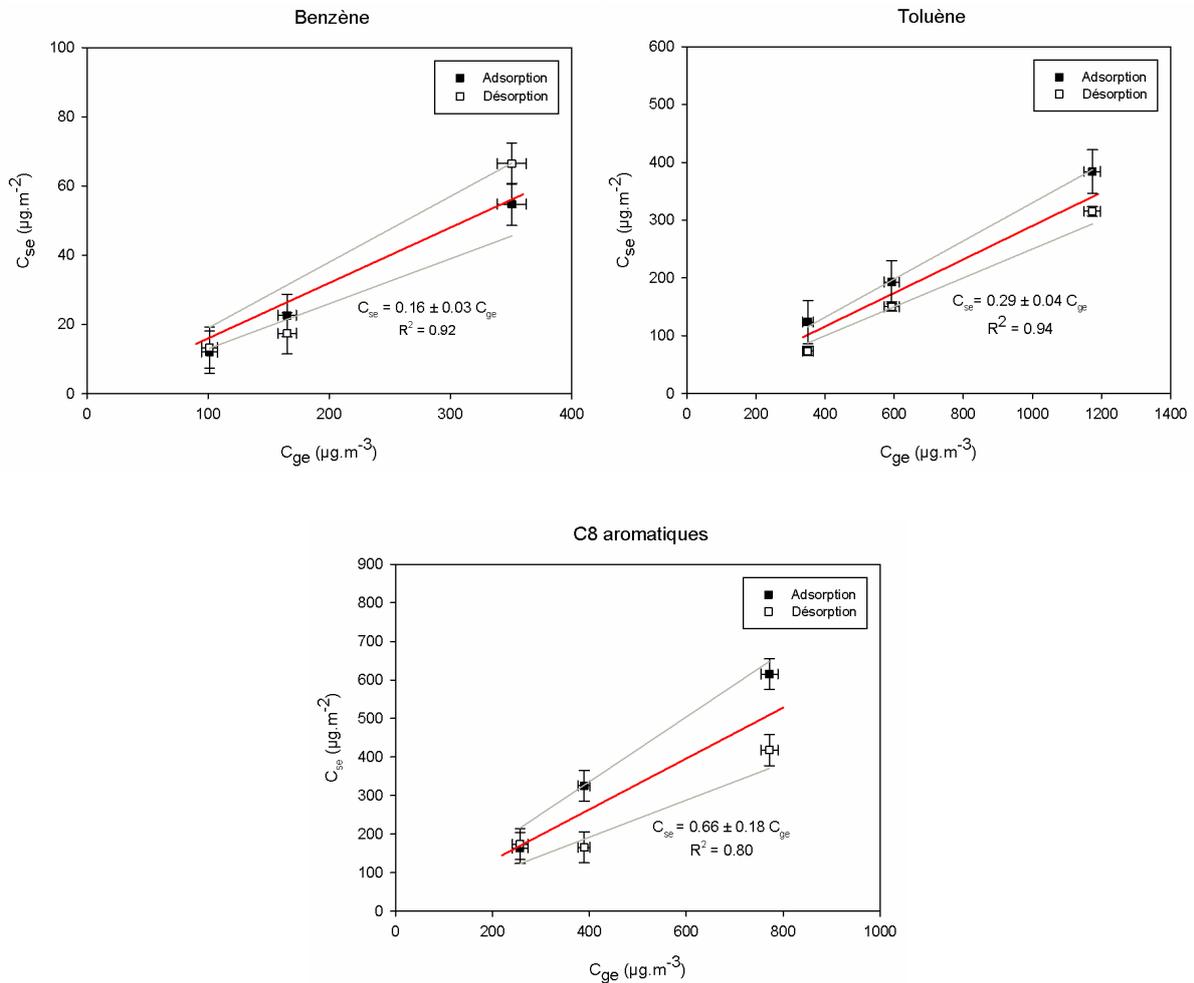


Figure II - 14 : Corrélation entre la masse de COV présente à la surface du plâtre à l'équilibre (C_{se}) pour les 2 phases d'adsorption et de désorption, et la concentration de COV à l'équilibre en phase gazeuse (C_{ge}). L'écart-type correspond à 1σ observé sur la détermination des concentrations sur les expériences de répétabilité.

Une bonne corrélation linéaire est présente entre la concentration surfacique des COV et leur concentration en phase gazeuse à l'équilibre, avec des coefficients de corrélation de 0,92 pour le benzène, de 0,94 pour le toluène et de 0,80 pour les composés C8 aromatiques. Cette linéarité confirme l'applicabilité de l'isotherme de Langmuir pour la gamme de concentrations utilisée lors des expériences, pour lesquelles la saturation de la surface du matériau n'est pas atteinte. Selon l'équation II - 9, la pente de la droite déterminée graphiquement est égale à la constante K_e . La valeur des pentes obtenues pour les trois composés sont en bon accord avec les constantes d'équilibre K_e (k_a/k_d) déterminées par ajustement du modèle de Tichenor sur les courbes expérimentales (Tableau II - 10).

Tableau II - 10 : Valeurs moyennes des constantes d'équilibre K_e déterminées expérimentalement

K_e (m)	n	Benzène	Toluène	C8 aromatiques
$k_a/k_d (\pm 1\sigma)$	15	0,12 ± 0,01	0,29 ± 0,03	0,72 ± 0,09
M_e/C_e	6	0,16	0,29	0,66

n = nombre de points utilisés pour extraire la valeur de K_e

Ces résultats constituent une première validation de l'applicabilité de la nouvelle méthodologie, développée pour la détermination des constantes de sorption k_a et k_d , avec des rapports de mélange de l'ordre de quelques centaines de ppb, qui sont néanmoins inférieures aux concentrations de l'ordre de la dizaine de ppm, généralement utilisées dans les travaux de la littérature.

Par ailleurs, ces résultats indiquent une réversibilité du phénomène de sorption pour le benzène et le toluène sur la plaque de plâtre dans la marge d'erreur attribuée à la quantification des masses adsorbées (4 - 30 %) et désorbées (5 - 28 %). Quant aux composés C8 aromatiques, les masses adsorbées sont largement supérieures aux masses désorbées pour les deux expériences réalisées aux concentrations C1 et C2. L'expérience réalisée à la concentration C3 semble montrer la réversibilité du phénomène de sorption pour les C8 aromatiques dans cette gamme de concentrations. Néanmoins, la différence observée est due à une erreur de mesure expérimentale dans la réalisation de l'expérience No Sink dont le niveau de concentration était légèrement différent de l'expérience réalisée sur la plaque de plâtre. Cette différence au niveau du plateau d'équilibre associé à l'erreur de mesure des concentrations est responsable de cette dérive.

3.5.2. Limites d'applicabilité de la méthodologie

La méthodologie développée dans ce travail est innovante et adaptée pour des investigations de terrain dans des environnements intérieurs afin de mesurer les paramètres de sorption directement sur les surfaces. Néanmoins, elle présente certains inconvénients et des limites d'applicabilité qui sont développées ci-dessous.

Le dispositif utilisé repose sur le couplage de la cellule d'essai d'émission FLEC au PTR-MS. En effet, la FLEC présente l'avantage d'être utilisable directement sur des surfaces intérieures parfaitement planes et homogènes, pour conserver l'étanchéité de la cellule sans avoir une fuite significative du flux d'air entre la cellule et le matériau. Cependant, les surfaces poreuses ou rugueuses ne peuvent pas être directement testées et doivent être introduites dans une unité secondaire (éprouvette cylindrique) en acier inoxydable, sur laquelle la FLEC est posée pour assurer l'étanchéité. Dans ce cas, la présente méthode est destructive (comme la chambre d'essai d'émission) pour les matériaux poreux mais pourra toujours présenter l'avantage de réduire le temps de mesure par rapport à la méthode des chambres d'essai d'émission. Par ailleurs, la mesure des paramètres de sorption nécessite l'utilisation d'un outil analytique rapide tel que le PTR-MS utilisé dans cette étude. Cependant, si cet outil analytique permet la mesure d'une large gamme de COV présents dans les environnements intérieurs, certaines espèces tel que le formaldéhyde ne peuvent

pas être mesurées en raison d'une affinité protonique trop faible (De Gouw *et al.*, 2007). D'autres études devraient être envisagées pour coupler la FLEC à des analyseurs rapides de COV afin d'étudier les interactions de ce polluant non mesurables par PTR-MS avec les surfaces intérieures comme un analyseur rapide de formaldéhyde (Allouch *et al.*, 2013). Des essais de faisabilité des mesures de sorption du formaldéhyde ont été réalisés et seront présentés dans le Chapitre V de ce manuscrit.

Pour mieux déterminer les limites d'applicabilité de la nouvelle méthodologie mise en place, une étude a été menée afin de déterminer les plus faibles valeurs de paramètres de sorption qui pourraient être mesurées avec la méthode établie. A cette fin, les mesures effectuées sur le revêtement de sol vinyle présentant des propriétés de sorption proches de la plaque de verre en Pyrex, ont été étudiées avec une résolution temporelle fine de 2 secondes, les expériences précédentes ayant montrés l'impossibilité d'analyser les traces expérimentales avec une résolution plus basse (*paragraphe 3.3.*). Cinq expériences ont été réalisées avec cette résolution temporelle sur le revêtement de sol afin de quantifier la variabilité associée à la mesure des constantes de sorption avec une résolution temporelle fine. Les valeurs des paramètres de sorption sont présentées dans le Tableau II - 11 et les coefficients de variation (C.V.) calculés à partir des cinq répétitions varient entre 16 et 119 %. Ces valeurs sont nettement plus élevées que les valeurs déterminées précédemment pour la plaque de plâtre et peuvent s'expliquer par un bruit plus important sur les signaux mesurés par le PTR-MS pour une résolution temporelle très fine.

Tableau II - 11 : Valeurs moyennes des paramètres k_a , k_d et K_e pour un revêtement de sol vinyle testé avec un mélange de BTEX à une résolution temporelle de 2 secondes. Nombre de réplicas = 5.

COV	Benzène			Toluène			C8 aromatiques		
Paramètres de sorption	k_a ($m.h^{-1}$)	k_d (h^{-1})	K_e (m)	k_a ($m.h^{-1}$)	k_d (h^{-1})	K_e (m)	k_a ($m.h^{-1}$)	k_d (h^{-1})	K_e (m)
\bar{X}	0,03	8,3	0,01	0,06	11	0,01	0,18	17	0,002
σ	0,02	9,0	0,01	0,02	5,2	0,01	0,03	5,2	0,01
C.V. (%)	57	109	119	28	46	26	18	30	16

\bar{X} =Moyenne ; σ = Ecart-type ; C.V.=Coefficient de variation

Par conséquent, le choix de la résolution temporelle des mesures est un compromis entre une meilleure description du profil temporel des concentrations, nécessaire en particulier lors des premières minutes de l'essai, et entre le bruit présent sur les signaux enregistrés.

Afin de mieux définir les conditions permettant la détermination précise des paramètres de sorption, quelques simulations numériques ont été réalisées. Ces simulations ont consisté à générer un ensemble de courbes selon l'équation II - 1 décrivant la phase de désorption, en utilisant trois résolutions temporelles différentes (2, 10 et 20 secondes), un taux de renouvellement d'air de 514 h^{-1} et plusieurs couples de paramètres d'adsorption et de désorption (k_a ; k_d). Pour réduire le nombre de couples (k_a ; k_d) à tester, la même valeur a été utilisée pour les deux paramètres. Les courbes générées ont été ajustées mathématiquement avec l'équation II - 1, à l'aide du logiciel SigPlot™,

afin d'extraire les valeurs du couples (k_a ; k_d) et de déterminer la précision de la régression vis-à-vis des valeurs théoriques. La précision est déterminée comme étant la différence entre les valeurs des paramètres k_a et k_d utilisées pour générer les courbes théoriques et celles obtenues par l'ajustement de l'équation II - 1 sur ces courbes. Des simulations ont été également réalisées avec les valeurs expérimentales de (k_a ; k_d) mesurées pour le revêtement de sol en vinyle avec une résolution temporelle de 2 secondes. Une précision inférieure à 10% a été considérée comme satisfaisante pour déterminer avec précision k_a et k_d .

Tableau II - 12 : Précision déterminée pour de faibles valeurs de k_a et k_d et trois résolutions temporelles du PTR-MS. Nombre de répétition par couple de (k_a ; k_d) = 4

Resolution temporelle (sec)	Valeurs théoriques		Précision de détermination	
	k_a (m.h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	k_a (%)	sur k_d (%)
2	0,01	0,01	9,9	10
	0,02	0,02	4,7	5,0
	0,10	0,10	0,10	0,10
	0,01	0,10	0,001	0,60
	0,10	0,01	1,2	1,0
	0,03	17	0,33	0,24
10	0,07	0,07	6,2	8,7
	0,09	0,09	2,5	4,3
	0,10	0,10	1,6	3,0
20	0,09	0,09	5,4	10
	0,10	0,10	3,6	7,3
	0,20	0,20	0,02	0,95

Les résultats présentés dans le Tableau II - 12 indiquent que les résolutions temporelles de 20 et 10 secondes sont suffisantes pour mesurer avec précision les paramètres de sorption (k_a ; k_d) avec des limites basses respectives de (0,09 m.h⁻¹; 0,09 h⁻¹) et (0,07 m.h⁻¹; 0,07 h⁻¹). En revanche, les mesures plus résolues temporellement (2 secondes) sont nécessaires pour déterminer des valeurs de k_a et k_d plus faibles avec une limite basse de (0,01m.h⁻¹ ; 0,01h⁻¹). Il est important de noter que ces résultats ne sont pas exhaustifs et ne donnent qu'une estimation des plus faibles valeurs de (k_a ; k_d) qui peuvent être mesurées à une résolution temporelle spécifique du couplage FLEC-PTRMS. Ces simulations indiquent que la détermination de faibles valeurs de k_a est plus affectée par la résolution temporelle. Les valeurs expérimentales obtenues pour le revêtement de sol en vinyle ont également été testées et il en découle que des mesures plus résolues sont obligatoires afin de déterminer avec précision les coefficients de sorption dans cette gamme de valeurs.

3.5.3. Comparaison avec la littérature

Les paramètres de sorption obtenus lors de ce travail sont comparés avec ceux publiés dans la littérature. Peu de données sont disponibles concernant les deux matériaux testés, une référence a été trouvée pour le toluène et deux références pour l'ethylbenzene seul sans les o-,p- xylènes mais aucune référence pour le benzène (Tableau II - 13). De plus, les données de la littérature sont basées sur des mesures dans des chambres de grand volume.

Tableau II - 13 : Comparaison des données de la littérature avec les paramètres de sorption mesurés dans ce travail.

COV	Plaque de plâtre vierge			Revêtement de sol vinyle			*
	k_a (m.h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	K_e (m)	k_a (m.h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	K_e (m)	
Benzène	1,8 ± 0,57	14 ± 5,16	0,12 ± 0,01	0,03 ± 0,02	8,30 ± 9,0	0,01 ± 0,01	1
C8 aromatics	1,3 ± 0,11	1,8 ± 0,24	0,72 ± 0,09	0,18 ± 0,03	17 ± 5,2	0,01 ± 0,001	1
Ethylbenzène	0,21	0,87	0,24	0,06	0,22	0,27	2
	0,45	1,50	0,30		----		
Toluène	1,6 ± 0,11	5,4 ± 0,59	0,29 ± 0,03	0,06 ± 0,02	11 ± 5,2	0,01 ± 0,01	1
	0,21	1,70	0,12	0,09	0,66	0,14	2

* 1 : ce travail ; 2 : (Won et al., 2000); 3 : (Tichenor et al.1991)

Cette comparaison montre que les valeurs obtenues dans ce travail sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature. Cependant, nos résultats présentent des différences notables : nos valeurs de la constante d'équilibre K_e sont deux fois supérieures aux données de la littérature pour le plâtre et significativement inférieures dans le cas du revêtement de sol vinyle.

Néanmoins, les mesures ont été réalisées avec des méthodes différentes et même si le type de matériau est le même, les travaux de la littérature ont montré que l'origine du matériau, sa fabrication, son vieillissement ainsi que d'autres facteurs, peuvent engendrer des changements importants sur ses caractéristiques et ainsi sur ses propriétés de sorption (Meininghaus et al., 2002). Les travaux de Won et al. (2000) ont montré également des différences très importantes entre les paramètres de sorption mesurés pour des revêtements de sol ayant des compositions chimiques différentes. Ceci implique que la comparaison des valeurs présentées dans ce paragraphe avec la seule méthode existante dans la littérature, ne doit se limiter qu'à la comparaison des ordres de grandeurs des coefficients déterminés. Toute autre comparaison des valeurs ne prend sens que si elle est couplée à une étude plus approfondie des phénomènes régissant les processus de sorption des COV dans les deux types de chambres et les modèles associés afin d'extraire ces paramètres.

Pour conclure, le cœur de ce chapitre s'est focalisé sur la présentation d'une nouvelle méthodologie utilisant la cellule FLEC pour la première fois couplée au PTRMS, afin de mesurer à l'échelle du laboratoire et du terrain, les coefficients de sorption sur une large gamme de valeurs. La seule méthode existante dans la littérature pour réaliser ce type de mesure uniquement à l'échelle du laboratoire et qui est basée sur l'utilisation d'une chambre de plusieurs dizaines de litres de volume, n'a jamais été comparée auparavant avec d'autres méthodologies. Ainsi, ce travail constituera l'objectif du troisième chapitre qui présentera des expériences réalisées avec les deux méthodologies ainsi que leurs comparaisons.

4. Conclusion

Une méthode innovante basée sur le couplage de la cellule d'essai d'émission FLEC à un spectromètre de masse du type PTR-MS pour mesurer les paramètres de sorption des COV aux

surfaces des matériaux de construction, a été développée avec succès. Les expériences réalisées dans le cadre de ce développement de méthodologie, ont permis d'atteindre les objectifs suivants :

- développer un dispositif transportable sur le terrain pour réaliser des mesures des paramètres de sorption k_a et k_d dans un cadre de mesures intensives,
- observer sur une échelle de temps réduite de l'ordre de quelques heures (1 - 12 heures), les processus d'adsorption et de désorption en utilisant la cellule FLEC, ce qui est avantageux pour la réalisation des mesures de terrain en environnements réels,
- se rapprocher au mieux des conditions de l'air intérieur en travaillant à de faibles concentrations par rapport aux travaux de la littérature et avec un mélange de COV, et
- déterminer les limites d'applicabilité de la méthodologie développée et l'ordre de grandeur des résolutions temporelles conseillées pour la mesure des plus faibles coefficients de sorption.

Ainsi ce couplage réussi FLEC-PTRMS présente beaucoup d'avantages par rapport à la méthode classique des chambres d'essai d'émission. En plus de la rapidité de la réalisation des mesures, cette méthode non destructive permet la réalisation des mesures sur des matériaux installés dans des environnements réels (utilisation de colle, de peinture, enduits..), où ils auraient pu subir un vieillissement dû aux facteurs environnementaux (exposition au soleil, humidité...etc). Ce couplage pourrait être étendu et réalisé avec d'autres outils analytiques à haute résolution temporelle pour mesurer les paramètres de sorption d'espèces chimiques ne pouvant pas être détectées par la technique PTR-MS. De nouveaux outils analytiques sont en cours de développement et peuvent présenter une alternative au PTR-MS avec la possibilité d'avoir un système plus compact et plus mobile. De fait, d'autres études seront tout à fait envisageables en appliquant la méthodologie expérimentale exposée dans ce chapitre.

Chapitre III

***Étude comparative entre la méthodologie développée et
la méthode de la chambre d'essai d'émission
classiquement utilisée pour la détermination des
paramètres de sorption***

Alors que la mesure des paramètres de sorption des COV à la surface des matériaux de construction se fait classiquement en chambre d'essai d'émission à l'échelle du laboratoire, une méthode innovante adaptée pour des applications de terrain et basée sur le couplage FLEC-PTRMS a été développée et caractérisée dans le chapitre précédent. Néanmoins, une comparaison de la nouvelle méthodologie avec la méthode classiquement utilisée dans la littérature (chambre d'essai d'émission et analyse par GC), est nécessaire pour attester de la fiabilité de cette nouvelle technique et des possibles limites ou biais de chacune des deux méthodes.

Ce chapitre compare donc les coefficients de sorption mesurés avec les deux méthodes pour le même mélange de BTEX à la surface de la même plaque de plâtre. Il présente tout d'abord une comparaison des conditions expérimentales entre les expériences réalisées avec les deux méthodologies puis il rappelle et détaille les modèles de sorption en identifiant ceux proprement applicables aux chambres de grand volume. Enfin, une étude de la sensibilité de détermination des paramètres clés est menée afin d'établir les conclusions de cette étude comparative.

1. Contexte de l'étude comparative

Dans le cadre de la mesure des paramètres de sorption des COV à la surface des matériaux, la comparaison de la méthode de la cellule FLEC avec la méthode classique de la chambre d'essai d'émission est avancée pour la première fois dans le cadre de ce travail de thèse.

La chambre d'essai d'émission peut présenter des propriétés de sorption à ses parois internes pour certaines espèces comme il a été rapporté dans plusieurs études (An *et al.*, 1999; De Bortoli *et al.*, 1993; Kirchner *et al.*, 1995; Sollinger *et al.*, 1993) pour différents COV tels que l'éthylbenzène, le n-dodécane, l' α -pinène, le 1,2,4-trichlorobenzène...etc. Ainsi, toute sous-estimation de cet effet de parois peut introduire des erreurs dans la mesure de coefficients de sorption propres au matériau testé. De plus, la détermination des paramètres de sorption étant réalisée par analyse mathématique des profils de concentration obtenus expérimentalement, il est nécessaire de considérer l'ensemble des processus prenant place dans la chambre d'essai d'émission. En effet, le processus de transport de polluants entre l'air ambiant et la surface du matériau par exemple, peut affecter l'analyse des expériences en chambre (Hansson, 2003). Dans cette optique, Blondeau *et al.* (2008) ont démontré que les modèles mathématiques reliant macroscopiquement la composition de la masse d'air en chambre de grand volume à la concentration des espèces en surface des matériaux par les coefficients d'adsorption et de désorption uniquement sont incomplets et qu'il est nécessaire de combiner ces paramètres de sorption au processus de transport en phase gazeuse à travers la couche limite qui se développe en surface des matériaux. Malgré les différentes sources de biais sur la quantification des paramètres de sorption (interaction des COV avec les parois de la chambre, limitation due au transport des COV en phase gazeuse), la méthode basée sur les chambres de

plusieurs litres ou la chambre d'essai d'émission reste la seule reportée dans la littérature pour la mesure des paramètres de sorption des COV à la surface des matériaux de construction.

Dans ce travail de thèse, une nouvelle méthode a été développée et basée sur l'utilisation d'une cellule d'essai d'émission FLEC de 35 mL de volume. Outre la facilité d'utilisation sur le terrain et la rapidité de la réalisation des mesures non-destructive, la méthode basée sur l'utilisation de la cellule FLEC présente d'autres avantages comme l'absence d'effet de sorption sur ses parois (*cf. Chapitre II, paragraphe 3.3.*) et la possibilité d'utiliser le modèle simple de Tichenor, qui fait appel uniquement aux paramètres de sorption à la surface sans prendre en compte les phénomènes de transport des polluants vers la surface du matériau, grâce aux propriétés du flux d'air dans la FLEC. Cette hypothèse est valable dans le cas de la cellule FLEC pour des débits d'air compris entre 200 et 1000 mL.min⁻¹ comme dans notre étude, puisque la cavité de la cellule présente une homogénéité de concentration et ainsi une absence de couche limite (Zhang *et al.*, 2003) (*cf. Chapitre II, paragraphe 2.3.2.*).

Bien que la méthodologie FLEC présente ces nombreux avantages, il reste néanmoins primordial de comparer les paramètres de sorption déterminés pour les mêmes espèces et matériaux en utilisant la méthodologie de la chambre d'essai d'émission et en appliquant le modèle mathématique adapté à chacune des deux méthodologies.

2. Dispositif expérimental et méthodologie adoptée

2.1. Description du dispositif expérimental

De manière similaire aux travaux reportés dans la littérature, une chambre d'essai d'émission de 50 litres de volume a été couplée à un analyseur de chromatographie en phase gazeuse on-line (GC). Le dispositif expérimental représentant ce couplage est schématisé sur la Figure III - 1.

Selon le même schéma du dispositif de couplage FLEC-PTRMS présenté dans le chapitre précédant (*cf. Chapitre II, paragraphe 2.1.*), ce dispositif est formé de trois grandes parties regroupant les systèmes de génération des mélanges gazeux, la chambre d'essai d'émission et l'outil analytique de mesure des concentrations en COV. Deux systèmes de génération sont utilisés pour alimenter la chambre soit avec de l'air "étalon" contenant des COV pour la phase d'adsorption, soit de l'air propre dit « air zéro » par pour la phase de désorption. Les systèmes de génération des mélanges gazeux ont été détaillés dans le deuxième chapitre (*cf. Chapitre II, paragraphe 2.1.1.*), et seuls les détails concernant la chambre d'essai d'émission et l'analyseur des concentrations de COV (GC-FID) seront décrits ci-dessous.

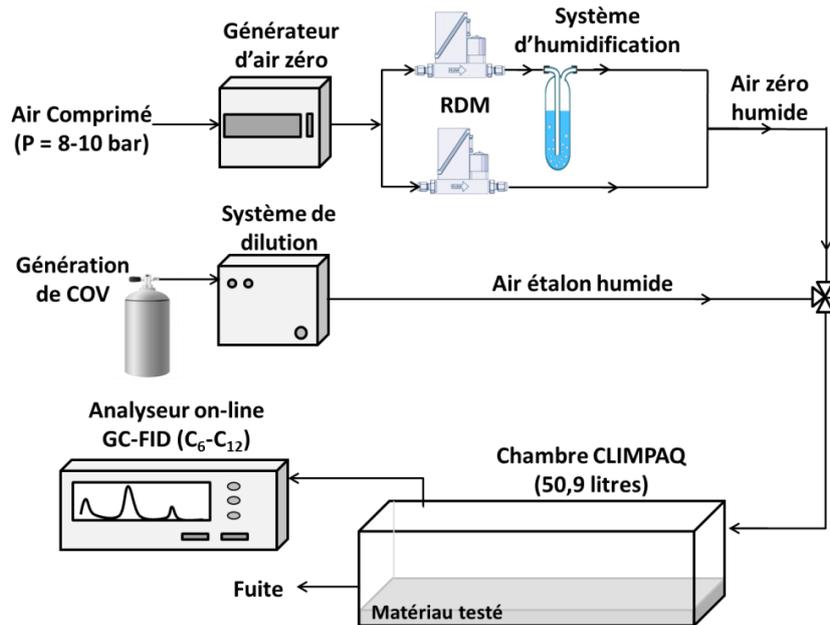


Figure III - 1 : Dispositif utilisé pour la réalisation des expériences adsorption-désorption en chambre d'essai d'émission.

2.1.1. La Chambre d'essai d'émission CLIMPAQ

Commercialisée par *Climtech*, la chambre d'essai d'émission utilisée dans ce travail est nommée CLIMPAQ (*Chamber for Laboratory Investigations of Materials, Pollution and Air Quality*) (Gunnarsen *et al.*, 1994). La chambre CLIMPAQ, de 50,9 litres de volume, est composée de panneaux de verre de 6 mm d'épaisseur assemblés avec de la colle très peu émissive et avec d'autres matériaux de surface en acier inoxydable et en aluminium. Un ventilateur interne permet de brasser l'air circulant dans la chambre et de balayer la surface du matériau testé.

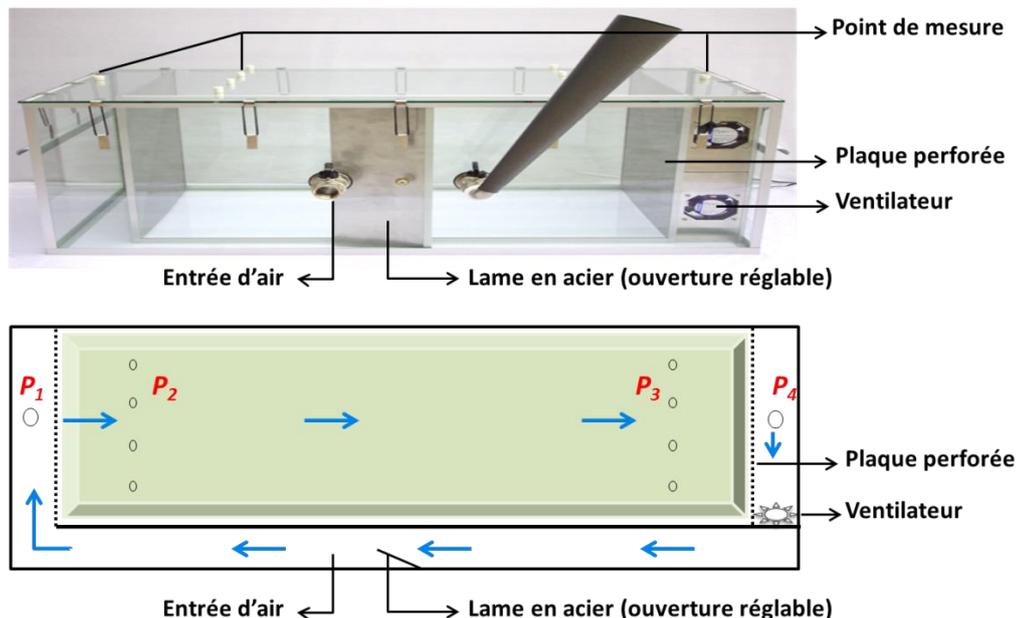


Figure III - 2 : La chambre CLIMPAQ (a) en photo et (b) vue de dessus. Les flèches bleues indiquent le sens de circulation de l'air dans la chambre.

La Figure III - 2 représente la chambre CLIMPAQ (a) en photo et (b) en schéma avec une vue du dessus indiquant le sens de circulation de l'air selon les flèches bleues. L'air ou le mélange gazeux entre en façade comme indiqué sur la Figure III - 2. Une lame en acier à ouverture réglable permet de contrôler la pression de l'air selon le débit utilisé en entrée et le champ de vent est homogénéisé au moyen de 2 grilles disposées de part et d'autre de la chambre. L'échantillonnage a lieu au niveau de la position P_2 .

2.1.2. L'analyseur GC-FID, C6-C12

La sortie de la chambre a été connectée à un analyseur de chromatographie en phase gazeuse on-line GC (*Airmo COV C6C12, Chromatotec*) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme FID (Flame Ionization Detector). Comme son nom l'indique, cet analyseur permet la mesure des COV ayant entre 6 et 12 atomes de carbone en effectuant une analyse directe des gaz sortant de la CLIMPAQ avec un pas de temps de 30 minutes. Des échantillons d'air ont été prélevés pendant 2 min à un débit de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, régulé par un orifice critique de $100 \mu\text{m}$ de diamètre. Les COV échantillonnés sont ensuite préconcentrés à température ambiante sur un piège en verre rempli d'absorbant de type CarbotrapB. Suite au prélèvement, le piège est chauffé à $190 \text{ }^\circ\text{C}$ afin de désorber les COV et de les injecter dans une colonne analytique MXT30CE ($30\text{m} \times 0,28\text{mm} \times 0,1\mu\text{m}$) reliée au détecteur FID. Les coefficients d'étalonnage ont été déterminés en utilisant un mélange standard certifié fourni par le NPL (*National Physical Laboratory, UK*) et ont été utilisés pour convertir les aires des pics en concentrations exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. L'incertitude de mesure a été estimée à 15% environ dans une étude précédente (Xiang *et al.*, 2012). Il est important de noter que l'utilisation de la technique de séparation chromatographique permet de quantifier individuellement l'éthylbenzène et les o-p/xylène alors qu'ils sont détectés ensemble à la même masse (m/z C8 aromatiques = 107) avec le PTR-MS qui ne permet pas la séparation des composés isobariques.

2.2. Procédure expérimentale

Les expériences de sorption réalisées en chambre CLIMPAQ ont été conduites en utilisant le même matériau, le même mélange de COV et les mêmes conditions opératoires, en terme de température et d'humidité relative, que ceux précédemment utilisées pour la mise en place de la méthodologie FLEC-PTRMS présentée dans le chapitre précédent. Ce paragraphe détaille l'ensemble de la procédure expérimentale et compare les conditions de travail entre les deux méthodes.

2.2.1. Choix des conditions expérimentales

Le Tableau III - 1 récapitule l'ensemble des conditions expérimentales utilisées pour la réalisation des expériences en CLIMPAQ et en cellule FLEC. Le débit d'air choisi pour réaliser les expériences en CLIMPAQ a été fixé à $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondant à un taux de renouvellement de 0,3

h^{-1} conforme aux conditions d'utilisation de la chambre d'essai d'émission (ISO16000-9, 2006) et en cohérence avec les travaux de la littérature (An *et al.*, 1999; Kirchner *et al.*, 1995; Piadé *et al.*, 1999).

Tableau III - 1 : Conditions expérimentales pour la réalisation des expériences en CLIMPAQ et en cellule FLEC.

Paramètres	CLIMPAQ	FLEC		
Température (°C)	23 ± 2			
Humidité relative (%RH)	50 ± 5			
Volume (V ; m ³)	50,9×10 ⁻³	35×10 ⁻⁶		
Débit d'air (F ; mL.min ⁻¹)	200	300	400	500
Taux de renouvellement d'air (N ; h ⁻¹)	0,3* (±5%)	514	686	857
Vitesse de l'air à la surface du matériau (v ; m s ⁻¹)	0,17* (±0,01)	0,0106**	0,0142**	0,0177**
Superficie du matériau testé (S ; m ²)	0,099	0,0177		
Facteur de charge S/V (L ; m ² m ⁻³)	1,94	506		
Technique analytique (résolution temporelle)	GC-FID (30 min)	PTR-MS (2-20 sec)		
Concentrations (µg.m ⁻³)	Benzène	182	106 - 479	
	Toluène	658	377 - 1131	
	Ethylbenzène	128	289 - 868	
	P-xylène	253		
	O-xylène	127		

*Mesure expérimentale ; **(ISO16000-10, 2006; Roache *et al.*, 1994)

Le taux de renouvellement d'air a été vérifié expérimentalement suite à une injection de CO₂ dans la chambre. Le suivi de la décroissance de la concentration du CO₂ avec une sonde *Testo* (Testo.fr) permet de calculer le taux de renouvellement d'air puisque ce gaz est inerte et son déclin est dû uniquement au renouvellement d'air. En utilisant cette même sonde, le profil de la vitesse d'air dans la chambre a été tracé à quatre points de mesure différents (P₁, P₂, P₃ et P₄) indiqués sur la Figure III - 2.

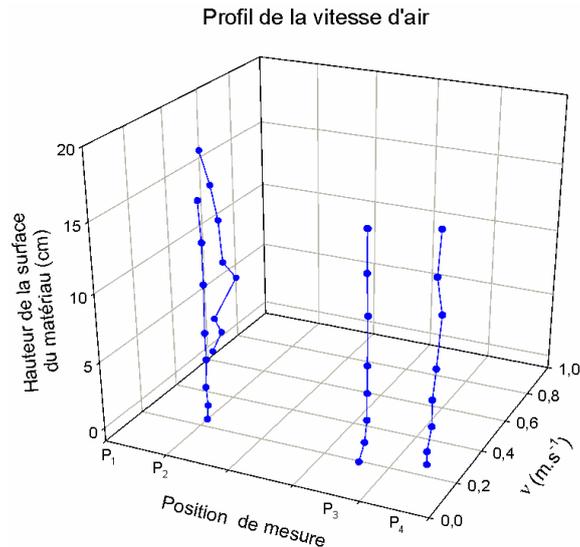


Figure III - 3 : Profil de vitesse établi en CLIMPAQ pour quatre points de mesure à différentes hauteurs de la surface du matériau et pour un débit d'air de 200 mL.min⁻¹.

Le profil de vitesse exprimé en m.s⁻¹ obtenu pour les quatre points de mesure est présenté sur la Figure III - 3 en fonction de la distance avec la surface du matériau. Ce graphique montre

l'homogénéité de la vitesse de l'air balayant la surface du matériau placé entre les positions P_1 et P_2 et dont la valeur moyenne ($\pm 1\sigma$) est de $0,17 \pm 0,01 \text{ m.s}^{-1}$.

2.2.2. Essais d'adsorption-désorption

De manière analogique aux essais réalisés en cellule FLEC dans le chapitre précédent, les essais d'adsorption-désorption menés en chambre CLIMPAQ se déroulent en trois phases (*cf. Chapitre II, paragraphe 2.2.*). Avant chaque expérience sur un matériau, une expérience est réalisée sous les mêmes conditions expérimentales dans la chambre vide (No sink) afin d'évaluer la potentielle adsorption des composés étudiés sur les parois internes de la CLIMPAQ et le niveau des concentrations en COV à l'équilibre atteint en fin d'une phase d'adsorption (C_{ge}).

La première phase correspond donc à une phase de reconditionnement du matériau pendant laquelle ce dernier est balayé avec un flux d'air zéro jusqu'à obtenir une concentration stable pour chacun des COV. La deuxième phase correspond à la phase d'adsorption pendant laquelle le matériau est exposé à un flux du mélange gazeux étalon contenant une concentration connue des COV cibles et dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative que la phase de conditionnement précédente. Cette phase prend fin quand on atteint un plateau de concentrations stables C_{ge} égales à celles atteintes pendant la phase d'adsorption réalisée sans matériau (No sink) et pour lequel un équilibre entre la vitesse d'adsorption et la vitesse de désorption de chaque COV s'instaure. Le matériau est ensuite balayé de nouveau avec de l'air zéro pour permettre aux COV, préalablement adsorbés à la surface du matériau durant la phase 2 de se désorber. La fin de cette phase dite phase de désorption, est atteinte lorsque les concentrations de COV sont équivalentes aux concentrations stationnaires enregistrées à la fin de la phase 1.

Vu la longue durée des essais (environ 2 semaines par expérience), leur nombre a été restreint à deux expériences réalisées avec la plaque de plâtre non peinte utilisée précédemment durant les essais réalisés avec la méthodologie FLEC-PTRMS. Trois expériences ont été également réalisées en chambre vide afin d'évaluer la sorption aux parois internes de la CLIMPAQ.

3. Modélisation des effets de sorption en chambre d'essai d'émission

Le modèle mathématique utilisé pour extraire les paramètres de sorption en utilisant la méthode de la cellule FLEC était le modèle de Tichenor (Tichenor *et al.*, 1991) nommé dans cette partie TM-1S (Tichenor Model - 1 Surface) puisqu'il considère une unique surface adsorbante, celle du matériau, étant donné que l'effet de sorption aux parois de la FLEC a été démontré négligeable.

Néanmoins, dans le cas de la chambre CLIMPAQ de plus grand volume cet effet de sorption aux parois peut être significatif comme l'ont montré plusieurs études antérieures (An *et al.*, 1999; De Bortoli *et al.*, 1993; Kirchner *et al.*, 1995; Sollinger *et al.*, 1993) et comme cela sera décrit dans le

paragraphe suivant. Afin de prendre en compte les phénomènes de sorption des COV aux parois de la CLIMPAQ, le modèle de Tichenor a été appliqué cette fois à deux surfaces et est désigné ici par le sigle TM-2S (Tichenor Model - 2 Surfaces). Les équations III - 1 et III - 2 représentent le modèle TM-2S appliqué à j surfaces pour un COV i .

$$\frac{dC_{g,i}}{dt} = \sum_{j=1}^n \frac{A_j}{V} (-k_{a,ij} C_{g,i} + k_{d,ij} C_{s,ij}) + Q(C_{in,i} - C_{g,i}) \quad \forall i \quad \text{Équation III - 1}$$

$$\frac{dC_{s,ij}}{dt} = k_{a,ij} C_{g,i} - k_{d,ij} C_{s,ij} \quad \forall i, \forall j = 1, n \quad \text{Équation III - 2}$$

Avec :

- $C_{g,i}$ la concentration en phase gazeuse du COV i dans la chambre ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
- $C_{in,i}$ la concentration en phase gazeuse du COV i à l'entrée de la chambre ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
- $C_{s,ij}$ la concentration du COV i à la surface du matériau j ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)
- A_j la surface du matériau j (m^2)
- V le volume de la chambre (m^3)
- Q le débit d'air ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
- $k_{a,ij}$ le coefficient d'adsorption du COV i à la surface j ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)
- $k_{d,ij}$ le coefficient de désorption du COV i de la surface j ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)

Par ailleurs, Axley (1991) montre que dans une chambre d'essai d'émission comme dans une pièce réelle, une couche limite peut être développée en surface du matériau (*cf. Chapitre I, paragraphe 3.1.*). Ainsi, un troisième modèle, toujours basé sur le modèle de Tichenor, mais prenant également en compte le transport de COV de la phase gazeuse jusqu'à la surface du matériau à travers la couche limite et appelé TM-BL (Tichenor Model – Boundary Layer), a été développé. Ce troisième modèle prend donc en compte la présence de cette couche limite représentée sur le schéma de la Figure III - 4.

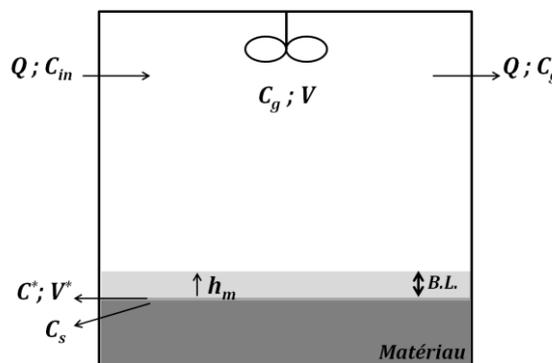


Figure III - 4 : Représentation schématique de la couche limite (B.L.=Boundary layer) développée en surface du matériau. C_s est la concentration de COV en surface du matériau. C^* est la concentration de COV dans la couche élémentaire d'air de volume V^* et séparant le matériau de la couche limite.

Les équations mathématiques présentant ce modèle TM-BL sont détaillées ci-dessous et considère la transition entre la concentration de chaque composé juste au-dessus de la surface (C^*) et le coefficient de transfert de ce même composé (h_m) entre la couche limite et l'air ambiant:

$$V \frac{dC_{g,i}}{dt} = \sum_{j=1}^n h_{m,ij} A_j (C_{ij}^* - C_{g,i}) + Q(C_{in,i} - C_{g,i}) \quad \forall i \quad \text{Équation III - 3}$$

$$V_{ij}^* \frac{dC_{ij}^*}{dt} = h_{m,ij} A_j (C_{g,i} - C_{ij}^*) - A(k'_{a,ij} C_{ij}^* - k'_{d,ij} C_{s,ij}) \quad \forall i, \forall j = 1, n \quad \text{Équation III - 4}$$

$$\frac{dC_{s,ij}}{dt} = k_{a,ij} C_{ij}^* - k_{d,ij} C_{s,ij} \quad \text{Équation III - 5}$$

Avec :

- C_{ij}^* la concentration du COV i dans la couche élémentaire d'air qui se trouve juste au-dessus de la surface du matériau et qui définit la frontière de la couche limite avec le matériau ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
- V_{ij}^* le volume de la couche élémentaire d'air qui se trouve juste au-dessus de la surface du matériau et qui définit la frontière de la couche limite avec le matériau (m^3)
- $h_{m,ij}$ le coefficient de transfert de masse du COV i dans la couche limite développée en surface du matériau j ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)

Le calcul du coefficient h_m s'effectue à partir d'un ensemble d'équations déjà détaillées dans le premier chapitre (cf. chapitre I, paragraphe 3.1.).

La capacité d'accumulation du COV i dans le volume infinitésimal d'air V_{ij}^* au-dessus de la surface j étant négligeable par rapport à celle de la pièce ($V \gg V^*$) et par rapport à la capacité d'accumulation du matériau, l'équation III - 4 devient :

$$C_{ij}^* = \frac{h_{m,ij} C_{g,i} + k_{d,ij} C_{s,ij}}{h_{m,ij} + k_{a,ij}} \quad \text{Équation III - 6}$$

En introduisant l'équation III - 6 dans les équations III - 3 et III - 5, elles deviennent :

$$V \frac{dC_{g,i}}{dt} = \sum_{j=1}^n A_j \left(-\frac{k_{a,ij} h_{m,ij}}{h_{m,ij} + k_{a,ij}} C_{g,i} + \frac{k_{d,ij} h_{m,ij}}{h_{m,ij} + k_{a,ij}} C_{s,ij} \right) + Q(C_{in,i} - C_{g,i}) \quad \forall i \quad \text{Équation III - 7}$$

$$\frac{dC_{s,ij}}{dt} = \frac{k_{a,ij} h_{m,ij}}{h_{m,ij} + k_{a,ij}} C_{g,i} - \frac{k_{d,ij} h_{m,ij}}{h_{m,ij} + k_{a,ij}} C_{s,ij} \quad \text{Équation III - 8}$$

En utilisant un nouveau formalisme, basé sur l'utilisation des deux termes suivants :

$$k'_{a,ij} = \frac{k_{a,ij} h_{m,ij}}{h_{m,ij} + k_{a,ij}} \quad \text{Équation III - 9} \quad \text{et,} \quad k'_{d,ij} = \frac{k_{d,ij} h_{m,ij}}{h_{m,ij} + k_{a,ij}} \quad \text{Équation III - 10}$$

on peut également écrire les équations III – 7 et III – 8 sous une forme similaire aux équations III – 1 et III – 2, avec $k'_{a,ij}$ et $k'_{d,ij}$ qui sont les coefficients apparents d'adsorption et de désorption mesurés en chambre d'essai d'émission ou dans une pièce réelle en prenant en compte l'influence du coefficient de transfert de masse $h_{m,ij}$ à travers la couche limite.

$$V \frac{dC_{g,i}}{dt} = \sum_{j=1}^n A_j (-k'_{a,ij} C_{g,i} + k'_{d,ij} C_{s,ij}) + Q(C_{in,i} - C_{g,i}) \quad \forall i \quad \text{Équation III - 11}$$

$$\frac{dC_{s,ij}}{dt} = k'_{a,ij} C_{g,i} - k'_{d,ij} C_{s,ij} \quad \text{Équation III - 12}$$

4. Evaluation des propriétés de sorption

L'ensemble des profils expérimentaux obtenus, à savoir deux profils pour la plaque de plâtre et trois profils avec la chambre vide, ont été traités sous Excel au moyen d'un solveur basé sur le calcul du profil modélisé par une méthode Eulérienne. Cette dernière permet de résoudre de façon numérique les équations différentielles présentées ci-dessus pour les trois modèles utilisées et de déterminer les paramètres de sorption inconnus k_a et k_d par la méthode des moindres carrés par comparaison entre les profils calculé et mesuré. Le traitement des données expérimentales est présenté en détail afin de comparer les deux méthodes expérimentales, FLEC-PTRMS et CLIMPAQ-GC.

4.1. Comparaison des profils expérimentaux obtenus

La Figure III - 5 montre les profils obtenus expérimentalement pour les trois essais réalisés dans la chambre d'essai d'émission vide (No Sink) et les deux essais réalisés avec la même plaque de plâtre, ceci pour chacun des BTEX étudiés. Les profils de concentrations normalisées ($C(t)/C_{ge}$), montrent relativement une bonne superposition pour le même type d'essai. En conséquence, un seul profil de concentrations obtenu en chambre d'essai d'émission avec et sans un matériau sera montré dans la suite du chapitre afin d'éviter la lourdeur de la présentation graphique.

Par ailleurs, le temps de réalisation des expériences varie selon le COV entre 20 et 40 heures pour les expériences No Sink et entre 40 et 80 heures pour les expériences réalisées avec une plaque de plâtre. Ces durées sont très sensiblement supérieures à la durée d'expérimentation en cellule FLEC qui est 6 à 13 fois moindre que celles en chambres d'essai d'émission, montrant de fait l'avantage que procure l'utilisation de la méthodologie FLEC pour des expérimentations rapides notamment dans le cadre des études de terrain.

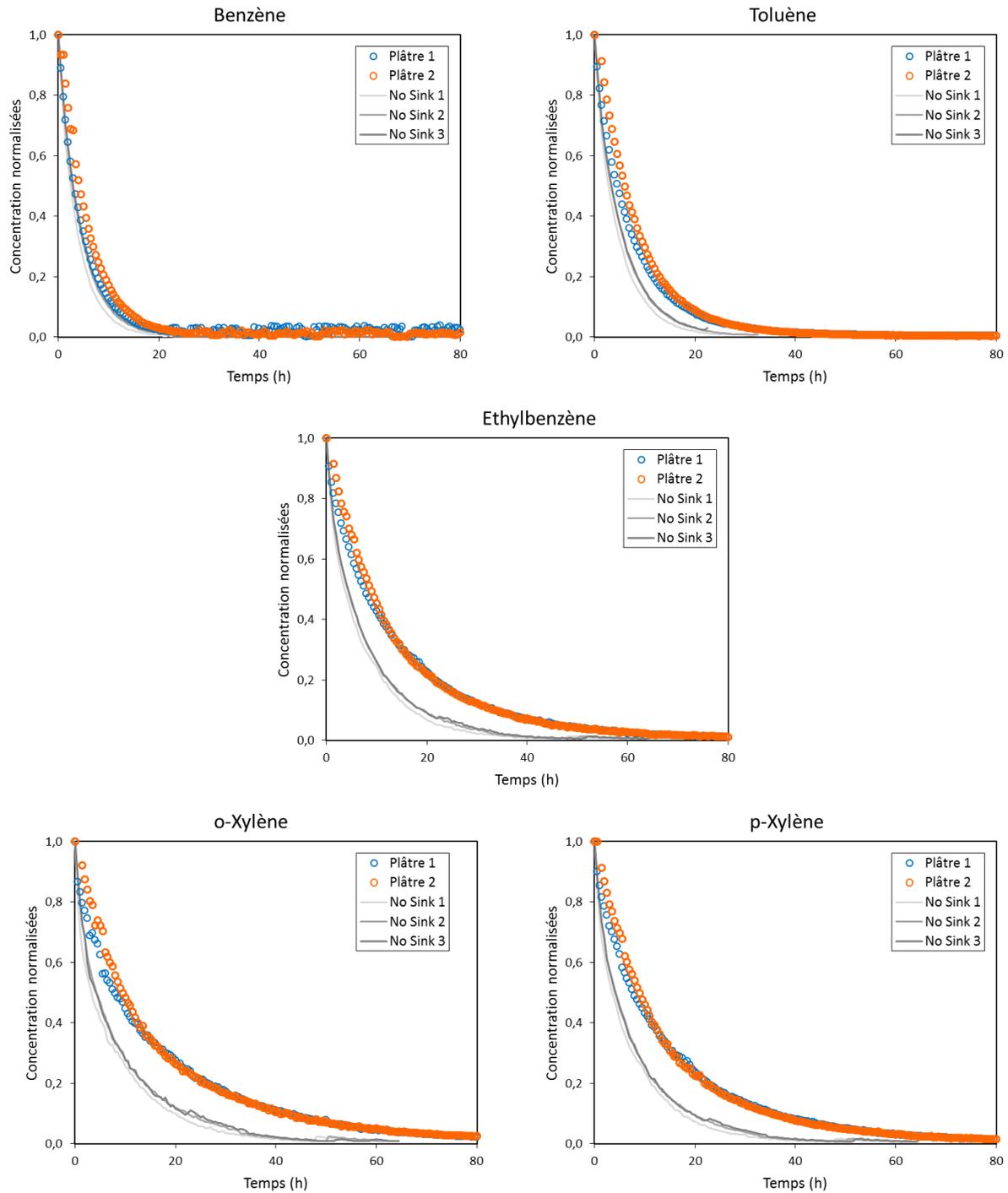


Figure III - 5 : Superposition des profils de concentrations obtenus expérimentalement pour les essais de répétabilité réalisés en chambres d'essai d'émission vide (No Sink) et avec la plaque de plâtre.

4.2. Détermination des paramètres de sorption propres aux parois de la chambre CLIMPAQ

Avant de procéder à l'étude du comportement de sorption des COV à la surface de la plaque de plâtre, il est impératif de caractériser l'effet de sorption sur les parois internes de la chambre vide.

L'effet de sorption des COV sur les parois de la chambre CLIMPAQ a été étudié en simulant les décroissances temporelles des concentrations en COV qui seraient obtenues dans les conditions de cette étude en supposant que les parois ne présentent aucun effet de sorption vis-à-vis des COV testés. Selon Tichenor *et al.* (1991), l'équation III – 13 représente la décroissance des concentrations en chambre sous l'effet du renouvellement d'air et en absence de tout effet de sorption sur les parois (cf. chapitre I, paragraphe 4.2.3.).

$$C_g(t) = C_{ge} e^{-Nt} \quad \text{Équation III - 13}$$

Avec :

$C_g(t)$ la concentration du COV en phase gazeuse durant la phase de désorption en sortie de la chambre d'essai d'émission à un instant t ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

C_{ge} la concentration du COV en phase gazeuse obtenue à l'équilibre en fin de la phase d'adsorption ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

N le taux de renouvellement d'air (h^{-1})

La Figure III - 6 montre les profils de concentrations obtenus expérimentalement en CLIMPAQ avec la plaque de plâtre ainsi que les profils expérimentaux et théoriques obtenus en CLIMPAQ vide. Une différence significative est observée entre les deux profils de « No Sink » expérimental et théorique pour l'éthylbenzène, l'o-xylène et le p-xylène alors que ceux du benzène et du toluène sont en bon accord. La différence observée pour ces trois COV met en évidence la présence d'un effet de sorption sur les parois internes de la chambre CLIMPAQ. Par conséquent, la CLIMPAQ elle-même agit comme une surface adsorbante pour ces COV, ce qui doit être quantifié et pris en compte ensuite dans le traitement des données avec la plaque de plâtre.

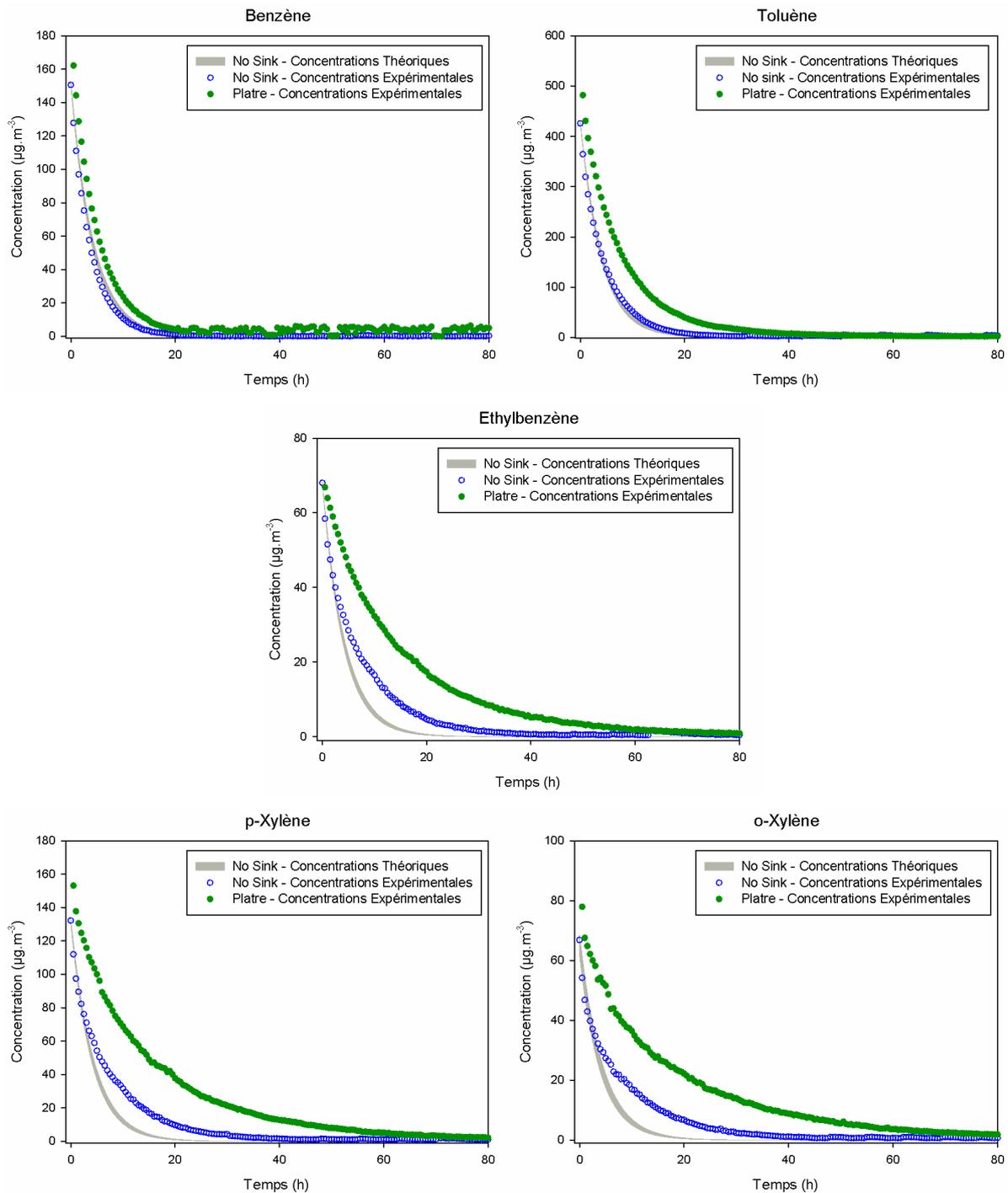


Figure III - 6 : Représentation graphique des profils de concentrations obtenus expérimentalement avec la plaque de plâtre (vert), la chambre vide ou No Sink (bleu). Le profil No Sink (gris) qui doit être obtenu théoriquement en chambre vide est également présenté.

Les coefficients de sorption des COV sur les parois de la CLIMPAQ ont été évalués en utilisant le modèle TM-1S à partir du profil expérimental obtenu en chambre vide. La Figure III - 7 représente un exemple du profil No Sink modélisé avec le modèle TM-1S et qui reproduit de manière très satisfaisante le profil expérimental, quel que soit le composé.

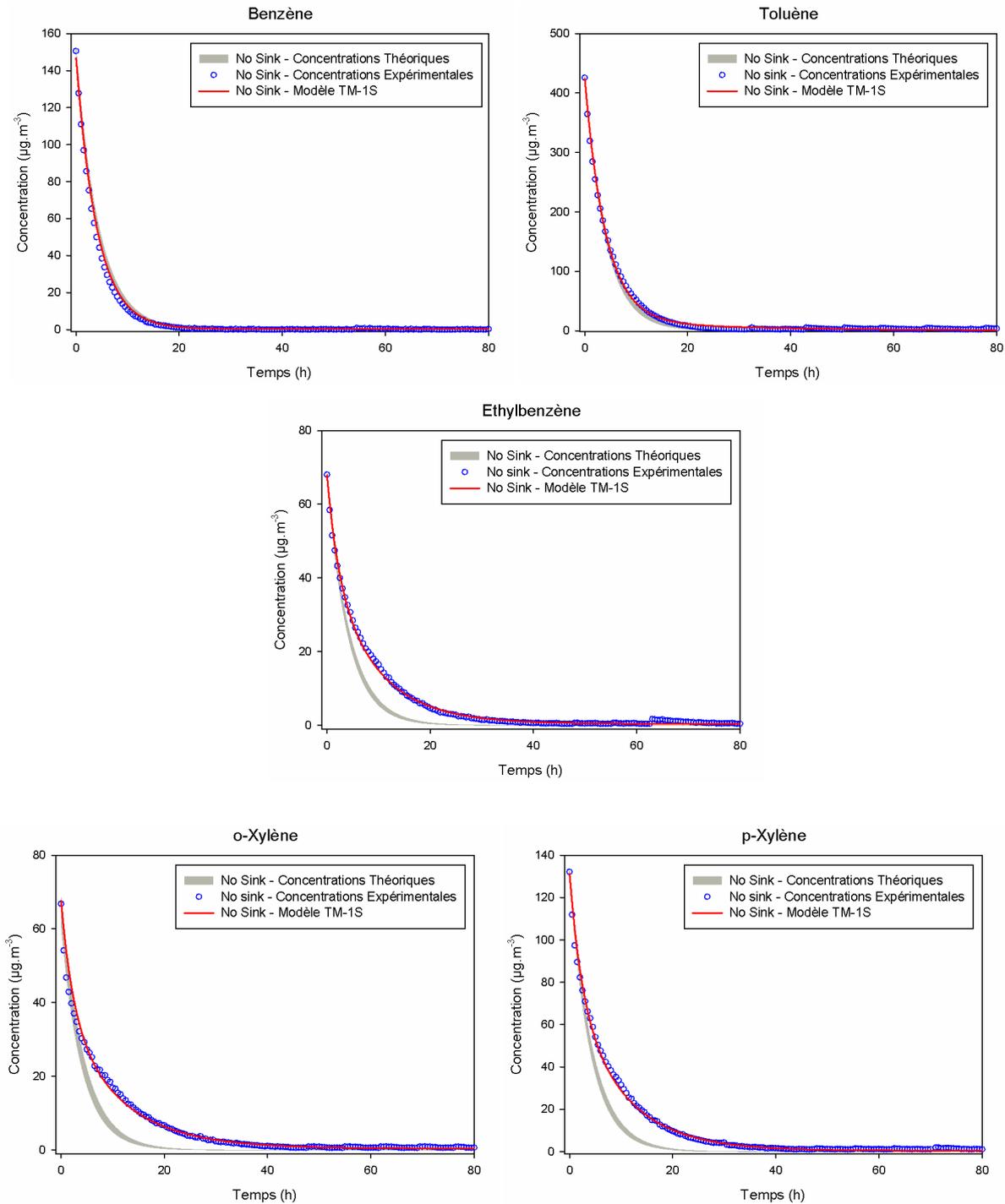


Figure III - 7 : Analyse des profils No Sink obtenus en chambre vide à l'aide du modèle TM-1S pour déterminer les paramètres de sorption aux parois internes de la chambre CLIMPAQ.

Le Tableau III - 2 présente les valeurs obtenues pour les coefficients d'adsorption k_a , de désorption k_d et de sorption à l'équilibre K_e à partir des trois expériences réalisées dans la chambre CLIMPAQ vide. Ce tableau montre que les coefficients d'adsorption k_a et de désorption k_d pour l'éthylbenzène et les deux xylènes sont du même ordre de grandeur. En revanche, pour le benzène et le toluène ces coefficients sont 10 fois inférieurs à ceux de ces trois composés indiquant une sorption

négligeable aux parois de la chambre d'essai d'émission pour le benzène et le toluène comme le montre la comparaison du profil expérimental au théorique obtenu en chambre vide (Figure III - 6).

Tableau III - 2 : Coefficients d'adsorption k_a , de désorption k_d et de sorption à l'équilibre K_e obtenus en appliquant le modèle TM-1S pour les trois expériences notées Exp.1, Exp.2 et Exp.3 et réalisées dans une chambre CLIMPAQ vide. Le C.V. correspond au Coefficient de Variation défini comme le rapport entre l'écart-type et la moyenne du paramètre mesuré.

COV	Coefficients de sorption - Chambre vide			
	k_a (m.h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	K_e (m)	
Benzène	Exp. 1	$3,60 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-5}$	10
	Exp. 2	$3,60 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-4}$	1,00
	Exp. 3	$3,60 \times 10^{-4}$	$3,24 \times 10^{-2}$	0,01
	C.V. (%)	< 1	170	150
Toluène	Exp. 1	$3,60 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-2}$	0,01
	Exp. 2	$3,60 \times 10^{-4}$	$6,84 \times 10^{-2}$	0,01
	Exp. 3	$3,60 \times 10^{-4}$	$7,20 \times 10^{-2}$	0,01
	C.V. (%)	< 1	34	42
Ethylbenzène	Exp. 1	$5,40 \times 10^{-3}$	$2,16 \times 10^{-1}$	0,03
	Exp. 2	$6,84 \times 10^{-3}$	$1,91 \times 10^{-1}$	0,04
	Exp. 3	$6,48 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-1}$	0,03
	C.V. (%)	12	7,9	19
O-Xylène	Exp. 1	$5,04 \times 10^{-3}$	$1,91 \times 10^{-1}$	0,03
	Exp. 2	$5,54 \times 10^{-3}$	$1,62 \times 10^{-1}$	0,03
	Exp. 3	$5,40 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-1}$	0,03
	C.V. (%)	4,9	8,2	13
P-Xylène	Exp. 1	$5,15 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-1}$	0,03
	Exp. 2	$7,20 \times 10^{-3}$	$1,62 \times 10^{-1}$	0,04
	Exp. 3	$5,04 \times 10^{-3}$	$1,37 \times 10^{-1}$	0,04
	C.V. (%)	21	10	18

En outre, la plus grande variabilité est observée pour la détermination des coefficients de désorption relatifs au benzène et au toluène et pouvant atteindre 170 %. Ce résultat montre que la détermination des paramètres de sorption relatifs à ces deux composés est associée à une grande incertitude notamment pour le coefficient k_d , ce qui se répercute sur le coefficient K_e qui est le rapport de k_a/k_d . En revanche la détermination des coefficients de sorption pour l'éthylbenzène et les deux xylènes montre une très bonne cohérence entre les trois expériences avec un coefficient de variation allant de 7,9 à 21 %.

Etant donné cet effet de sorption sur les parois internes de la chambre pour l'éthylbenzène et les deux xylènes, la détermination des paramètres de sorption relatifs à la plaque de plâtre et ces trois composés doit se faire en utilisant le modèle TM-2S qui prend quant à lui en compte les deux surfaces. Cependant, les paramètres de sorption relatifs au benzène et au toluène sur la plaque de plâtre peuvent être déterminés en utilisant le modèle TM-1S, l'effet de sorption aux parois de la CLIMPAQ étant négligeable.

4.3. Détermination des paramètres de sorption propres au matériau

Le Tableau III - 3 présente les paramètres de sorption des COV testés sur la plaque de plâtre en chambre CLIMPAQ. Ces valeurs déterminées avec le modèle TM-1S pour le benzène et le toluène et avec le modèle TM-2S pour les autres composés, sont comparées avec celles précédemment obtenues en utilisant le modèle TM-1S appliqué à la méthode de la cellule FLEC pour 5 expériences de répétabilité ($\pm 1\sigma$) (cf. Chapitre II, paragraphe 3.3.).

Tableau III - 3 : Comparaison des paramètres de sorption déterminés pour la plaque de plâtre en utilisant la méthode de la cellule FLEC et la méthode de la chambre d'essai d'émission CLIMPAQ.

COV	Modèle	Méthode	Coefficients de sorption – Plaque de plâtre		
			k_a (m.h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	K_e (m)
Benzène	TM-1S	FLEC (n=5)	1,5 ± 0,13	11 ± 0,68	0,13 ± 0,01
		CLIMPAQ	3,25×10 ⁻³	0,26	0,01
Toluène	TM-1S	FLEC (n=5)	1,5 ± 0,10	5,1 ± 0,54	0,30 ± 0,04
		CLIMPAQ	0,33	1,02	0,32
C8 aromatiques	TM-1S	FLEC (n=5)	1,3 ± 0,18	1,7 ± 0,29	0,76 ± 0,12
Ethylbenzène			14	18	0,80
O-Xylène	TM-2S	CLIMPAQ	0,16	0,20	0,79
P-Xylène			1,8	2,2	0,81

Tout d'abord, si l'on considère uniquement les valeurs obtenues en CLIMPAQ, on note que les coefficients K_e (k_a/k_d) obtenus pour l'éthylbenzène et les o-p/xylènes, à la surface de la plaque de plâtre sont sensiblement les mêmes, alors que les valeurs individuelles de k_a et k_d varient dans un rapport de 10 à 100. Par ailleurs, les ratios K_e obtenus avec les deux méthodes de mesures, FLEC et CLIMPAQ, sont cohérents pour l'ensemble des composés à l'exception du benzène.

Pour mieux appréhender ces différences, différents tests ont été alors réalisés afin de déterminer la sensibilité des méthodes permettant de déterminer les paramètres k_a et k_d . En premier lieu, ont été tracés les profils de concentrations qui devraient être obtenu en CLIMPAQ en utilisant les paramètres de sorption obtenus en FLEC. Dans le cas du benzène et du toluène, le modèle TM-1S a été utilisé (équations III – 1 et III – 2) en introduisant les paramètres de sorption obtenus en FLEC et les caractéristiques de la chambre CLIMPAQ (A_j , V , Q). Pour les autres COV, le modèle TM-2S a été utilisé pour prendre en compte également les coefficients de sorption aux parois de la CLIMPAQ vide. La Figure III - 8 montre les profils de concentrations calculés pour toutes les espèces en considérant les paramètres de sorption obtenues en FLEC.

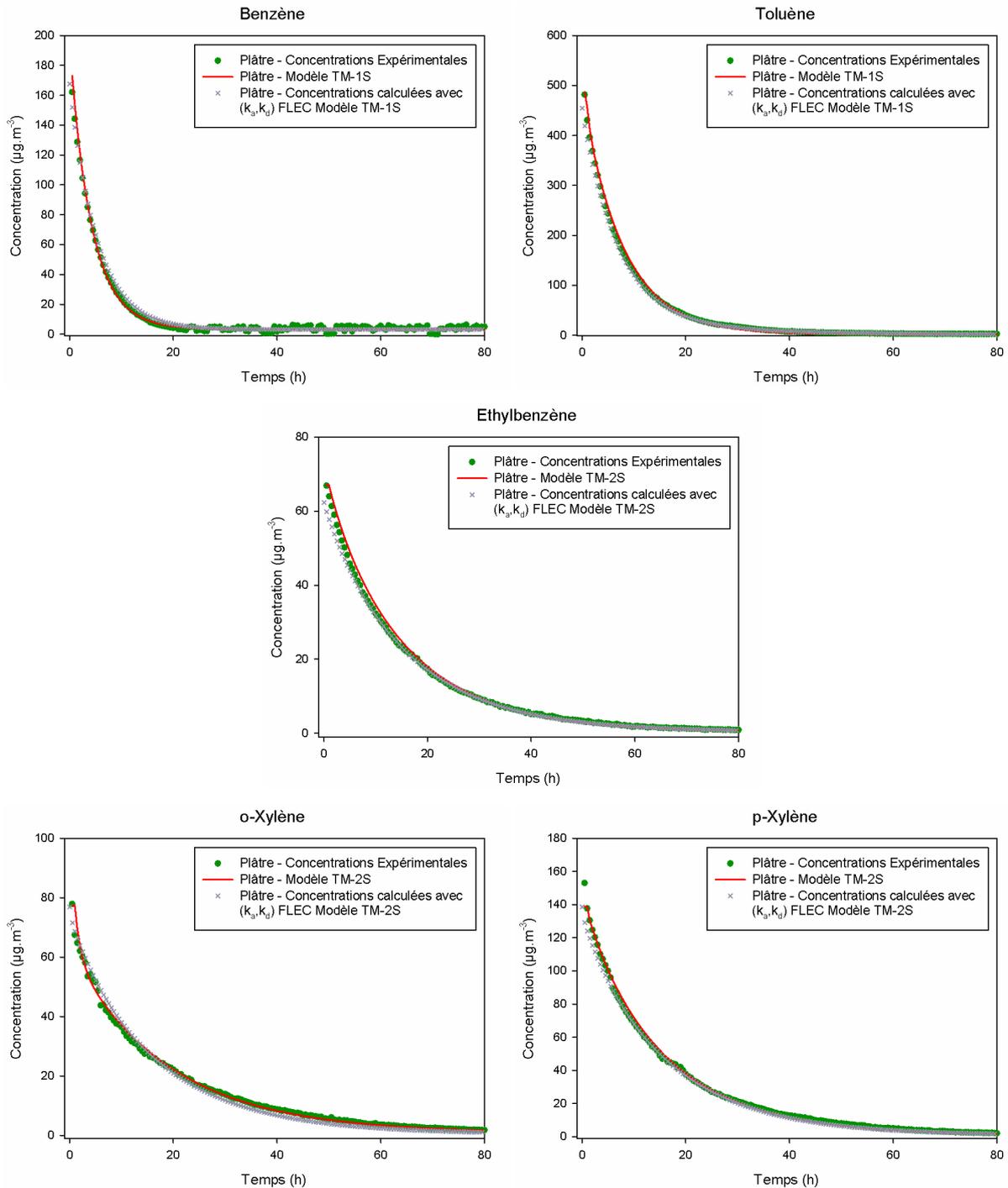


Figure III - 8 : Analyse du profil expérimental obtenu avec le modèle TM-2S pour la plaque de plâtre en représentant un seul essai de répétabilité. Le profil de concentrations obtenu théoriquement en CLIMPAQ en utilisant les paramètres de sorption déterminés en FLEC est également présenté.

Le profil de concentration calculé à partir des coefficients de sorption déterminés en FLEC présente une bonne reproduction de la trace expérimentale obtenue en CLIMPAQ pour chacun des COV. Alors que les coefficients de sorption k_a et k_d sont différents entre la méthode de la FLEC et la méthode de la CLIMPAQ, leurs rapports K_e sont proches (à l'exception du benzène) et permettent de reproduire le profil expérimental. Le benzène, quant à lui, présente un faible effet de sorption sur la

plaque de plâtre et l'incertitude associée à la détermination de ses paramètres de sorption est de fait très importante comme l'a déjà montré la détermination de ses propriétés de sorption aux parois de la CLIMPAQ vide. Ceci met en évidence une forte probabilité que plusieurs couples de solutions existent pour reproduire un même profil expérimental en CLIMPAQ et qu'un test de sensibilité doit être réalisé.

4.4. Etude de la sensibilité de la détermination des paramètres de sorption

Afin de vérifier l'hypothèse de la présence de plusieurs couples de solutions (k_a ; k_d), possédant un même rapport K_e , pour un profil expérimental de concentration, des simulations ont été réalisées pour déterminer les couples de solutions possibles.

Ainsi, un ensemble de courbes de désorption ont été calculées dans le cas de la cellule FLEC et dans le cas de la chambre CLIMPAQ, en utilisant différents couples de (k_a ; k_d) ayant le même rapport K_e . Pour ceci, un facteur α variant entre 0,01 et 100 a été utilisé pour multiplier simultanément les valeurs k_a et k_d . Le profil obtenu pour chaque couple (αk_a ; αk_d) est comparé à la trace expérimentale. A titre d'exemple, deux profils calculés avec deux valeurs α de 0,1 et de 10 sont présentés sur la Figure III - 9 pour les composés C8 aromatiques en FLEC et pour l'o-xylène en CLIMPAQ. Alors qu'une grande différence est observée entre le profil expérimental et les profils calculés dans le cas de la cellule FLEC, cette différence est moins significative dans le cas de la chambre CLIMPAQ. Cela montre que les profils obtenus avec la CLIMPAQ sont moins sensibles que ceux obtenus en FLEC et que plusieurs couples de (k_a ; k_d) ayant le même rapport K_e peuvent reproduire d'une manière proche la même trace expérimentale.

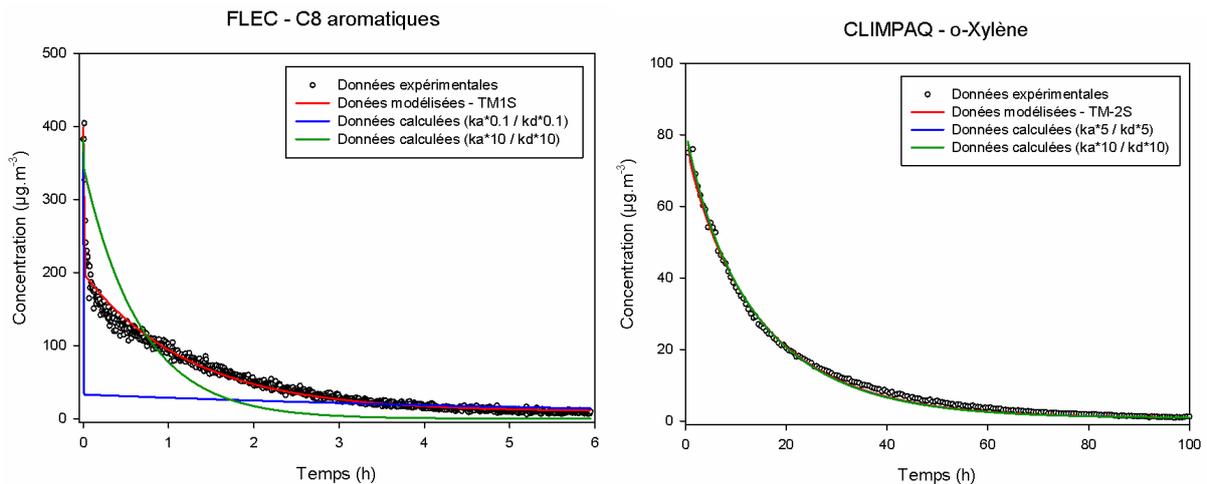


Figure III - 9 : Simulations de courbes de désorption avec deux facteurs α de 0,1 et de 10 multipliant les deux paramètres de sorption (αk_a ; αk_d) pour les composés C8 aromatiques en FLEC et pour l'o-xylène en CLIMPAQ.

Il est donc impératif de vérifier si ce comportement peut être observé pour les autres COV testés. Afin de quantifier la différence entre les courbes calculées et la trace expérimentale, un métrique Q_α est défini par l'équation III - 14, pour calculer l'écart entre une courbe simulée avec un facteur α et la courbe obtenue expérimentalement par rapport à l'écart entre la courbe modélisée et la courbe obtenue expérimentalement.

$$Q_\alpha = \frac{\sum \Delta^2(\text{Exp} - \text{Sim}_\alpha)}{\sum \Delta^2(\text{Exp} - \text{Mod})} \quad \text{Équation III - 14}$$

Avec :

$\Sigma \Delta^2(\text{Exp-Sim}_\alpha)$ la somme des différences aux moindres carrées entre la courbe expérimentale et la courbe simulée avec le facteur α

$\Sigma \Delta^2(\text{Exp-Mod})$ la somme des différences aux moindres carrées entre la courbe expérimentale et la courbe modélisée (solution solveur)

Par ailleurs, l'étude a été élargie afin de rechercher les couples de solutions probables, en utilisant la même méthodologie de génération de courbes mais en changeant le rapport k_a/k_d . Ainsi deux facteurs α et β ont été utilisés pour multiplier les deux paramètres k_a et k_d respectivement (αk_a ; βk_d).

En premier lieu, une étude du comportement de sorption sur les parois de la chambre d'essai d'émission vide a été réalisée. La Figure III - 10 montre l'existence d'un seul couple de solution dans le cas de la détermination des paramètres de sorption de l'éthylbenzène et des deux xylènes en CLIMPAQ vide et en appliquant le modèle TM-1S dans le cas d'une chambre d'essai d'émission vide.

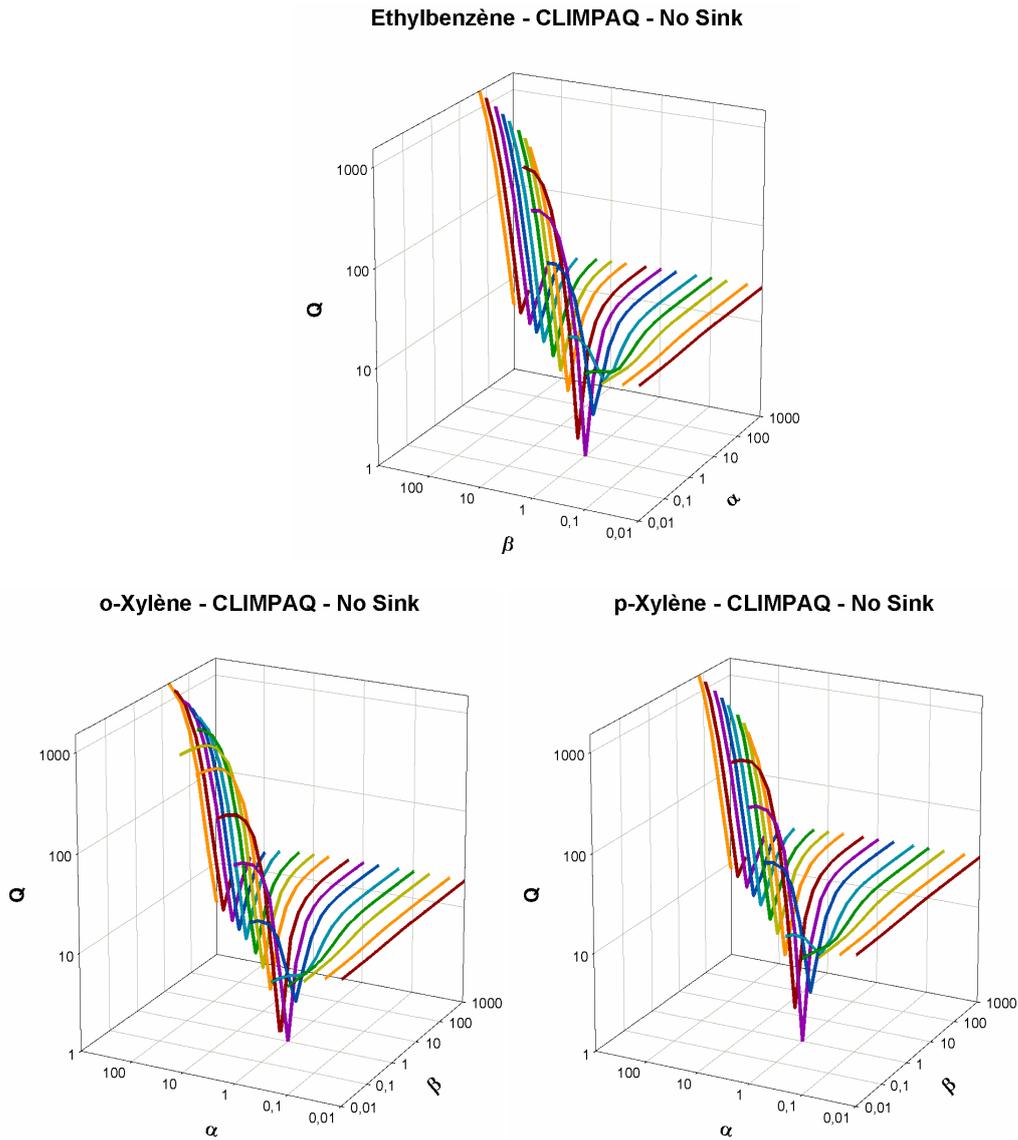


Figure III - 10 : Représentation tridimensionnelle de la variation du rapport Q en fonction des facteurs α et β utilisés pour multiplier les deux paramètres k_a et k_d respectivement ($\alpha k_a ; \beta k_d$) dans le cas d'une chambre d'essai d'émission vide (No Sink).

En revanche, la même étude réalisée pour les paramètres de sorption déterminés en CLIMPAQ pour la plaque de plâtre, avec le modèle TM-1S pour le toluène et le benzène et avec le modèle TM-2S pour les autres COV, montre la présence de plusieurs couples de solutions possibles (Figure III - 11). A l'exception du benzène, l'ensemble des composés présente différents couples de solutions ayant les mêmes valeurs K_e ($\alpha=\beta$). Ces couples de solutions correspondent à l'intersection entre les courbes tracées sur la Figure III - 11 avec le plan horizontal du graphe tridimensionnel. Le benzène, quant à lui, présente un comportement particulier avec une présence d'une multitude de couples de solutions ($k_a ; k_d$) n'ayant pas forcément le même rapport K_e . Comme évoqué précédemment, le benzène s'adsorbe peu à la surface de la plaque de plâtre ce qui entraîne une incertitude très importante sur la détermination des paramètres de sorption.

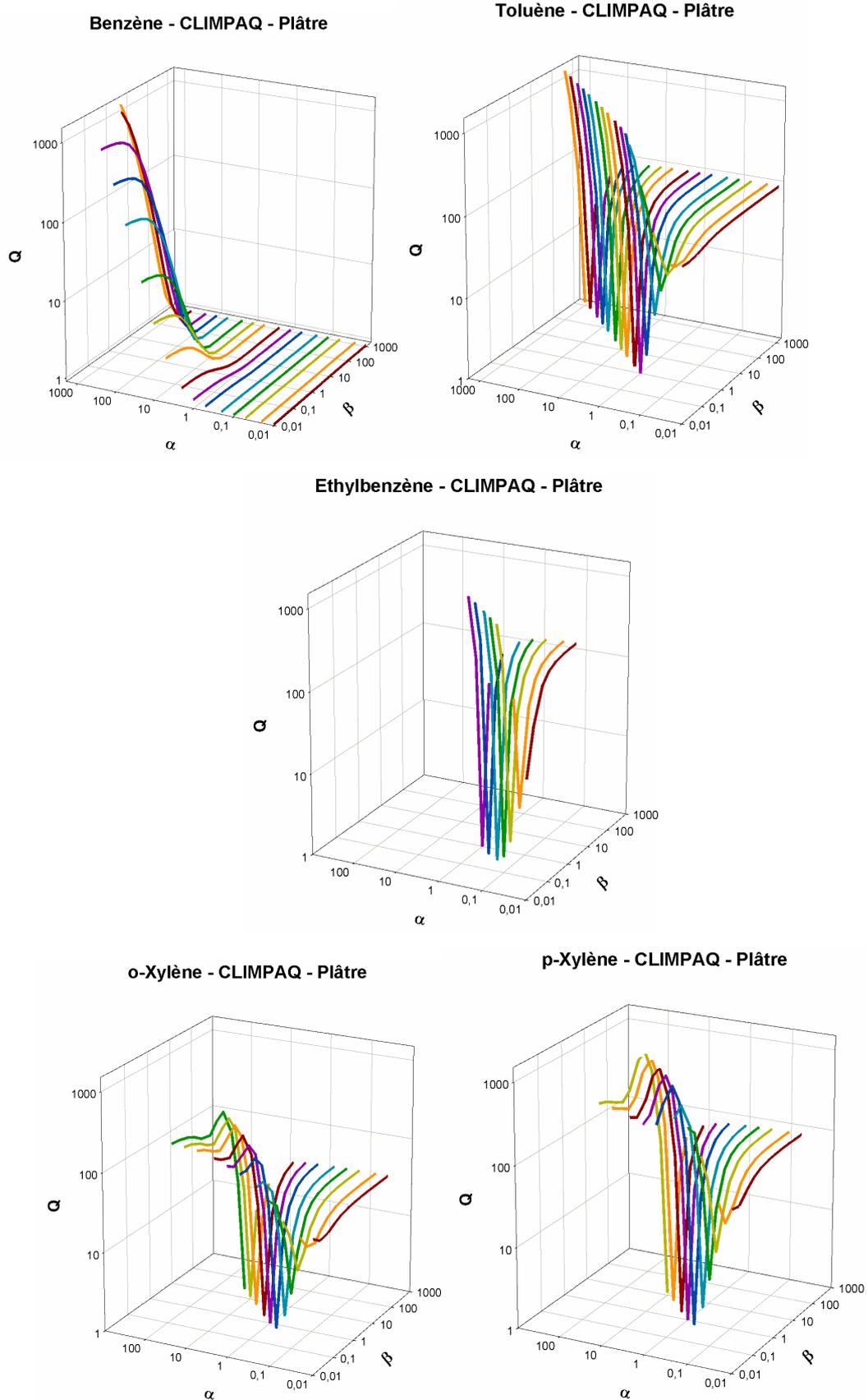


Figure III - 11 : Représentation tridimensionnelle de la variation du rapport Q en fonction des facteurs α et β utilisés pour multiplier les deux paramètres k_a et k_d respectivement (αk_a ; βk_d) dans le cas d'une plaque de plâtre testée en chambre d'essai d'émission.

Par ailleurs, la comparaison de ces traces avec celles obtenues dans le cas de la FLEC (Figure III - 13), montre la présence d'une meilleure sensibilité de détermination des solutions avec la méthode FLEC. Un seul couple de $(k_a ; k_d)$ est déterminé dans le cas du toluène et des composés aromatiques. Cette convergence dans le cas de la FLEC vers une solution unique montre une détermination davantage fiable des paramètres de sorption par rapport à la méthode de la chambre d'essai d'émission CLIMPAQ. Quant au benzène, un seul couple de $(k_a ; k_d)$ présente un rapport $Q=1$ et un deuxième couple de solution présente un rapport $(Q = 1,1)$ suggérant une possibilité de convergence vers un deuxième couple de solution pour $\alpha=\beta=2$, mais moins proche du profil de concentration expérimental.

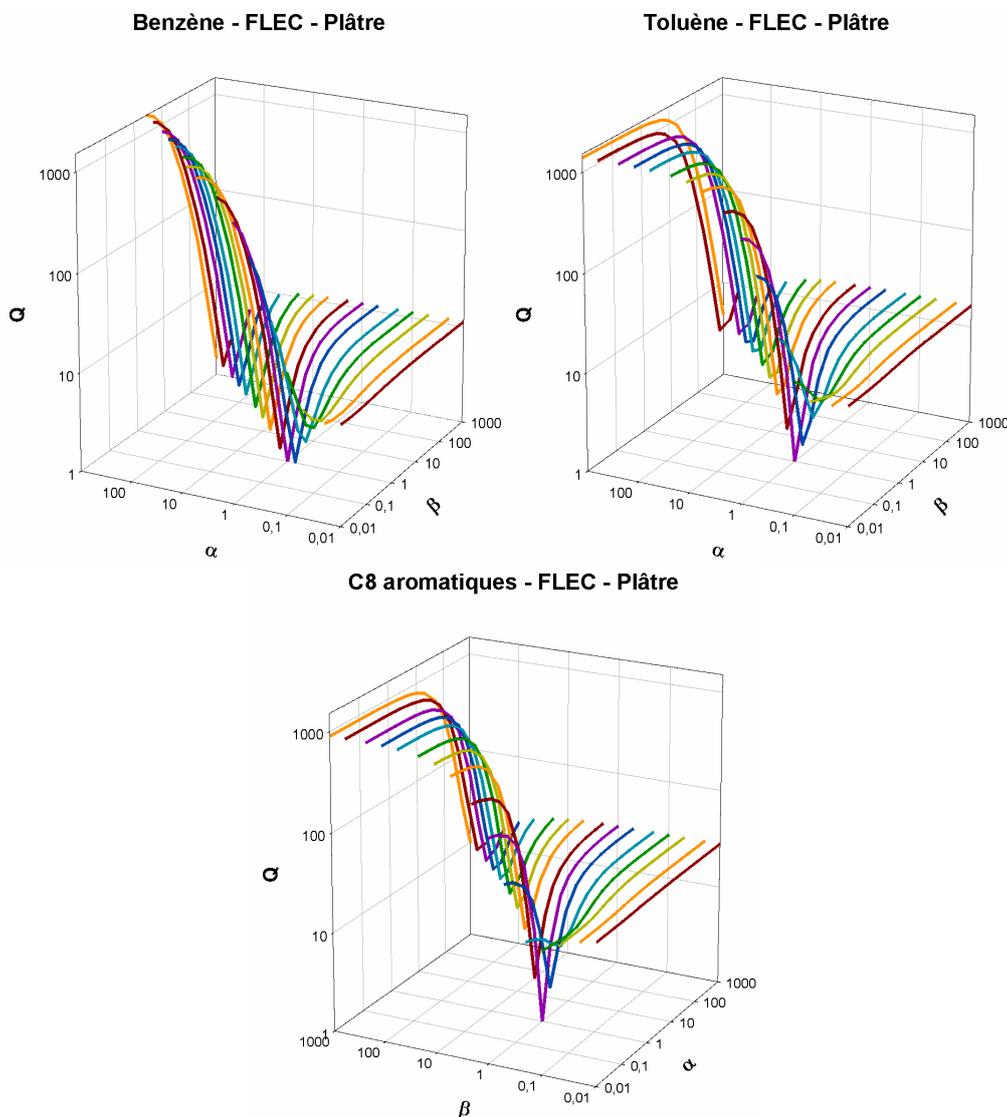


Figure III - 12 : Variation du rapport Q en fonction des facteurs α et β utilisés pour multiplier les deux paramètres k_a et k_d respectivement ($\alpha k_a ; \beta k_d$) dans le cas d'une plaque de plâtre testée en cellule FLEC.

Pour une facilité visuelle, une coupe a été réalisée pour les 3 figures précédentes à une valeur de K_e constante ($\alpha=\beta=1$). La Figure III - 13 représente la variation du rapport Q en fonction du facteur

α pour les valeurs de k_a et k_d déterminées pour la plaque de plâtre et également pour la CLIMPAQ vide pour les espèces étant adsorbées aux parois.

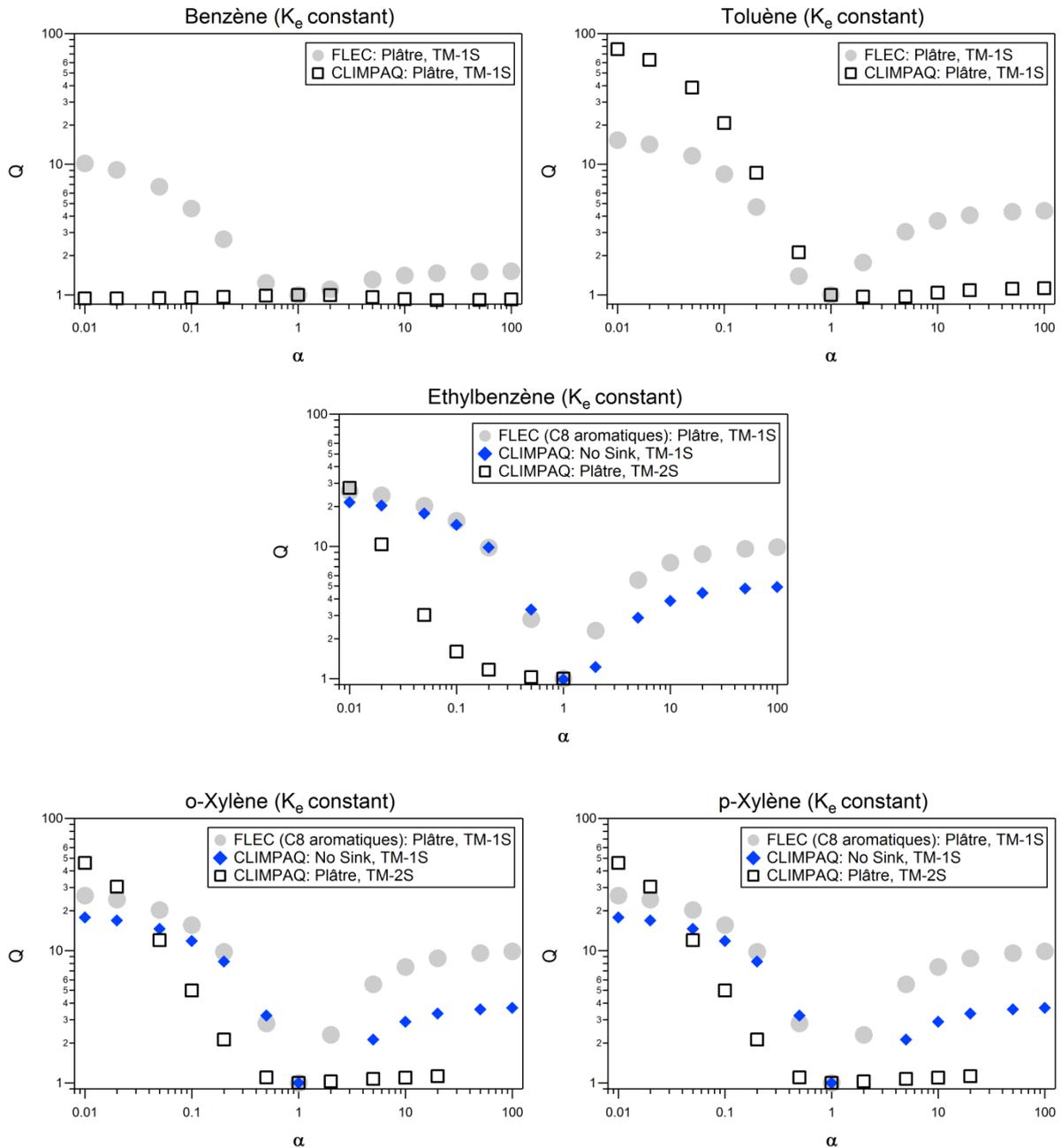


Figure III - 13 : Variation du rapport Q en fonction du facteur α selon les simulations réalisées pour la plaque de plâtre en FLEC et en CLIMPAQ ainsi que pour la CLIMPAQ vide (No Sink).

Le métrique Q prend une valeur de 1 ou très proche de 1 uniquement pour un couple de solution (k_a ; k_d) pour lequel la courbe calculée présente la plus faible différence avec la trace expérimentale. Dans le cas de la FLEC, dès que le facteur α évolue de part et d'autre de la valeur 1, le quotient Q augmente rapidement vers des valeurs supérieures à 2, suggérant une seule solution. Concernant l'éthylbenzène et pour des valeurs de $\alpha=1$, les valeurs de Q ne sont pas

accessibles par le solveur Excel puisque les écarts entre la courbe calculée et la courbe modélisée (TM-2S) sont très importants indiquant que la valeur Q supérieure aux valeurs maximales reportées sur les graphiques. Cependant, dans le cas de la CLIMPAQ et pour les coefficients de sorption relatifs à la plaque de plâtre, on note, pour tous les composés, la présence de plusieurs valeurs de Q proches ou égales à 1 pour différentes valeurs de α . Ce résultat montre l'existence de plus d'un couple de solutions (α_{k_a} ; α_{k_d}) permettant de tracer un profil de concentration s'éloignant de manière équivalente et relativement satisfaisante de la trace expérimentale ($1,0 < Q < 1,1$).

A l'issue de cette étude portant sur la sensibilité de détermination des paramètres de sorption et qui n'a jamais été réalisée auparavant dans la littérature, la chambre d'essai d'émission CLIMPAQ présente une probabilité de présence de plusieurs couples de solutions décrivant des profils expérimentaux similaires. Si l'incertitude de mesure par l'analyseur GC utilisé est estimée à 15% environ (Xiang *et al.*, 2012), la détermination de différents couples de paramètres de sorption est fortement probable selon l'erreur présente sur la détermination des concentrations.

5. Etude de l'effet du transport de COV sur la détermination des paramètres de sorption

Le coefficient de transfert de masse h_m a été calculé dans la chambre CLIMPAQ pour les conditions de ce travail à partir des corrélations entre les nombres adimensionnels que sont le nombre de Sherwood, le nombre de Reynolds et le nombre de Schmidt selon les équations présentées dans le *Chapitre I* (cf. *Chapitre I, paragraphe 3.1.*). Le Tableau III - 4 présentant les résultats de ces calculs montre que l'écoulement est laminaire dans la chambre selon le nombre de Reynolds, étant donné que la limite entre le régime laminaire et le régime transitoire correspond à un nombre de Reynolds de 5×10^5 (Bourdin *et al.*, 2014).

Tableau III - 4 : Ensemble des paramètres et des nombres adimensionnels utilisés pour le calcul du coefficient de transfert de masse h_m .

		Benzène	Toluène	Ethylbenzène	o-Xylène	p-Xylène
Diffusivité moléculaire de l'espèce considérée α dans l'air	$\alpha\text{-air}_D$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	0,09	0,09	0,08	0,09	0,08
Longueur de la surface en direction du flux d'air	L (m)			0,60		
Viscosité cinématique de l'air	ν ($m^2 \cdot s^{-1}$)			$1,57 \times 10^{-5}$		
Vitesse moyenne de l'air parallèle à la surface (en dehors de la couche limite)	U ($m \cdot s^{-1}$)			0,17		
Nombre de Reynolds	Re_L			$6,5 \times 10^3$		
Coefficient de transfert de masse	h_m ($m \cdot s^{-1}$)	$9,52 \times 10^{-4}$	$9,45 \times 10^{-4}$	$8,56 \times 10^{-4}$	$9,45 \times 10^{-4}$	$8,70 \times 10^{-4}$
	h_m ($m \cdot h^{-1}$)	3,4	3,4	3,1	3,4	3,1

Le coefficient h_m varie entre 3,1 et 3,4 m.h⁻¹ selon le type de COV. L'épaisseur de la couche limite développée en surface du matériau a été également estimée (cf. Chapitre I, paragraphe 3.1.) à environ 0,9 cm d'épaisseur pour les BTEX. Par ailleurs et selon les équations III - 9 et III - 10, le rapport K'_e est représenté par l'équation III -15 où h_m est équivalent au facteur α utilisé pour la réalisation de l'étude de la sensibilité de détermination des paramètres de sorption dans la chambre d'essai d'émission CLIMPAQ:

$$K'_e = \frac{k'_{a,ij}}{k'_{d,ij}} = \frac{k_{a,ij}h_{m,ij}}{k_{d,ij}h_{m,ij}} \quad \text{Équation III - 15}$$

Or, la valeur déterminée pour h_m est comprise dans la gamme de variation du facteur α et pour lequel le couple de solution ($k'_{a,ij}$; $k'_{d,ij}$) permet de reproduire la trace expérimentale de la même manière que le couple ($k_{a,ij}$; $k_{d,ij}$). Ainsi, l'étude de l'effet de transport ne peut pas être réalisée sur la chambre d'essai d'émission CLIMPAQ dans le cas de cette étude vu la présence de plusieurs couples de solution possibles.

6. Conclusion

Le but premier de ce chapitre était de comparer la méthode développée et basée sur l'utilisation de la cellule FLEC avec la méthode classiquement utilisée dans la littérature et basée sur l'utilisation des chambres d'essai d'émission de grand volume.

En utilisant la méthode de la chambre d'essai d'émission CLIMPAQ, ce travail a montré que plusieurs limitations peuvent introduire des biais sur la détermination des paramètres d'adsorption et de désorption, à savoir respectivement k_a et k_d . L'effet de sorption sur les parois de la chambre d'essai d'émission, pouvant être assez important pour certains COV, peut introduire une erreur sur la détermination des paramètres de sorption relatifs au matériau s'il n'est pas quantifié. Avantagusement, cet effet a été démontré négligeable sur les parois internes de la cellule FLEC.

Par ailleurs, la robustesse de la procédure d'ajustement des modèles mathématiques aux données expérimentales, n'a jamais été évaluée dans la littérature. En effet, plusieurs couples de valeurs relatifs aux paramètres de sorption (k_a ; k_d) peuvent être déterminés à partir du même profil expérimental de concentration mesuré en CLIMPAQ. En revanche, l'analyse des données FLEC se montre plus sensible à la variation des paramètres de sorption, et par conséquent la détermination des paramètres de sorption en utilisant la cellule FLEC semble être plus robuste que la méthode de la chambre d'essai d'émission. Dans le cas de la CLIMPAQ, cette multiplicité de solutions pourrait être aussi responsable de la différence observée entre les concentrations prédites par les modèles utilisant les paramètres déterminés dans les chambres d'essai d'émission et les observations réelles.

Enfin, si l'on se limite à comparer uniquement les valeurs des coefficients de partition K_e , nous pouvons conclure que ceux-ci sont cohérents d'une méthode à l'autre.

Chapitre IV

Etude des propriétés de sorption des principales surfaces d'une salle de classe vis-à-vis d'une large gamme de COV

Le dispositif FLEC-PTMRS a été déployé pour la première fois sur le terrain lors de deux campagnes de mesures intensives menées dans le cadre du projet MERMAID. Ainsi, les dix surfaces principales d'une salle de classe, d'un collège performant en énergie ont été caractérisées.

Ce chapitre rapporte pour l'ensemble de ces surfaces, d'une part une estimation des principales émissions en COV et d'autre part une description des propriétés de sorption pour une large gamme de COV se répartissant sur plusieurs familles chimiques (aromatiques, carbonylés, terpènes et composés chlorés). Il présente dans un premier temps le cadre général des campagnes réalisées et décrit le site de mesure choisi. Dans un deuxième temps, les surfaces sont classifiées en fonction de leurs propriétés de sorption et de leurs taux d'émission en renseignant également pour les plus étendues d'entre-elles la variabilité spatio-temporelle des paramètres mesurés. Enfin, une étude complémentaire réalisée in-situ vient apporter quelques éléments de réponse à la problématique des potentielles compétitions de sorption entre plusieurs composés sur une surface donnée.

1. Description du site d'étude

Comme déjà présenté dans le premier chapitre, une évaluation avancée de la qualité de l'air et de ces principaux déterminants est menée dans le cadre du projet MERMAID, dans un bâtiment non résidentiel dont la conception a été optimisée pour limiter la consommation énergétique. Une pré-campagne de mesure a été menée sur un ensemble de dix bâtiments performants en énergie (principalement des collèges), durant laquelle des mesures de paramètres de confort (température, humidité, concentration en CO₂), des niveaux de particules (PM₁₀ et PM_{2,5}), des concentrations moyennes en O₃ et NO₂ ainsi que des concentrations moyennes en COV et composés carbonylés principaux ont été effectuées sur 4,5 jours, en période d'occupation et d'inoccupation (période de vacances). Les mesures de COV ont été réalisées par des prélèvements passifs de type Radiello® munis de cartouches Carbograph 4 (Radiello code 145) pour la mesure des composés organiques volatils non oxygénés et de cartouches imprégnées de 2,4-dinitrophényldrazine ou DNPH (Radiello code 165) (<http://www.radiello.com>) pour la mesure des aldéhydes et cétones (Verrielle M. et al., 2015).

Pour l'ensemble des bâtiments nommés selon leur niveau de performance énergétique (BBC : bâtiment à basse consommation énergétique ; PEB : bâtiment à énergie positive et THPE : bâtiment à haute performance énergétique), les concentrations moyennes et médianes des polluants mesurées sont présentées en Annexe III - A. Parmi l'ensemble des polluants, la Figure IV - 1 représente une synthèse des concentrations normalisées des principaux COV mesurés lors de la pré-campagne de mesure réalisée dans les dix bâtiments choisis. Le profil de concentrations pour le collège THPE3 (en rouge) se situe dans la moyenne des concentrations mesurées pour l'ensemble des composés d'intérêt, à l'exception du toluène et des alcanes qui présentent des concentrations parmi les plus

élevées en comparaison avec les autres bâtiments investigués. Ce collège a été choisi comme un bâtiment «représentatif» du parc des bâtiments performants en énergie du projet MERMAID sur la base de la nature des espèces quantifiées et de leurs teneurs. Le collège THPE3, qui a été livré en août 2011, est équipé, comme les autres bâtiments étudiés, d'un système de ventilation à double flux qui permet de récupérer la chaleur de l'air vicié extrait du bâtiment et de l'utiliser pour réchauffer l'air insufflé et filtré et provenant de l'extérieur.

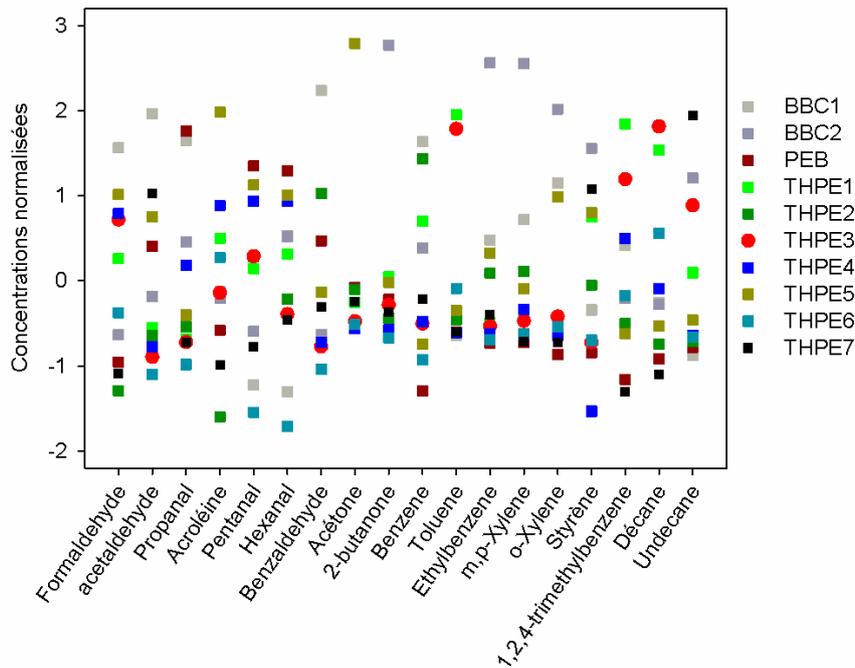


Figure IV - 1 : Concentrations normalisées mesurées lors de la pré-campagne de mesure réalisées sur 10 bâtiments performants en énergie. BBC désigne bâtiment à basse consommation énergétique, PEB désigne les bâtiments à énergie positive et THPE désigne les bâtiments à haute performance énergétique.

Dans ce bâtiment choisi comme site expérimental dans le cadre du projet MERMAID, deux campagnes de mesures intensives ont été réalisées, à des périodes d'inoccupation (principalement pour des questions de faisabilité). La première campagne printanière a eu lieu pendant les vacances scolaires d'avril-mai 2014 et est nommée dans la suite « MERMAID 1 ». La seconde campagne hivernale « MERMAID 2 », s'est déroulée pendant la période de février-mars 2015. Pour les deux campagnes intensives, deux semaines de mesures ont permis la caractérisation des surfaces et deux semaines ont permis la réalisation des mesures de concentrations. Au sein du bâtiment une salle de classe a été choisie au premier étage pour réaliser l'ensemble des mesures. Parmi les critères de choix de la salle, l'exposition de celle-ci vers le sud permet un ensoleillement relativement important et par conséquent d'étudier les phénomènes de réactivité et de photochimie initiés en particulier par l'irradiation solaire. De plus, la salle choisie est une salle de cours qui n'a pas subi antérieurement d'activités spécifiques pouvant altérer les mesures de concentrations réalisées comme le cas des ateliers de peinture ou les salles de laboratoires de chimie. La salle est rectangulaire d'une longueur

de 7,6 m d'une largeur de 6,6 m et d'une hauteur de 2,7 m, avec de grandes fenêtres à exposition sud sans filtre au rayonnement ultra-violet (Figure IV - 2). La pièce présente donc une surface au sol de 51 m² et un volume de 139 m³.



Figure IV - 2 : Photos du collège THPE 3 de l'extérieur et trois prises de vue différentes de la salle choisie pour réaliser les campagnes de mesures intensives.

Lors de la réalisation de la campagne de mesures, cette salle a été vidée de son mobilier, afin de faciliter la réalisation des mesures et de centrer l'étude des propriétés de surface sur des matériaux de construction utilisés dans la pièce. Ainsi dix surfaces principales ont été identifiées comme le montre le plan tridimensionnel de la Figure IV - 3 . Ces surfaces sont :

- 1- Des dalles de plafond d'une superficie de 47 m² désignées par « **dalle de plafond** » ;
- 2- Un revêtement de sol vinyle collé de couleur verte ayant une superficie 44 m² et désigné par « **sol vert** » ;
- 3- Un revêtement de sol vinyle collé de couleur blanche ayant une superficie 6 m² et désigné par « **sol blanc** » ;
- 4- Un mur en béton peint en blanc d'une superficie 25 m² désigné par « **mur blanc béton** » ;
- 5- Un mur constitué de plaques en plâtre revêtus par une toile de verre et peint en vert, désigné par « **mur vert placo** » et ayant une superficie de 19 m² ;
- 6- Un mur constitué de plaques en plâtre revêtus par une toile de verre et peint en blanc, désigné par « **mur blanc placo** » et ayant une superficie de 17 m² ;
- 7- Un tableau blanc classique désigné par « **tableau blanc** » et ayant une superficie de 12 m² ;

- 8- Un coffrage en bois en bordure des fenêtres peint en blanc, désigné par « **coffrage bois** » et ayant une superficie de 5 m²;
- 9- Une porte coupe-feu en bois peinte en vert désignée par « **porte verte** » et ayant une superficie de 3 m² et;
- 10- Une porte coupe-feu en bois peinte en blanc désignée par « **porte blanche** » et ayant une superficie de 3 m².

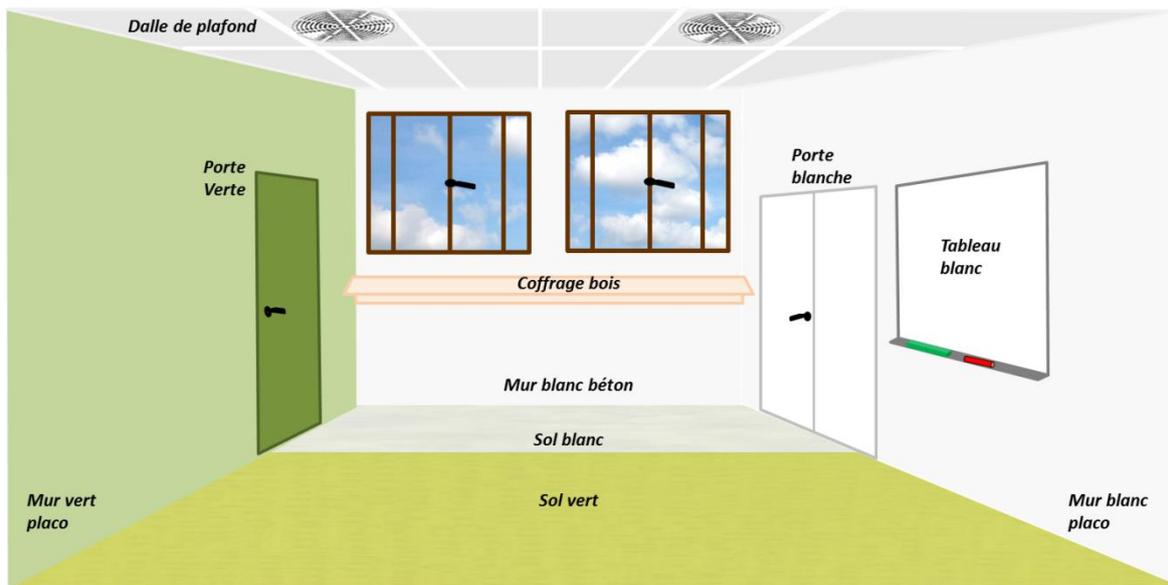


Figure IV - 3 : Plan tridimensionnel de la salle de mesure choisie avec les dix surfaces mesurées.

Des mesures de l'évolution de la température et de l'humidité relative intérieure (Tableau IV - 1) ont été réalisées avec une résolution temporelle de 5 min durant les deux campagnes de mesures.

Tableau IV - 1 : Mesures de de la température et de l'humidité relative intérieure dans la pièce pendant les deux campagnes de mesures.

MERMAID 1	Température moyenne $\pm 1\sigma$ (°C)	23 \pm 1,0
	Taux d'humidité relative moyenne $\pm 1\sigma$ (%)	36 \pm 6,0
MERMAID 2	Température moyenne $\pm 1\sigma$ (°C)	22 \pm 1,3
	Taux d'humidité relative moyenne $\pm 1\sigma$ (%)	32 \pm 7,2

La salle de classe est ventilée dans les conditions habituelles d'utilisation du lundi au vendredi, de 8:00 à 11:50 puis de 13:30 à 15:10 et enfin de 15:30 à 17:15, à l'exception des mercredis après-midi, quand il n'y a pas de cours. Le débit d'air extérieur entrant dans la pièce a été mesuré en période de ventilation (300 m³.h⁻¹ ou l'équivalent d'un taux de renouvellement d'air de 2,15 h⁻¹) et en période de non ventilation (25 m³.h⁻¹ ou l'équivalent de 0,18 h⁻¹).

2. Stratégie de mesure

2.1. Choix des composés gazeux mesurés et préparation des mélanges étalons

Pour la mesure des propriétés de sorption, les espèces étudiées ont été choisies en considérant à la fois les espèces prioritaires identifiées par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur selon le

protocole PREBAT établi en 2011 (PREBAT, 2011) et également les résultats de mesures de la précampagne (Annexe III - A). Parmi les espèces d'intérêt identifiées, une liste des substances mesurables par le PTR-MS a été établie. En utilisant le PTR-MS les composés ayant la même masse molaire sont détectés ensemble puisque la technique de la spectrométrie de masse ne permet pas une séparation distincte de ces composés. Pour les mesures de sorption, l'éthylbenzène et les o-p/xylènes sont détectés ensemble à la masse 107 et sont désignés par le terme « C8 aromatiques » et l' α -pinène est détecté à la masse 137.

La liste de ces substances ainsi que les concentrations moyennes, médianes, maximales et minimales mesurées lors de la première campagne intensive par PTR-MS sont présentées dans le Tableau IV - 2. Le toluène, le méthanol, l'acétone et l'acroléine sont les composés majoritairement présents dans la pièce de classe choisie avec des concentrations moyennes respectives de l'ordre de 60, 40, 21 et 19 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Le benzène est l'espèce ayant la plus faible concentration moyenne avec environ 1,4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Néanmoins, pour les mesures des taux d'émission et des mesures de concentrations dans la pièce, les composés terpéniques tels que le limonène ainsi que les pinènes ayant la même masse molaire (136,23 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont détectés ensemble à la masse 137. Il convient de noter également que des interférences pourraient être observées entre le benzène et l'isoprène, entre l'acétone et l'isoprène ainsi que pour l'acroléine et d'autres composés détectés à la masse 57. L'interprétation des résultats concernant les mesures de concentrations et des émissions doit être faite au regard de ces potentielles interférences.

Tableau IV - 2 : Liste des COV choisis pour réaliser les mesures des paramètres de sorption.

Composés	Nomenclature	Numéro CAS	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Concentrations intérieures MERMAID 1 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
				Moyenne	Médiane	Min	Max
Méthanol	Méthanol	67-56-1	32,04	40	41	5,4	77
Acétaldéhyde	Acétaldéhyde	75-05-0	44,05	8,1	7,9	1,9	18
Acroléine	Acroléine	107-02-8	56,06	19	18	5,9	46
Acétone	Acétone	67-64-1	58,08	21	20	4,6	40
Isoprène	Isoprène	78-79-5	68,11	4,2	4,3	1,1	8,9
Ethylméthylcétone	MEK	78-93-3	72,11	3,2	2,9	0,8	9,0
Benzène	Benzène	71-43-2	78,1	1,4	1,3	0,5	2,7
Toluène	Toluène	108-88-3	92,1	60	61	3,3	158
Styrène	Styrène	100-42-5	104,15				
Ethylbenzène		100-41-4					
O-xylène	C8 aromatiques	95-47-6	106,2	3,9	3,4	0,8	17
P-xylène		106-42-3					
α -Pinène	α -Pinène	7785-70-8	136,24	8,2	6,5	1,3	113
1,2-dichlorobenzène	DCB	95-50-1	147	2,4	2,2	0,2	6,3
1,2,4-trichlorobenzène	TCB	120-82-1	181,45	1,6	1,5	0,6	3,4

Afin de mesurer la sorption simultanée de l'ensemble des COV choisis, des mélanges étalons gazeux ont été préparés en canister. Un mélange contenant l'ensemble des COV a été préparé à partir des produits purs sous forme liquide, puis injecté à l'aide d'une seringue dans un canister préalablement conditionné (le canister est nettoyé plusieurs fois en le remplissant avec de l'air humide sous pression, et en le mettant ensuite sous vide). Une injection de 1 à 5 μL de la solution est réalisée afin d'obtenir une concentration de l'ordre de 100 ppb pour chacun des COV. Après vaporisation du liquide étalon dans le canister mis sous vide, ce dernier est rempli avec un volume de 18 litres d'air zéro (Pression = 3 bars). Ensuite lors de la réalisation des expériences de sorption, le canister est placé dans le système de dilution GCU, permettant ainsi la dilution du gaz étalon dans un flux d'air zéro à débit réglable et à un taux d'humidité relative bien défini (*cf. Chapitre II, paragraphe 2.1.1.*). La stabilité de la génération du mélange a été vérifiée au laboratoire et le volume de gaz disponible dans le canister permet une génération continue pendant plus de 30 heures environ en considérant un débit moyen de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, ce qui permet de réaliser une expérience de sorption entière, voire deux, en utilisant le même canister. En revanche, la préparation de canisters étalons par des injections liquides d'un mélange contenant l'ensemble des COV, présente la difficulté du contrôle des concentrations en phase gazeuse présentes dans le canister. Si les solutions étalons ont été préparées pour obtenir une concentration gazeuse théorique de 100 ppb pour chaque COV, les concentrations obtenues réellement en sortie des canisters variaient dans une gamme 20 à 418 ppb. Néanmoins, l'utilisation de différentes concentrations du mélange gazeux dans cette gamme, a été déjà démontrée non significative sur la détermination des paramètres de sorption (*c.f. Chapitre II, paragraphe 3.4.*). L'applicabilité de l'isotherme de Langmuir pour les concentrations du travail sera étudiée ultérieurement dans ce chapitre (*cf. paragraphe 7.*) afin d'attester à nouveau le choix des concentrations de COV utilisées.

2.2. Protocole expérimental d'une expérience de sorption in-situ

Le dispositif de couplage FLEC-PTRMS a été utilisé sur le terrain dans la configuration décrite dans le deuxième chapitre (*cf. paragraphe 3.1*). Néanmoins, dans une configuration de mesures sur le terrain, certaines adaptations et précautions ont été nécessaires (installation de la cellule, tests d'étanchéité...) afin de réaliser les mesures sur les surfaces présentes. Elles sont détaillées ci-dessous.

2.2.1. Modalités d'échantillonnage des matériaux

Des accessoires, mats et pinces, ont permis de fixer la cellule FLEC facilement aux surfaces non horizontales comme les murs et les portes. Cependant, la dalle de plafond ayant une surface rugueuse et poreuse, celle-ci a été au préalable découpée puis introduite dans une éprouvette en inox afin de poser la FLEC dessus et d'assurer l'étanchéité. Les dalles de plafond utilisées durant les

campagnes de mesures ont été remplacées ultérieurement par d'autres dalles. La Figure IV - 4 montre les différentes configurations d'utilisation de la cellule FLEC en fonction des surfaces investiguées.

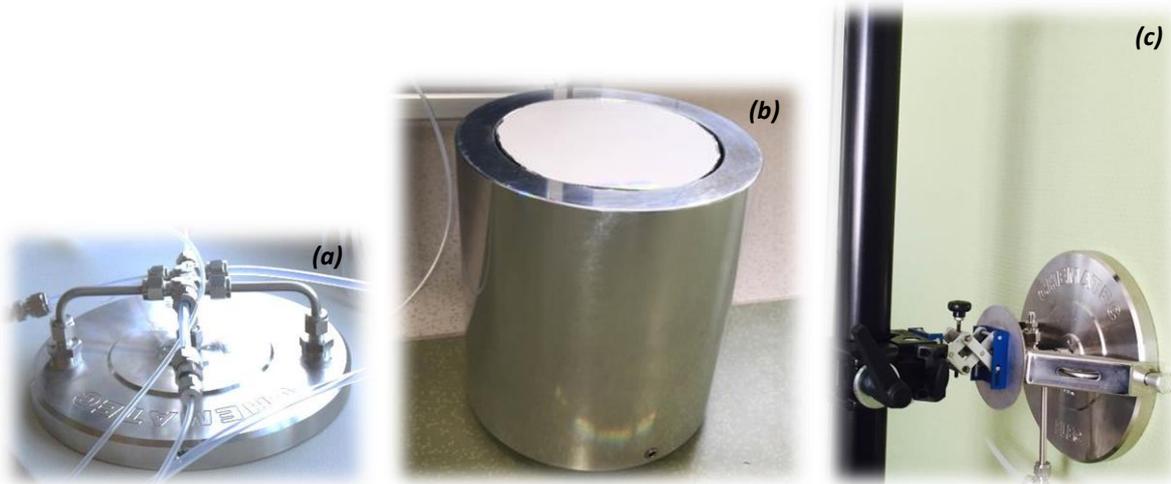


Figure IV - 4 : Photos montrant (a) la cellule FLEC posée sur la bordure de la fenêtre, (b) la dalle de plafond découpée et introduite dans l'éprouvette et (c) la FLEC fixée au mur avec un mat et une pince.

2.2.2. Conditions opératoires

L'ensemble des mesures a été effectué à température ambiante (Tableau IV - 1). Le taux d'humidité relative des systèmes de génération de gaz était maintenu à $50 \pm 10 \%$ à la température ambiante de la pièce. Le débit d'alimentation en entrée de la cellule FLEC était réglé à environ $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, en analogie avec les essais réalisés antérieurement au laboratoire et pour lesquels la variation du débit dans la gamme $[300 - 500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}]$ n'a pas montré d'influence significative sur la détermination des paramètres de sorption (cf. Chapitre II, paragraphe 3.4.).

2.2.3. Résolution temporelle des mesures

Comme il a été déjà démontré dans le Chapitre II, une résolution temporelle de 2 secondes induit une incertitude significative sur la quantification des paramètres de sorption à cause d'une plus grande variabilité du signal mesuré lié à une diminution du rapport du signal sur le bruit de mesure. D'un autre côté, une résolution de 20 secondes n'est probablement pas suffisante pour quantifier de faibles capacités de sorption avec une bonne précision. En conséquent, une résolution de 5 secondes a été utilisée car elle permet un bon compromis pour une quantification relativement précise des propriétés de sorption même si celles-ci sont relativement faibles.

2.2.4. Déroulement d'une expérience de sorption

La stratégie de mesure des paramètres de sorption pour chaque matériau se déroule chronologiquement selon les 3 étapes suivantes, précédemment décrites dans le deuxième chapitre (Figure II - 6) :

➤ **Vérification des concentrations des « blancs » et des mélanges gazeux étalons**

Dans une première étape, les niveaux de concentrations en COV associés à un bruit de fond de la mesure (bruit analytique, contamination de l'air zéro) ont été mesurés sans passer par la cellule FLEC mais par le by-pass selon la configuration déjà décrite dans le deuxième chapitre (*cf. paragraphe 2.1.*). Ces niveaux sont retranchés aux signaux enregistrés plus tard pour les différentes étapes de mesures. Suite à cette mesure, les concentrations en COV du mélange étalon utilisé sont également vérifiées, afin d'ajuster le niveau de dilution en fonction de la concentration souhaitée en entrée de la cellule FLEC. Chacune de ces deux étapes de mesure est réalisée jusqu'à l'obtention d'une concentration stable, ce qui est atteint en moyenne après 150 cycles de mesures, soit une quinzaine de minutes.

➤ **Expérience de sorption sur une plaque de verre**

Une expérience d'adsorption-désorption d'environ 30 minutes est ensuite réalisée sur une plaque de verre selon le protocole décrit précédemment dans le deuxième chapitre (*cf. paragraphe 2.2.*). Cette expérience permet de quantifier les capacités de sorption aux parois du dispositif formé de la cellule FLEC et des tubes en téflon associés, et de calculer la masse de COV adsorbée à l'équilibre à la surface du matériau ou désorbée de cette surface, par mesure des aires entre les courbes avec plaque de verre et avec matériau (*cf. Chapitre II, paragraphe 2.3.1.*). La concentration atteinte en fin de phase d'adsorption sur une plaque de verre permet également d'avoir la valeur maximale à atteindre lors de la prochaine étape qui concerne la phase d'adsorption réalisée à la surface du matériau étudié.

➤ **Expérience de sorption sur un matériau**

Une expérience d'adsorption-désorption est ensuite réalisée sur le matériau testé. La durée de cette expérience est variable en fonction du matériau. Cette étape de mesure est précédée par une phase de conditionnement du matériau consistant à un balayage de la surface étudiée avec un flux d'air propre sous les mêmes conditions de température et d'humidité relative que les étapes précédentes. Cette phase de conditionnement est équivalente à la mesure du taux d'émission de COV par la surface. Cependant, la norme (ISO16000-10, 2006) relative à la mesure des taux d'émissions par la cellule FLEC exige la réalisation de duplicats d'échantillons au bout de (72 ± 2) heures et (28 ± 2) jours. N'ayant pas la possibilité de réaliser des mesures aussi longues pour les dix surfaces sélectionnées, n'ayant qu'une semaine avant et une semaine après la campagne intensive pour réaliser les mesures de surfaces, notre objectif s'est tourné vers une première hiérarchisation des surfaces selon leur taux d'émission par réalisation de mesures durant (3 ± 1) heures par surface. La détermination des taux d'émission par FLEC-PTRMS permet donc de donner des valeurs à titre indicatif sur un plateau de pseudo-équilibre atteint en fin de cette courte phase de conditionnement.

Néanmoins, d'autres mesures spécifiquement tournées vers l'évaluation des émissions des surfaces ont été réalisées lors de la campagne au moyen d'autres cellules FLEC. Ces mesures ont été réalisées sur une période de (24 ± 2) heures par surface et ceci pour un large panel de COV parmi lesquels les composés aromatiques, les alcanes de C2 à C14, les terpènes, les composés chlorés, les cétones et les aldéhydes, entre autres le formaldéhyde. Ces mesures ont été réalisées au moyen d'un analyseur on-line TD-GC-FID ayant une résolution temporelle de 1 heure 30 minutes, d'un analyseur on-line de formaldéhyde avec une résolution temporelle de 10 minutes et de prélèvements sur des cartouches imprégnée de 2,4-dinitrophényldrazine avec une mesure de 12 heures suite à 12 heures de balayage avec de l'air zéro. Les détails de l'ensemble de ces mesures sont donnés en Annexe III - B.

3. Evaluation de la performance du système analytique FLEC-PTRMS

3.1. Vérification de l'étanchéité de la cellule FLEC

L'étanchéité de la cellule FLEC a été testée avant chaque essai d'adsorption-désorption réalisé sur une plaque de verre ou une surface étudiée. Le pourcentage moyen de fuite représente la différence entre les débits d'air mesurés en entrée et en sortie de la cellule en comparaison au débit d'entrée comme présenté dans le deuxième chapitre (*cf. paragraphe 3.2.1., équation II – 7*).

Les débits d'entrée utilisés pour la réalisation des expériences d'adsorption-désorption présentent une valeur moyenne de $302 \pm 3,6$ mL.min⁻¹ (moyenne $\pm 1\sigma$ sur 20 mesures réalisées). Le Tableau IV - 3 montre que la valeur de la fuite varie en moyenne entre 0,7 et 8,7 %. Ces valeurs sont cohérentes avec celles déjà obtenues durant les essais réalisés au laboratoire et pour lesquels la fuite variait de 0,1 à 10 % selon la rugosité et la porosité du matériau testé (*cf. Chapitre II, paragraphe 3.2.1*).

Tableau IV - 3 : Pourcentages de fuites calculés avec la cellule FLEC pour l'ensemble des matériaux testés en utilisant le même joint d'étanchéité. A partir de trois essais de répétabilité sur un matériau, un écart-type $\pm 1\sigma$ est associé à la valeur moyenne de la fuite.

Surface	Plaque de verre	Dalle de plafond	Mur vert placo	Mur blanc béton	Porte verte	Porte blanche	Sol vert	Sol blanc	Tableau blanc	Mur blanc placo	Coffrage bois
<i>n</i>	17	8	3	2	1	1	1	1	1	1	1
Fuite (%)	2,5 \pm 1,7	8,1 \pm 8,0	8,7 \pm 3,3	2,3 5,6	0,7	4	7,7	0,7	4,6	6,9	5,5

n = le nombre d'échantillons considérés

Néanmoins, comme indiqué précédemment, cette fuite n'a pas d'influence significative sur les profils temporels de concentrations des COV suivis, et par conséquent sur les paramètres de sorption

k_a et k_d , tant que les débits en sortie de la FLEC sont supérieurs au débit échantillonné par le PTR-MS, de l'ordre de $145 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. De plus, la ligne de fuite installée en sortie de la FLEC permet d'éviter la rétrodiffusion des polluants présents dans l'air ambiant. Il est à noter que le joint placé sur la périphérie de la FLEC a été changé entre les deux campagnes de mesures afin de garder une bonne étanchéité.

3.2. Validation de la qualité des mesures réalisées par le PTR-MS

L'évaluation des performances des systèmes analytiques utilisés est cruciale pour la validation des concentrations mesurées. La réponse de la chaîne analytique doit être répétable et la limite de détection (LD) doit être suffisamment faible pour mesurer de manière précise les niveaux les plus bas des COV désorbés ou émis par un matériau.

Une procédure d'étalonnage régulière, réalisée tous les 3 jours, a été adoptée pour déterminer la sensibilité du PTR-MS vis-à-vis des COV ciblés (Annexe II - B). Comme indiqué précédemment dans le deuxième chapitre, la sensibilité du PTR-MS (ou sa réponse) pour un COV de masse molaire M représente le signal enregistré à la masse $M+1$ en coups normalisés par seconde (ncts) et par ppb du COV. Un canister étalon certifié par *Ionimed* (Annexe II - C) et contenant 14 COV avec des rapports de mélange d'environ $1 \text{ ppm} \pm 5 \%$ pour chacun, a été utilisé pour déterminer les coefficients de réponse du PTR-MS après l'avoir dilué dans un flux d'air zéro à une concentration d'environ 8 ppb par COV et une humidité relative de 50 % à 23 °C. Toutefois, la linéarité du signal du PTR-MS pour l'ensemble des COV a été vérifiée durant les expériences menées au laboratoire pour des rapports de mélange dans la gamme (LD - 800 ppb). Au cours de cette procédure, les limites de détection de l'analyseur ont été également déterminées par un échantillonnage d'air zéro. La limite de détection correspondant à la plus basse concentration pouvant être mesurée par le PTR-MS pour une résolution temporelle de 5 secondes, est calculée par la formule $LD = 3 \times \sigma_{Blanc}$ (cf. Chapitre II, paragraphe 3.2.2.) avec σ_{Blanc} est l'écart type calculé sur une moyenne de 60 cycles de mesures réalisés à une résolution temporelle de 5 secondes.

La Figure IV - 5 représente une comparaison des valeurs moyennes de sensibilité et de limite de détection des mesures réalisées avec le PTR-MS pour les deux campagnes de mesures intensives, MERMAID 1 et MERMAID 2. La réponse du PTR-MS montre une très bonne stabilité lors d'une campagne de mesure soit sur une période d'un mois environ. Une variation allant de 2 à 10 % est observée entre les différentes mesures réalisées pour la première campagne avec une plus grande variabilité de réponse pour le 1,2-dichlorobenzène (60 %). Quant à la deuxième campagne, une variabilité plus importante allant de 7 à 39 % est notée. Cette variabilité plus importante est due probablement à un vieillissement du détecteur. Cependant cette baisse de sensibilité n'affectera pas significativement les mesures réalisées puisque les limites de détections restent suffisamment

satisfaisantes pour l'analyse des profils de concentrations obtenus. En outre, on remarque que le méthanol et les deux composés chlorés présentent la plus basse sensibilité parmi l'ensemble des COV mesurés.

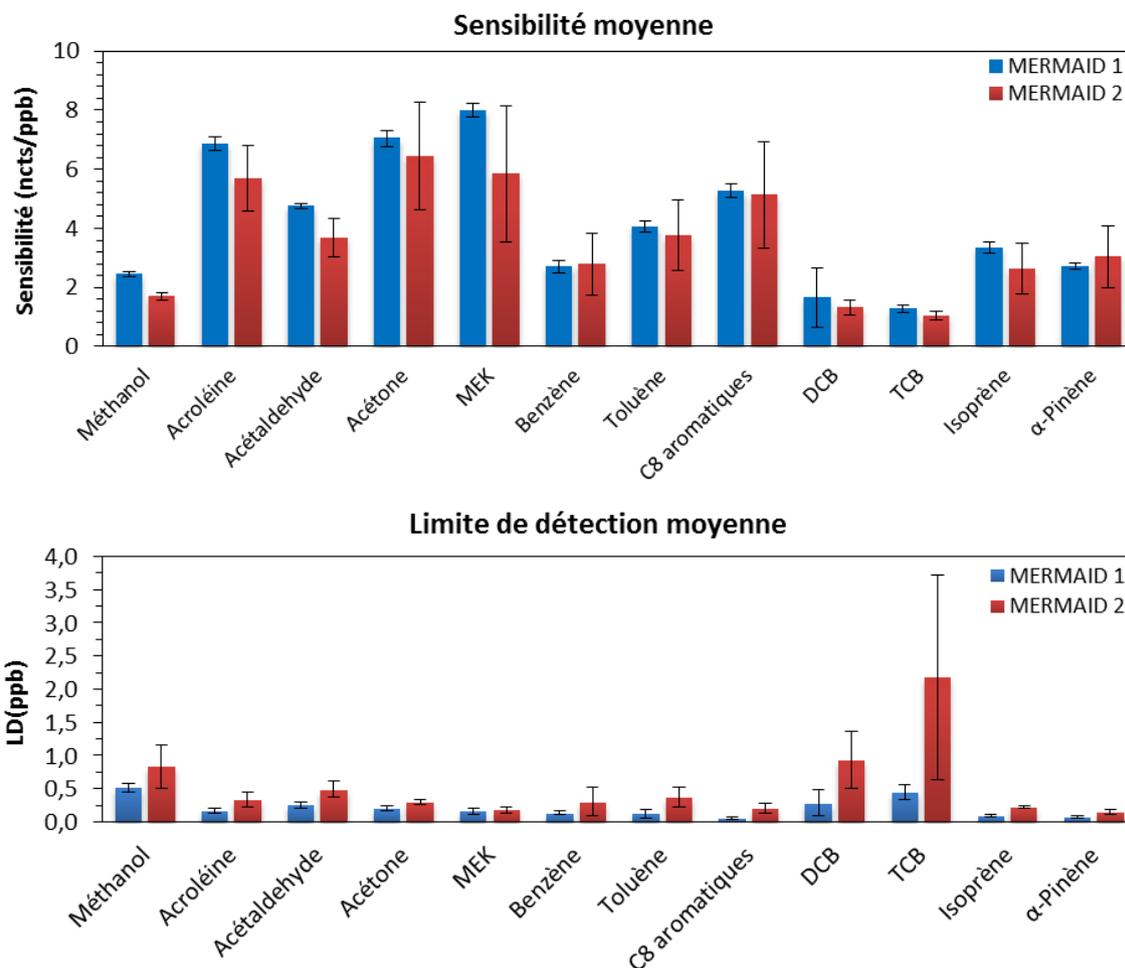


Figure IV - 5 : Comparaison de la sensibilité et de la limite de détection moyennes mesurées pour les campagnes de mesures MERMAID 1 et 2. Les barres d'erreur correspondent à 1σ calculé sur la moyenne de 5 mesures réalisées pour chaque campagne.

Concernant les limites de détection moyennes déterminées pour une résolution de cinq secondes, elles varient entre 0,15 et 2 ppb selon le composé (voir Figure IV – 5).

Ces mesures permettent de valider la robustesse et la performance de notre dispositif analytique pouvant mesurer de très basses concentrations de l'ordre de la ppb pour une résolution temporelle à l'échelle de quelques secondes.

4. Etude et analyse des propriétés de surfaces

L'objectif de la campagne printanière MERMAID 1 concernant les mesures aux surfaces, était d'établir une première caractérisation des matériaux de construction présents dans la salle de classe, en fonction de leurs émissions et leurs capacités d'interactions avec les COV *via* les processus

d'adsorption et de désorption. Ainsi le dispositif développé a été utilisé afin d'établir une première cartographie des surfaces. Les résultats obtenus pour la mesure des taux d'émission et des paramètres de sorption sont présentés ci-dessous.

4.1. Mesure des taux d'émissions

Les taux d'émission des COV pour les dix surfaces présentes dans la pièce sont rapportés dans cette partie pour la liste des composés mesurés par le PTR-MS et qui reste non exhaustive au regard du nombre d'espèces potentiellement émises par les surfaces et mesurées par GC et HPLC. Les données obtenues en GC ainsi que par les prélèvements sur cartouches imprégnées de DNPH et analysées par HPLC pour les composés carbonylés seront présentées en Annexe III - B sous forme d'un tableau récapitulatif. Pour les mesures réalisées avec le PTR-MS des interférences pourraient être observées entre le benzène et l'isoprène, entre l'acétone et l'isoprène ainsi que pour l'acroléine et d'autres composés détectés à la masse 57 (cf. *paragraphe 2.1.*). N'ayant pas réalisé des mesures en simultanée en GC ou sur les cartouches imprégnées de DNPH, la comparaison des taux d'émission ne pourrait pas être réalisée afin de quantifier les différences dues aux interférences. Ainsi, les mesures des taux d'émission réalisées avec le PTR-MS permettent de donner des valeurs uniquement à titre indicatif dans le but d'établir une analyse descriptive permettant de classer les surfaces selon leurs taux d'émission et selon leurs contributions aux émissions totales par type de COV émis. Une comparaison de nos résultats avec les travaux de la littérature sera également présentée.

4.1.1. Analyse descriptive des mesures réalisées avec le PTR-MS

Les résultats obtenus pour la mesure des taux d'émission sont présentés sous forme d'un histogramme pour chaque COV par famille chimique et pour les dix surfaces. Les barres bleues correspondent aux taux d'émission exprimés en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ alors que les barres rouges représentent les émissions totales en $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ de chaque composé pondérées par la surface du matériau désigné (m^2). Le taux d'émission a été calculé en moyennant les 60 dernières valeurs obtenues pour un plateau d'équilibre quasi-stationnaire à la fin de la phase de conditionnement et l'écart-type est calculé sur ces 60 valeurs.

Parmi les composés aromatiques présentés sur la Figure IV - 6, le toluène est le composé majoritairement émis par les sols vert ($74 \pm 1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) et blanc ($50 \pm 0,73 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), mais les émissions totales sont nettement plus élevées pour le sol vert (3218 contre $312 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$) qui représente la plus grande superficie de la pièce. Les deux types de sols émettent un peu de styrène, soit $1,1 \pm 0,12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ pour le sol vert et $5,8 \pm 0,24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ pour le sol blanc. La porte verte émet de faibles quantités de composés C8 aromatiques, environ $2,5 \pm 0,15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Le benzène présente

quant à lui une émission inférieure à la limite de détection estimée à $2,7 \pm 0,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. L'ensemble de ces composés aromatiques représentent donc une émission totale de $3884 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$, principalement due à l'émission de toluène, en considérant toutes les surfaces présentes dans la pièce.

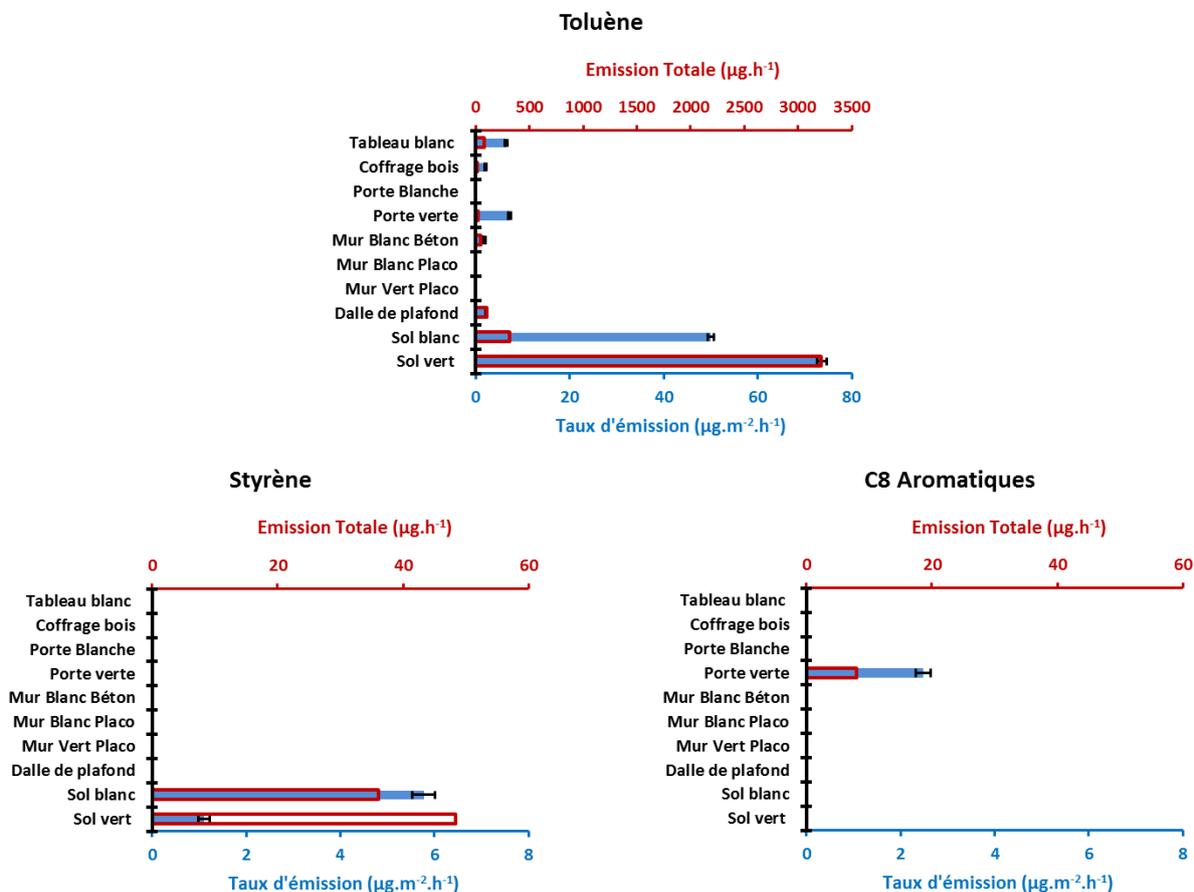


Figure IV - 6 : Représentation graphique des taux d'émission et des émissions totales par l'ensemble des surfaces des principaux COV aromatiques mesurés par PTR-MS.

Les émissions des composés carbonylés (aldéhydes et cétones) sont représentées sur la Figure IV - 7. L'acroléine se présente comme le composé le plus émis par deux sources : les sols et les dalles de plafond. Les sols blanc et vert émettent respectivement $15 \pm 0,26$ et $8,3 \pm 0,17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ tandis que les dalles de plafond émettent $6,4 \pm 0,27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ d'acroléine. L'acétone est la plus émise par la porte verte ($6,1 \pm 0,17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) mais faiblement émise par la dalle de plafond, les murs et les portes. Les sols présentent approximativement les mêmes taux d'émission en acétaldéhyde, soit environ $2,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Le taux d'émission de la MEK est en-dessous de la limite de détection du PTR-MS de $1,65 \pm 0,17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. En tenant compte de toutes les surfaces de la pièce, les émissions totales en composés carbonylés sont d'environ $1221 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$. Il est important de noter que les dalles de plafond sont une source d'émissions importante de formaldéhyde à un taux de $22 \pm 7,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ selon les mesures réalisées par des prélèvements sur des cartouches DNPH analysées par HPLC

(Annexe III - B). Cela correspond à une émission totale d'environ $1034 \pm 353 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$, soit autant que toutes les émissions de composés carbonylés pour l'ensemble des surfaces.

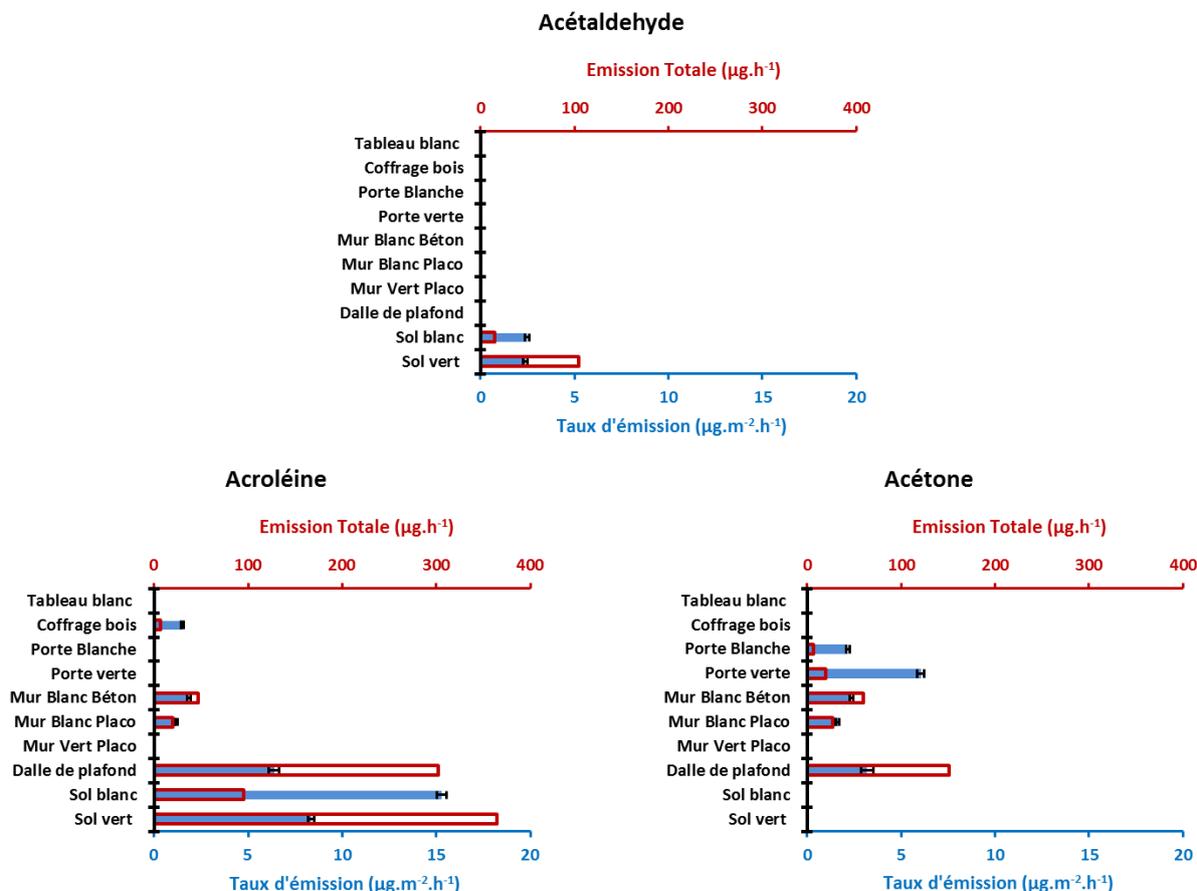


Figure IV - 7 : Représentation graphique des taux d'émission et des émissions totales par l'ensemble des surfaces pour les principaux aldéhydes et cétones mesurés en PTR-MS.

La Figure IV - 8 représente les émissions pour l'isoprène et l'ensemble des mono-terpènes détectés à la masse 137.

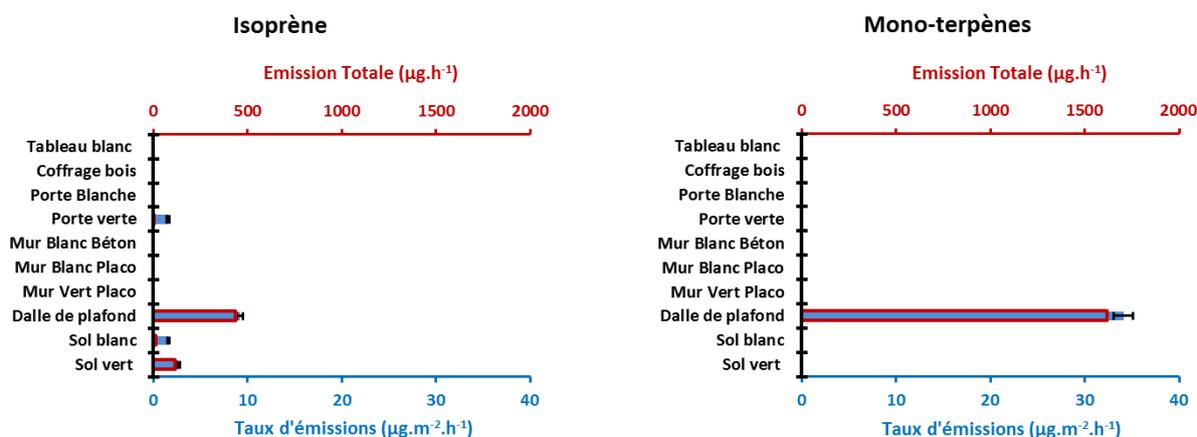


Figure IV - 8 : Représentation graphique des taux d'émission et des émissions totales par l'ensemble des surfaces pour l'isoprène et les mono-terpènes mesurés par PTR-MS.

Les mono-terpènes sont fortement émis par la dalle de plafond à un taux de $34 \pm 1,0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui correspond à une émission totale de l'ordre de $1616 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ pour cette surface. L'isoprène est quant à lui émis par la dalle de plafond à un taux d'émission 3,7 fois inférieur à celui des mono-terpènes, soit $9 \pm 0,34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Ainsi, cette famille de composés représente un total d'émission d'environ $2181 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ en considérant la somme de toutes les surfaces émettrices.

Finalement, le méthanol est émis majoritairement par la porte verte ($21 \pm 0,34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), et la porte blanche ($18 \pm 0,29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), plus faiblement par le mur béton peint en blanc ($12 \pm 0,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) et le sol blanc ($7,0 \pm 0,21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) ou encore le sol vert ($4,8 \pm 0,34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).

Parmi les composés chlorés, seul le 1,2,4-trichlorobenzène est émis par les dalles de plafond à un niveau de $6,4 \pm 0,74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ alors que l'émission du 1,2-dichlorobenzène est inférieure à la limite de détection estimée à $1,72 \pm 0,43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (Figure IV - 9).

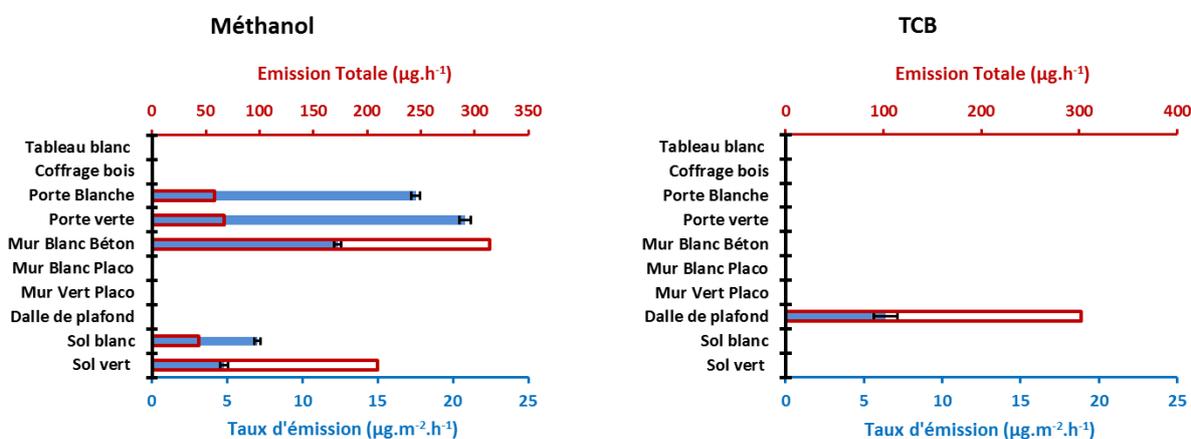


Figure IV - 9 : Représentation graphique des taux d'émission et des émissions totales du méthanol et du 1,2,4-trichlorobenzène pour l'ensemble des surfaces mesurées par PTR-MS.

La Figure IV - 10 représente en diagrammes circulaires la répartition des matériaux en fonction (a) de leurs surfaces et (b) de leurs contributions aux émissions totales de COV mesurés par PTR-MS. On remarque que le sol vert, qui représente à peu près le quart des surfaces (24 %), contribue à environ la moitié des émissions totales de COV (49 %). Un comportement similaire est observé pour les dalles de plafond qui contribuent à 35 % des émissions pour une surface représentant 26 % de la superficie totale des différentes surfaces présentes dans la pièce. En comparaison avec le diagramme (c) de la même figure rapportant les contributions des COV aux émissions totales, on constate que le toluène est le composé majoritairement émis avec un pourcentage de 46 % des émissions totales de COV, suivi par les composés mono-terpéniques qui représentent 20 % des émissions totales. En se référant aux mesures des taux d'émission discutés précédemment, c'est le sol vert et les dalles de plafond ayant les surfaces les plus importantes qui présentent des taux d'émission les plus importants respectivement pour le toluène et les composés mono-terpéniques. D'un autre côté, le mur vert placo représente 10 % des surfaces mais contribue de manière non-significative, voire

quasi-nulle, aux émissions totales de COV (moins de 1 %). Du fait de leurs taux d'émission élevés et de la superficie importante des surfaces émettrices, les composés aromatiques font partie des émissions majoritaires (47 %), suivi par les terpènes (26 %) et les composés carbonylés (15 %). Parmi les espèces quantifiées, le méthanol et les composés chlorés sont les moins émis avec un pourcentage respectif de 8 % et de 4 %.

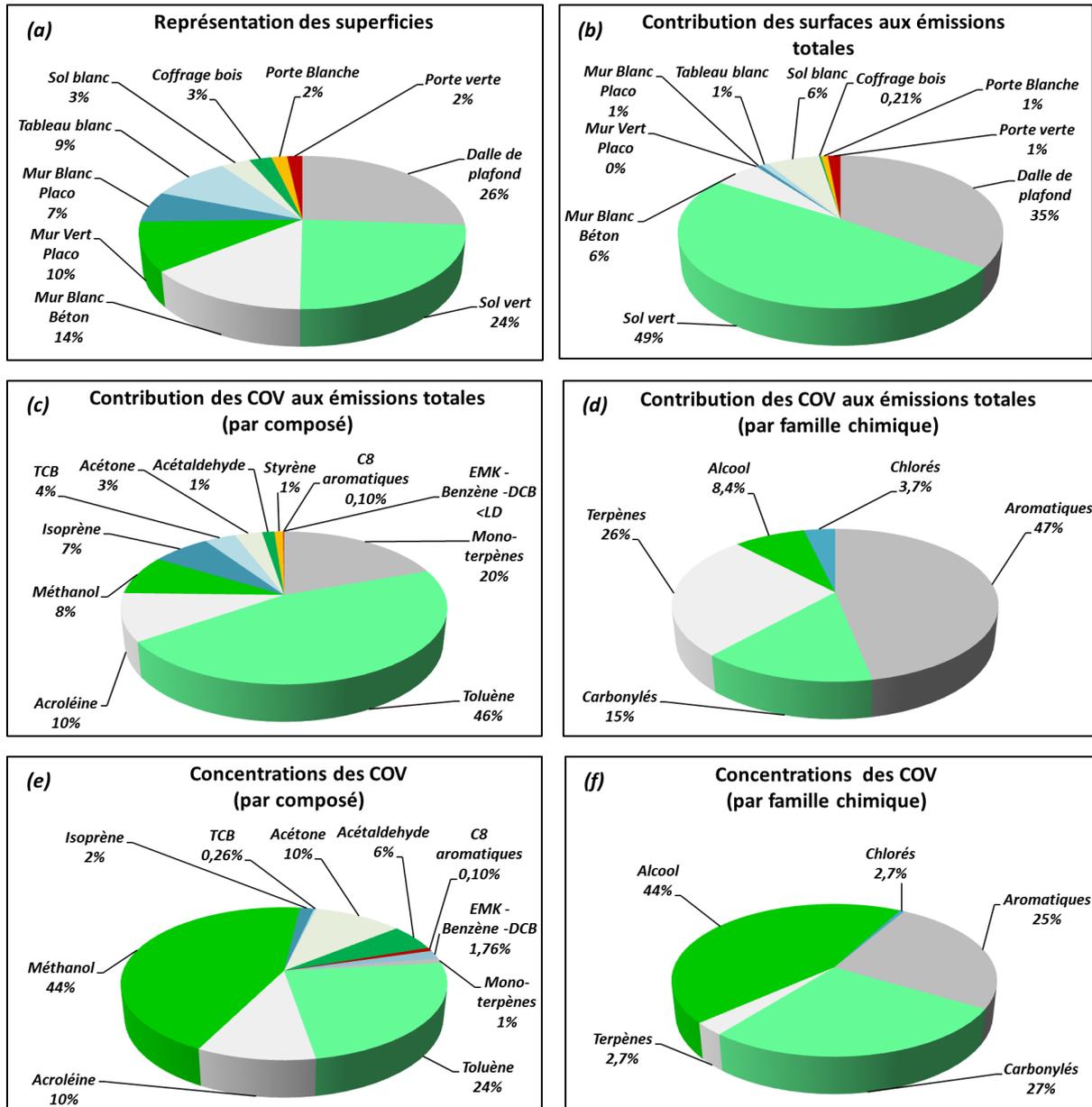


Figure IV - 10 : Représentation en diagrammes circulaires des matériaux en fonction de leurs surfaces (a) et de leurs contributions aux émissions totales (b). La contribution des COV aux émissions totales est représentée également par type de composé (c) et par famille chimique (d). Les émissions sont comparées également aux concentrations de COV mesurées dans la salle en fin de période de non ventilation, par type de composés (e) et par famille chimique (f).

D'un autre point de vue, la contribution des COV aux émissions totales est confrontée à la mesure de concentrations présentes dans l'air de la salle en fin de période de non ventilation, sur les diagrammes (e) et (f) de la Figure IV - 10. Les mesures sont réalisées en fin de période de non

ventilation, afin de minimiser la contribution des sources extérieures aux concentrations mesurées à l'intérieur. Cette confrontation des mesures montre une corrélation relativement bonne entre les émissions de COV par les surfaces et les concentrations mesurées, puisque les composés majoritairement émis par les surfaces sont présents en fortes concentrations dans l'air intérieur de la salle tels que le toluène et l'acroléine. En revanche, les émissions provenant des surfaces des matériaux ne sont vraisemblablement pas l'unique déterminant des concentrations mesurées comme le montre le cas du méthanol pour lequel les émissions sont relativement faibles mais les concentrations élevées. Ainsi, d'autres phénomènes peuvent être impliqués dans la présence de certains polluants en air intérieur tels que les apports par le renouvellement d'air, les phénomènes de sorption de COV aux surfaces et les phénomènes de réactivité. Le modèle de prédiction INCA-Indoor (Mendez *et al.*, 2014 (b); Mendez *et al.*, 2014 (a)) développé dans le cadre du projet MERMAID permettra d'apporter plus de détails sur les sources contribuant aux concentrations intérieures et d'estimer la contribution de chacun des phénomènes clés (apports externes, émissions, sorption, réactions homogènes ou hétérogènes) aux concentrations mesurées.

4.1.2. Comparaison avec la littérature

La mesure des taux d'émission sur des surfaces réelles présentes en environnement intérieurs est uniquement réalisable par un dispositif transportable comme la méthode de la cellule FLEC et la méthode des préleveurs passifs PFS (*cf. Chapitre I, paragraphe 4.1.2.*). Or, la méthode basée sur l'utilisation de la cellule d'émission FLEC est la seule méthode transportable dont l'utilisation est normalisée (ISO 16000-10, 2006). Pourtant, peu d'études ont été réalisées en environnement réel pour mesurer les taux d'émission des surfaces en utilisant la cellule FLEC. Dans les études reportées dans la littérature, la cellule FLEC était souvent couplée à un mode de prélèvement actif sur des cartouches d'adsorbants, soit le Tenax TA pour l'échantillonnage des BTEX, soit des adsorbants imprégnés de la 2,4-dinitrophenyldrazine (DNPH) pour l'échantillonnage des aldéhydes et des cétones (ASPA, 2011; ASPA, 2012; Järnström *et al.*, 2007; Missia *et al.*, 2010).

Les mesures résolues des taux d'émission on-line permettant le suivi de l'évolution du profil d'émission directement sur le site de mesure n'ont jamais été réalisées auparavant. Quelques études de laboratoires ont permis de suivre expérimentalement l'évolution des concentrations pour des sources de COV en air intérieur en plaçant des matériaux dans une chambre expérimentale de plusieurs litres de volume et par conséquent, de suivre leurs émissions (Han *et al.*, 2011; Manoukian *et al.*, 2011; Schripp *et al.*, 2014). Une étude de laboratoire a été également réalisée par Saha *et al.* (2011) pour la mesure des émissions dans une maison modèle. Ainsi, notre travail présente pour la première fois un suivi temporellement résolu du profil d'émission avec une mesure en ligne, pour des surfaces individuelles présentes dans un environnement intérieur réel. La mesure des taux

d'émission avec la cellule FLEC était réalisée sur une période de (3 ± 1) heures, cohérente avec les durées d'échantillonnage sur les cartouches d'adsorbants, qui varient dans la littérature entre 30 à 120 min (ASPA, 2011; ASPA, 2012; Järnström *et al.*, 2007; Missia *et al.*, 2010). Il est important de noter que la concentration déterminée dans ces études correspond à une concentration moyennée sur la durée totale de l'échantillonnage. Cependant, le PTR-MS permet de tracer un profil de concentrations sur lequel on estime le taux d'émission sur un plateau d'équilibre quasi stationnaire atteint en fin de la période de conditionnement, ce qui constitue un avantage indéniable par rapport aux prélèvements sur cartouches réalisées en aveugle. La Figure IV - 11 représente un exemple de profil d'émission obtenu par le PTR-MS pour le méthanol et les mono-terpènes émis par la dalle de plafond. Cette mesure unique d'une durée de 15 heures a été réalisée afin de décrire le comportement du profil d'émission pour une durée supérieure à la durée utilisée pour l'ensemble des essais (3 ± 1) heures. Cet exemple montre que l'émission en méthanol chute rapidement après le début de l'expérience pour rester quasi nulle tout au long de l'expérience. Cependant, les composés mono-terpéniques présentent une augmentation du taux d'émissions pendant la première heure de l'expérience due probablement à un effet de sorption sur les tubes en téflon pour décroître légèrement après sans atteindre un équilibre. Certes, notre méthode pourrait conduire à une surestimation du taux d'émission pour des composés ayant un comportement similaire aux composés mono-terpéniques, mais sûrement dans une moindre mesure que les méthodes d'échantillonnage sur des cartouches d'adsorbants basée sur une estimation d'un taux d'émission moyenné sur la durée totale de la mesure.

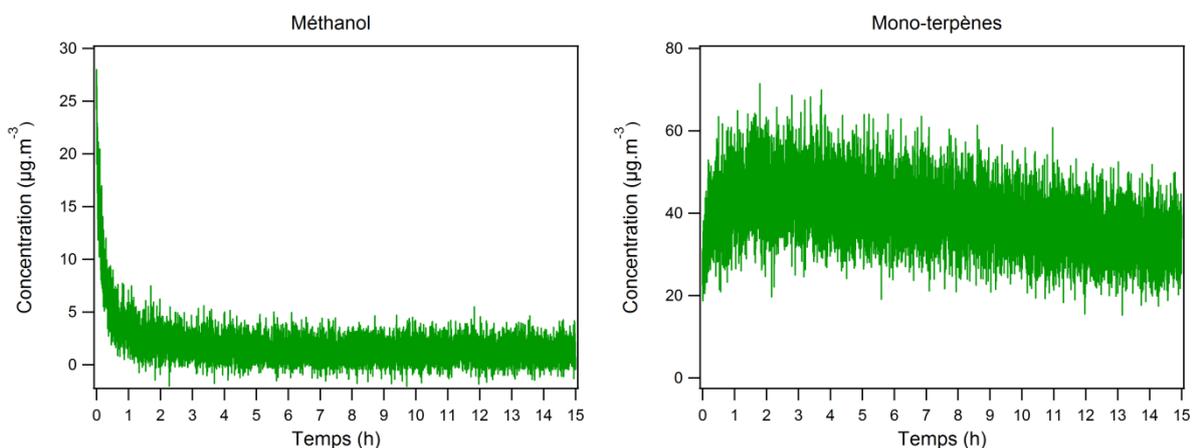


Figure IV - 11 : Représentation des profils de concentrations émises par la dalle de plafond pour le méthanol et les composés mono-terpéniques sur une durée de mesure de 15 heures avec une résolution temporelle du PTR-MS de 5 secondes.

En outre, le méthanol, fortement présent dans l'air intérieur de la pièce de mesure choisie (soit $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne), est émis par cinq surfaces et participe à 8 % des émissions totales. Une seule étude (Solomon *et al.*, 2008) présente des mesures des concentrations du méthanol en environnement intérieur qui peuvent atteindre des valeurs de $40 \mu\text{g.m}^{-3}$, du même ordre de

grandeur que notre étude. Ainsi, l'utilisation du PTR-MS dans notre étude a permis la mesure du méthanol, composé dont la mesure ne peut pas être réalisée par les outils de mesure classique (prélèvement actifs ou passifs) en raison de ses propriétés chimiques notamment sa volatilité et son poids moléculaire faible, rendant difficile son piégeage sur les adsorbants et son élution sur les colonnes chromatographiques.

L'ensemble des résultats d'émissions obtenus avec le PTR-MS sont reportés dans le Tableau IV - 4 par type de COV. Ces résultats sont comparés avec les résultats rapportés dans la littérature utilisant la cellule FLEC tels que l'étude de Järnström *et al.* (2007) qui a déterminé les taux d'émission des COV par famille chimique et l'étude de l'ASPA (2012) qui porte principalement sur la mesure des aldéhydes. La comparaison est également réalisée avec les travaux de (Poulhet, 2014; Shinohara *et al.*, 2009) effectués avec des préleveurs passifs.

Les observations de Järnström *et al.* (2007) portant sur les mesures des émissions en phase de construction et après 12 mois de construction dans 7 bâtiments, montrent que les émetteurs principaux sont les plafonds et les revêtements de sol PVC. Les valeurs des taux d'émission obtenues dans notre étude sont comprises dans l'intervalle de variation des résultats obtenus par Järnström *et al.* (2007) avec une tendance générale vers les valeurs basses, à l'exception du sol qui présente une valeur du taux d'émission supérieure à celle rapportée par l'étude citée. Vue la forte émission de toluène par le sol, un échantillon de sol non collé similaire à celui utilisé dans l'école a été testé avec le dispositif FLEC-PTRMS selon la même procédure décrite précédemment (*cf. paragraphe 2.2.4.*). Cet échantillon montre un taux d'émission inférieur à la limite de détection du PTR-MS pour tous les COV mesurés. Ce résultat met par conséquent en évidence que la mise en place du sol dans la salle de classe en utilisant de la colle, dont le type n'est pas connu, est probablement la cause des émissions assez élevées, en particulier en toluène. La comparaison des émissions des COV totaux entre l'étude de Järnström *et al.* (2007) et notre étude, montre que les valeurs sont donc du même ordre de grandeur malgré les différences qui peuvent exister comme le type des matériaux et leurs vieillissements et le nombre des COV testés (Figure IV - 12).

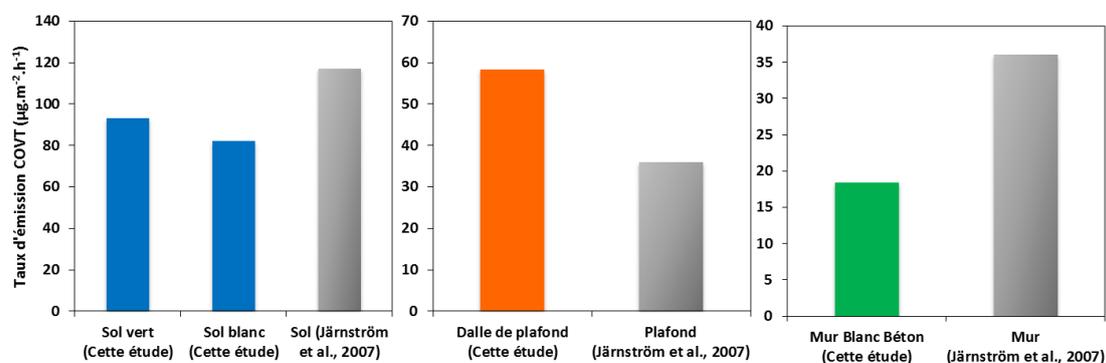


Figure IV - 12 : Comparaison du taux d'émissions en COV totaux mesuré dans ce travail avec les valeurs rapportées dans les travaux de Järnström *et al.* (2007) utilisant également la cellule FLEC.

Par ailleurs, les émissions en acétaldéhyde par le sol sont cohérentes entre notre travail et l'étude de l'ASPA (2012). L'étude de Missia *et al.* (2010), même si elle ne chiffre pas les taux d'émission spécifiques des surfaces investiguées, rapporte la contribution des émissions des espèces mesurées à la concentration totale de COV et montre que les émissions de toluène, des xylènes et de l'acétone sont les plus importantes, ce qui est en accord avec notre étude où le toluène est le composé majoritairement émis par les surfaces. En revanche, les mesures réalisées au moyen des préleveurs passifs (Poulhet, 2014; Shinohara *et al.*, 2009) montrent des résultats supérieurs à ceux rapportés dans ce travail notamment pour le toluène émis par le plafond, le mur et la porte. L'étude de Poulhet (2014) réalisée dans des logements neufs avant leurs livraisons, montre des émissions 20 à 70 fois supérieures à nos mesures.

Pour conclure, la comparaison de notre étude avec les quelques travaux de la littérature concernant la mesure des taux d'émission des COV par les matériaux de construction sur le terrain, montre que ce travail a permis d'établir une empreinte des émissions de dix surfaces présentes dans la pièce et pour une large gamme de COV majoritairement présents en air intérieur. Cette étude a permis d'établir ainsi une hiérarchisation des matériaux en termes de taux d'émission et pour des durées de mesures cohérentes avec les travaux précédents. La mesure des taux d'émissions des COV par le PTR-MS s'est limitée uniquement aux espèces dont les constantes de sorption vont être déterminées. Néanmoins, les mesures réalisées avec le TD-GC-FID (Annexe III - B) permettra de déterminer les taux d'émission pour d'autres espèces et d'établir ainsi une carte de mesure des taux d'émission la plus exhaustive possible.

Tableau IV - 4 : Comparaison des taux d'émissions obtenus dans ce travail avec les travaux de références.

		Taux d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)										
FLEC - PTRMS				FLEC - Cartouches Tenax TA		FLEC - Cartouches DNPH		Echantillonnage passif PFS				
Ce travail ($T_{\text{ech}} = 3 \pm 1 \text{ h}$)				Järnström <i>et al.</i> (2007) ($T_{\text{ech}} = 0,5 - 1 \text{ h}$)		(ASPA, 2012) ($T_{\text{ech}} = 2 \text{ h}$)		Shinohara <i>et al.</i> (2009) ($T_{\text{ech}} = 4,25 \text{ h}$)		Poulhet (2014) ($T_{\text{ech}} = 6 \text{ h}$)		
Méthanol	Sol vert	4,8	Alcools	Sol PVC	3 - 28							
	Sol blanc	7,0										
	Mur Blanc Béton	12										
	Porte verte	21										
	Porte Blanche	18										
Acétaldéhyde	Sol vert	2,4	Aldéhydes (sans formaldéhyde)	Sol PVC	2 - 29		Sol	6,2		Sol	7,5	
	Sol blanc	2,5										
Acroléine	Sol vert	8,3		Plafond	3 - 45		Acétaldéhyde	Plafond	2,7			
	Sol blanc	15										
	Dalle de plafond	6,4										
	Mur Blanc Placo	1,2										
	Mur Blanc Béton	1,9										
	Coffrage bois	1,5										
Acétone	Dalle de plafond	3,2	Cétones	Mur	1 - 45							
	Mur Blanc Placo	1,6										
	Mur Blanc Béton	2,4										
	Porte verte	6,1										
	Porte Blanche	2,2										
Toluène	Sol vert	74	Composés aromatiques	Sol	3,0 - 36				Sol	9,1	Sol	<LD
	Sol blanc	50										
	Dalle de plafond	2,2										
	Mur Blanc Béton	1,9										
	Porte verte	7,3										
	Coffrage bois	2,1										
	Tableau blanc	6,4										
C8aromatiques	Porte verte	2,5						Porte	4,1 - 6,6	Porte	29 - 79	
Styrène	Sol vert	1,1										
	Sol blanc	5,8	Terpènes	Sol	2,0							
Sol blanc	1,6											
Dalle de plafond	9,2											
Porte verte	1,5											
α -Pinène	Dalle de plafond	34										
TCB	Dalle de plafond	6,4										

4.2. Mesure des paramètres de sorption

Suite à l'étape de conditionnement du matériau afin d'estimer les taux d'émission des COV, la mesure des paramètres de sorption du mélange de 14 COV a été réalisée pour les dix surfaces présentes dans la salle de mesure choisie. La durée d'une expérience entière est comprise entre 7 et 17 heures selon le type du matériau. Quatre surfaces ne présentent aucune interaction significative avec le mélange de COV utilisé ; ce sont les sols blanc et vert, le tableau blanc et la porte verte. En effet, ils présentent des profils de sorption très proches de ceux obtenus avec la plaque de verre, indiquant leur faible capacité d'adsorption. La Figure IV - 13 présente les profils temporels de concentrations obtenus lors de la phase de désorption pour quatre exemples de COV appartenant à différentes famille chimique, en absence du matériau (plaque de verre) et en comparaison d'une part avec des matériaux ne présentant pas d'interactions significatives vis-à-vis des COV et d'autre part avec d'autres surfaces présentant des interactions plus marquées.

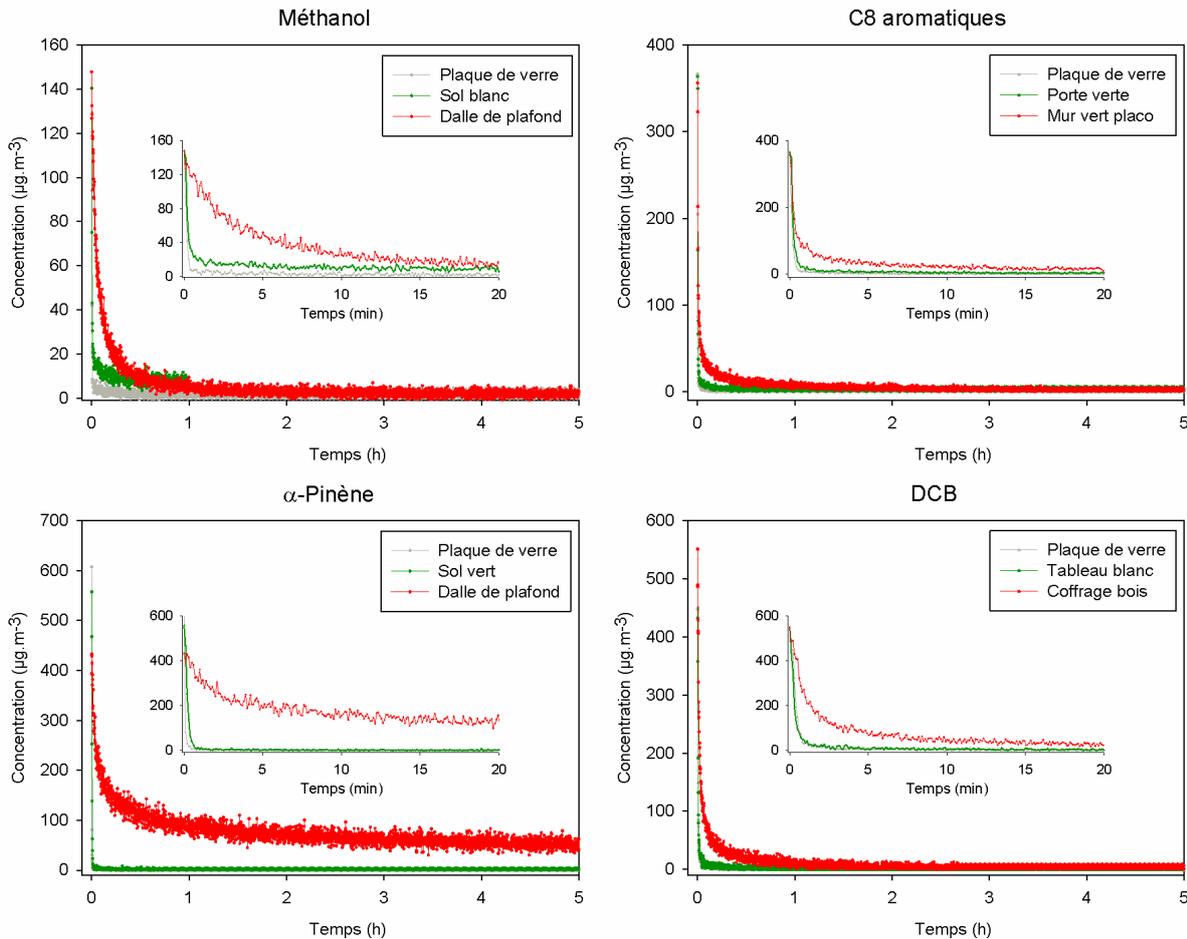


Figure IV - 13 : Comparaison des profils de concentrations obtenus lors de la phase de désorption pour une sélection de COV à la surface des quatre matériaux ne présentant aucun phénomène d'interaction à leurs surfaces avec les profils de concentrations obtenus sur une plaque de verre.

Les profils de concentrations obtenus pour les quatre surfaces présentant très peu d'interaction avec l'ensemble des COV testés, se trouvent quasiment superposés à ceux obtenus avec une plaque de verre considérée comme la référence pour laquelle les phénomènes de sorption sont négligeables. Par contre, les profils de concentrations obtenus pour des matériaux présentant des interactions avec ces COV s'écartent significativement de ceux obtenus avec la plaque de verre. En outre, ces profils, ayant un plateau en fin de la phase de désorption qui n'atteint pas une valeur nulle, mettent en évidence une émission en méthanol par le sol blanc et en α -pinène (détecté avec d'autres mono-terpènes pour les mesures des taux d'émission) par la dalle de plafond comme identifiée précédemment lors de la phase de conditionnement.

Six autres surfaces présentent des interactions variables avec différents COV. Le Tableau IV - 5 rassemble les résultats obtenus pour les paramètres d'adsorption k_a , de désorption k_d ainsi que les rapports K_e (k_a/k_d). Les concentrations en phase gazeuse atteintes à l'équilibre C_{ge} sont également reportées et varient entre 132 et 492 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, selon les COV et les matériaux. La masse de COV désorbée de la surface du matériau à l'équilibre C_{se} , a été calculée en intégrant la surface présente entre la courbe établie sur la plaque de verre et celle du matériau (*cf. Chapitre II, paragraphe 2.3.1.*). Le coefficient de corrélation R^2 représente la qualité de la régression réalisée lors de la détermination des paramètres de sorption à partir des profils de concentrations expérimentaux en appliquant le modèle de Tichenor (*cf. Chapitre II, paragraphe 2.3.2.*). Ce coefficient présente des valeurs qui varient entre 0,86 et 0,98 à l'exception du 1,2-dichlorobenzène/dalle de plafond (0,71). Ces valeurs témoignent de la bonne reproduction des données expérimentales par le modèle de Tichenor, utilisé pour extraire les paramètres de sorption.

Les phénomènes de sorption des six surfaces concernent seulement une partie des espèces testées. L'acétaldéhyde, l'acroléine, l'isoprène, l'éthyméthylcétone et l'acétone sont des espèces qui ne présentent aucune interaction avec les surfaces testées. Par contre, les composés chlorés, le 1,2-dichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène, présentent des interactions importantes avec plusieurs surfaces. En particulier, le trichlorobenzène s'adsorbe sur les six surfaces évoquées précédemment. La dalle de plafond est quant à elle la surface qui présente le plus d'interactions et ceci avec huit COV du mélange.

Tableau IV - 5 : Résultats de la mesure des paramètres d'adsorption k_a , de désorption k_d et d'équilibre K_e (k_a/k_d) obtenus lors de la campagne MERMAID 1. $T(h)$ est la durée totale d'une expérience exécutée sur le terrain.

Surfaces	T (h)	Paramètres	Méthanol	Benzène	Toluène	Styrène	C8 aromatiques	α -Pinène	DCB	TCB	
Mur vert placo	13	k_a ($m \cdot h^{-1}$)				0,54	0,31		2,0	3,9	
		k_d (h^{-1})				9,6	14		10	5,7	
		K_e (m)				0,06	0,02		0,19	0,68	
		R^2				0,92	0,92		0,86	0,96	
		C_{ge} ($\mu g \cdot m^{-3}$)				287	339		443	394	
		C_{se} ($\mu g \cdot m^{-2}$)				15	21		91	38	
Mur Blanc Béton	8	k_a ($m \cdot h^{-1}$)							2,0	5,0	
		k_d (h^{-1})							51	26	
		K_e (m)							0,04	0,19	
		R^2							0,93	0,96	
		C_{ge} ($\mu g \cdot m^{-3}$)							487	331	
		C_{se} ($\mu g \cdot m^{-2}$)							25	46	
Dalle de Plafond	16	k_a ($m \cdot h^{-1}$)	6,3	4,4	1,1	1,8	1,1	0,74	2,0	2,4	
		k_d (h^{-1})	66	81	8,2	3,2	2,8	4,3	2,4	2,3	
		K_e (m)	0,09	0,05	0,14	0,55	0,41	0,17	0,81	1,05	
		R^2	0,97	0,94	0,94	0,98	0,96	0,91	0,71	0,87	
		C_{ge} ($\mu g \cdot m^{-3}$)	132	247	278	223	264	413	294	216	
		C_{se} ($\mu g \cdot m^{-2}$)	22	30	64	165	158	400	479	626	
Mur Blanc Placo	17	k_a ($m \cdot h^{-1}$)								2,9	
		k_d (h^{-1})								8,9	
		K_e (m)									0,33
		R^2									0,93
		C_{ge} ($\mu g \cdot m^{-3}$)									183
		C_{se} ($\mu g \cdot m^{-2}$)									82
Porte Blanche	7	k_a ($m \cdot h^{-1}$)								1,6	
		k_d (h^{-1})								10	
		K_e (m)									0,16
		R^2									0,94
		C_{ge} ($\mu g \cdot m^{-3}$)									193
		C_{se} ($\mu g \cdot m^{-2}$)									55
Coffrage bois	8	k_a ($m \cdot h^{-1}$)							2,9	2,6	
		k_d (h^{-1})							94	18	
		K_e (m)							0,03	0,14	
		R^2							0,95	0,96	
		C_{ge} ($\mu g \cdot m^{-3}$)							492	354	
		C_{se} ($\mu g \cdot m^{-2}$)							42	94	

4.3. Bilan de la caractérisation des surfaces vis-à-vis des COV

Si la mesure des taux d'émission permet de déterminer la contribution des émissions de surfaces aux émissions totales en COV, la détermination des paramètres de sorption permet de caractériser l'interaction de ces COV avec les surfaces. L'étude de ces deux phénomènes, à savoir les émissions de COV et leurs propriétés de sorption aux surfaces, permet donc d'établir une hiérarchie des surfaces et des COV vis-à-vis de ces deux phénomènes. Un diagramme d'interactions a été également établi afin de mieux comprendre les voies d'interactions « Surfaces-COV » pouvant exister dans la salle de classe étudiée.

4.3.1. Cartographie des surfaces et des COV

Cette cartographie permet de classer l'ensemble des surfaces de la pièce en fonction de leurs capacités d'interaction avec les COV représentées par K_e (k_a/k_d) et de leurs émissions totales en COV pondérées par la superficie de chaque matériau. D'après cette cartographie présentée sur la Figure IV - 14, quatre groupes de surfaces peuvent être mises en évidence dans la salle de classe étudiée.

Le **premier groupe** représente les surfaces très émissives et qui interagissent avec plusieurs COV comme la dalle de plafond. Cette surface présente des émissions importantes en composés terpéniques (α -pinène et isoprène), en acroléine, toluène, acétone et 1,2,4-trichlorobenzène. Des capacités de sorption ont été également mesurées pour huit COV à savoir, le méthanol, le benzène, le toluène, les C8 aromatiques, le styrène, l' α -pinène et les deux composés chlorés.

Le **deuxième groupe** est formé des surfaces non émissives et qui interagissent avec plusieurs COV également comme le mur vert placo qui présente une interaction avec quatre COV non émis par lui-même, à savoir les C8 aromatiques, le styrène et les deux composés chlorés.

Le **troisième groupe** est constitué des surfaces qui présentent des émissions et des propriétés de sorption intermédiaires pour différents COV. Le mur blanc béton et le mur placo, la porte blanche et le coffrage bois émettent du méthanol, de l'acroléine, de l'acétone et du toluène. En revanche, ces quatre surfaces présentent des propriétés de sorption uniquement pour les deux composés chlorés.

Finalement, le **quatrième groupe** de surfaces n'est pas présenté sur la Figure IV - 14 puisqu'il rassemble des surfaces ne présentant aucune interactions avec les COV mais des émissions variables selon les COV. En effet, les sols vert et blanc ainsi que le tableau blanc émettent principalement du toluène, alors que la porte verte émet principalement du méthanol.

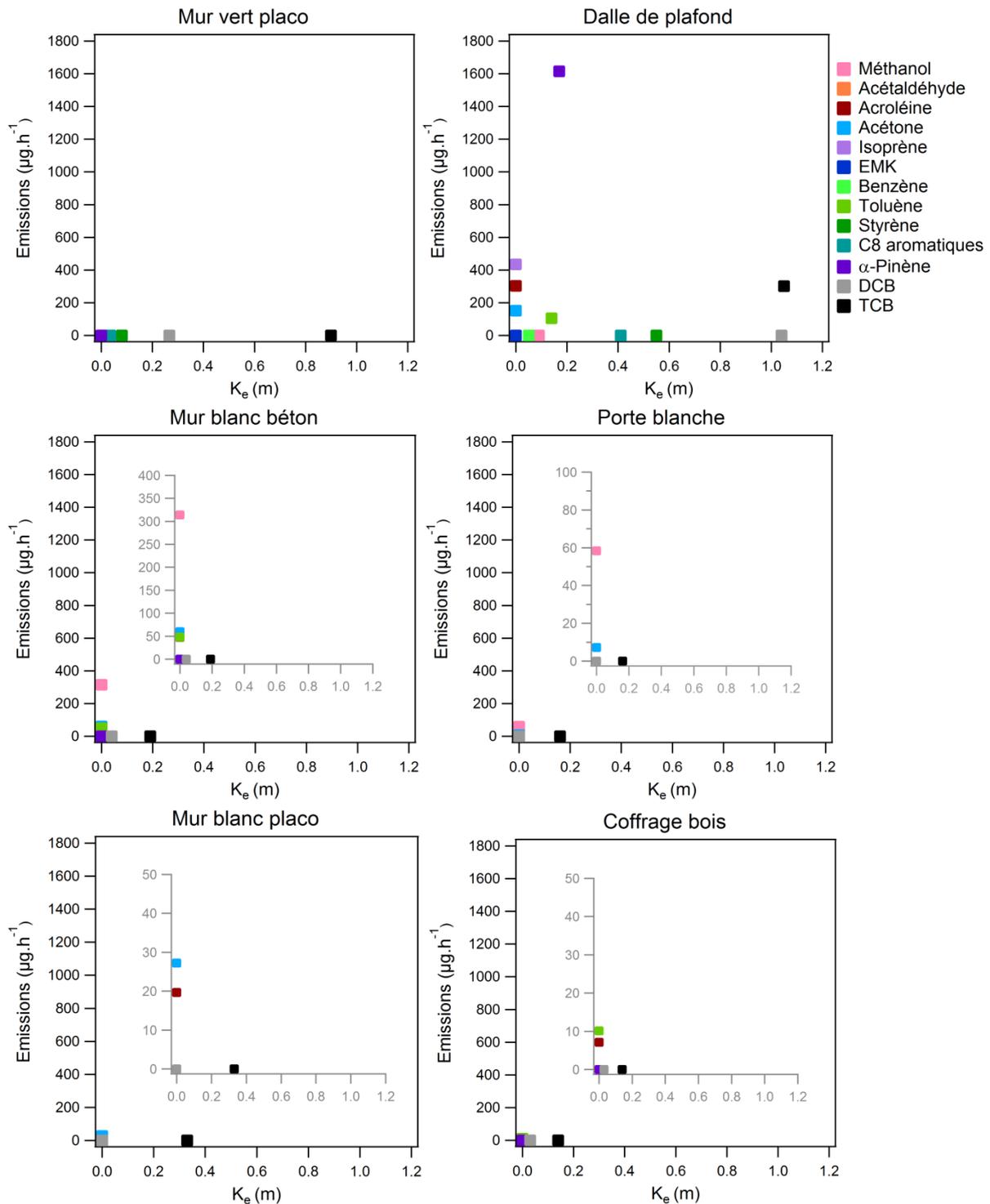


Figure IV - 14 : Cartographie des surfaces de la salle de classe en fonction de leurs émissions pondérées par la surface des matériaux et de leurs capacités d'interactions représentées par K_e.

Si cette cartographie permet de classifier les matériaux en fonction de leurs propriétés de surfaces, les COV peuvent être également répartis en différents groupes selon leurs émissions et leurs interactions vis-à-vis de ces surfaces. Ainsi les COV peuvent être classifiés également en quatre groupes.

Le **premier groupe** rassemble les composés faiblement émis par les surfaces mais qui présentent des propriétés de sorption importantes tels que le 1,2,4-trichlorobenzène interagissant avec six surfaces, le 1,2-dichlorobenzène interagissant avec 4 surfaces et les C8 aromatiques ainsi que le styrène interagissant avec 2 surfaces.

Le **deuxième groupe** représente les COV faiblement émis et qui ne présentent aucune interaction avec aucune des dix surfaces mesurées à savoir, l'acétaldéhyde, l'acroléine, l'isoprène, l'éthyméthylcétone et l'acétone.

Le **troisième groupe** est constitué des COV fortement émis par des surfaces et présentant des capacités de sorption importantes sur d'autres surfaces comme le toluène qui est fortement émis par les sols et les mono-terpènes qui sont fortement émis par le plafond et pouvant s'adsorber sur quelques surfaces tels que la dalle de plafond et le mur vert placo.

Et finalement le **quatrième groupe** est constitué des COV ayant des émissions faibles à moyennes mais ne s'adsorbant pas aux surfaces comme le méthanol, le benzène et l'acétone.

4.3.2. Dynamique des interactions entre les COV et surfaces

Dans la salle de mesure choisie, la caractérisation des surfaces principales vis-à-vis de leurs émissions et de leurs propriétés de sorption a permis de dresser un diagramme regroupant et reliant l'ensemble de ces processus entre eux. La Figure IV - 15 représente schématiquement la dynamique COV-surface en fonction des émissions et des propriétés de sorption.

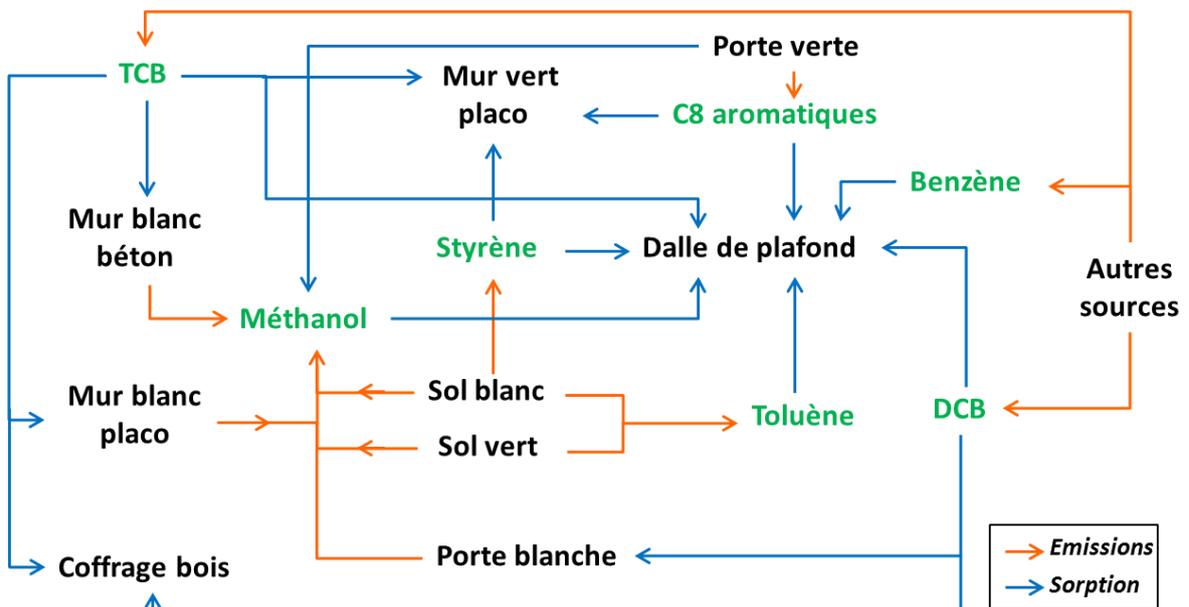


Figure IV - 15 : Schéma des interactions existantes dans la salle de mesure entre les émissions de COV et les phénomènes d'interactions aux surfaces.

Comme illustré, un COV émis par une surface peut s'adsorber sur une autre surface qui émet elle-même d'autres composés pouvant s'adsorber sur d'autres surfaces. A titre d'exemple, la dalle de plafond est une surface ayant une forte capacité de sorption de plusieurs COV à sa surface. Ces COV

sont le toluène et le styrène émis par les revêtements de sol vert et blanc, les composés en C8 aromatiques émis par la porte verte ou encore le benzène dont la source sera dans notre cas potentiellement extérieure (Geiss *et al.*, 2011) compte tenu du fait que les surfaces étudiées ne présentent pas une émission significative en benzène. De la même façon, le méthanol émis par plusieurs surfaces dont les murs, les revêtements de sol et les portes peut s'adsorber également sur la dalle de plafond.

Ce schéma montre l'intérêt de l'utilisation des données de sorption dans les modèles prédictifs de qualité de l'air intérieur puisque les données concernant les taux d'émissions doivent être complétées par les données de sorption aux surfaces et doivent de fait être considérées dans les modèles. Le chapitre V présentera les modélisations qui seront réalisées dans la salle de classe en considérant l'ensemble de ces phénomènes.

5. Etude de la variabilité spatio-temporelle des paramètres de sorption

La campagne MERMAID 1 a permis la réalisation d'un diagnostic des propriétés de surface vis-à-vis d'un mélange de quatorze COV et la classification de ces surfaces selon leurs émissions et leurs propriétés de sorption. Cependant, la présence de surfaces ayant une grande superficie est sujette à une hétérogénéité pouvant être causée par la mise en œuvre des matériaux ou par leur exposition au rayonnement solaire accélérant potentiellement le processus de vieillissement. La campagne MERMAID 2 a permis donc de compléter la première en renseignant la variabilité spatiale en fonction de la localisation des échantillons mesurés sur les surfaces ayant des propriétés de sorption significatives, identifiées lors de MERMAID 1. La variabilité temporelle des mesures sera également évaluée entre les deux campagnes de mesures réalisées à huit mois d'écart.

5.1. Etude de la variabilité spatiale

L'étude de la variabilité spatiale des paramètres de sorption mesurés consiste à réaliser plusieurs mesures, dans les mêmes conditions opératoires, sur différents endroits d'une même surface. Le choix des mesures s'est porté uniquement sur deux surfaces, la dalle de plafond et le mur placo vert, qui présentent le plus d'interactions à leurs surfaces avec les COV du mélange considéré et qui possèdent également une superficie relativement conséquente dans la salle de classe.

5.1.1. Dalle de plafond

Quatre mesures de variabilité spatiale ont été réalisées sur des échantillons de la dalle de plafond à quatre endroits différents répartis de façon homogène dans la pièce. Le même mélange de COV considéré durant la campagne MERMAID 1 a été utilisé sous les mêmes conditions opératoires en débit, température et humidité relative du flux gazeux à l'entrée de la cellule FLEC ($302 \pm 3,6$ mL.min⁻¹; 23 ± 2 °C et 50 ± 5 %). Les profils temporels de concentrations obtenus pour les 4 essais de

variabilité spatiale réalisés sur la dalle de plafond, ont été superposés pour l'ensemble des composés utilisés dans le mélange. Etant donné que les concentrations générées par les canisters préparés au laboratoire ne sont pas égales entre les quatre essais de variabilité spatiale, un profil de concentrations normalisées a été établi par division de chaque concentration mesurée à chaque instant, par la concentration moyenne d'équilibre atteinte en fin de phase d'adsorption ($C_g(t)/C_{ge}$). A titre d'exemple, un COV par famille chimique est représenté sur la Figure IV - 16.

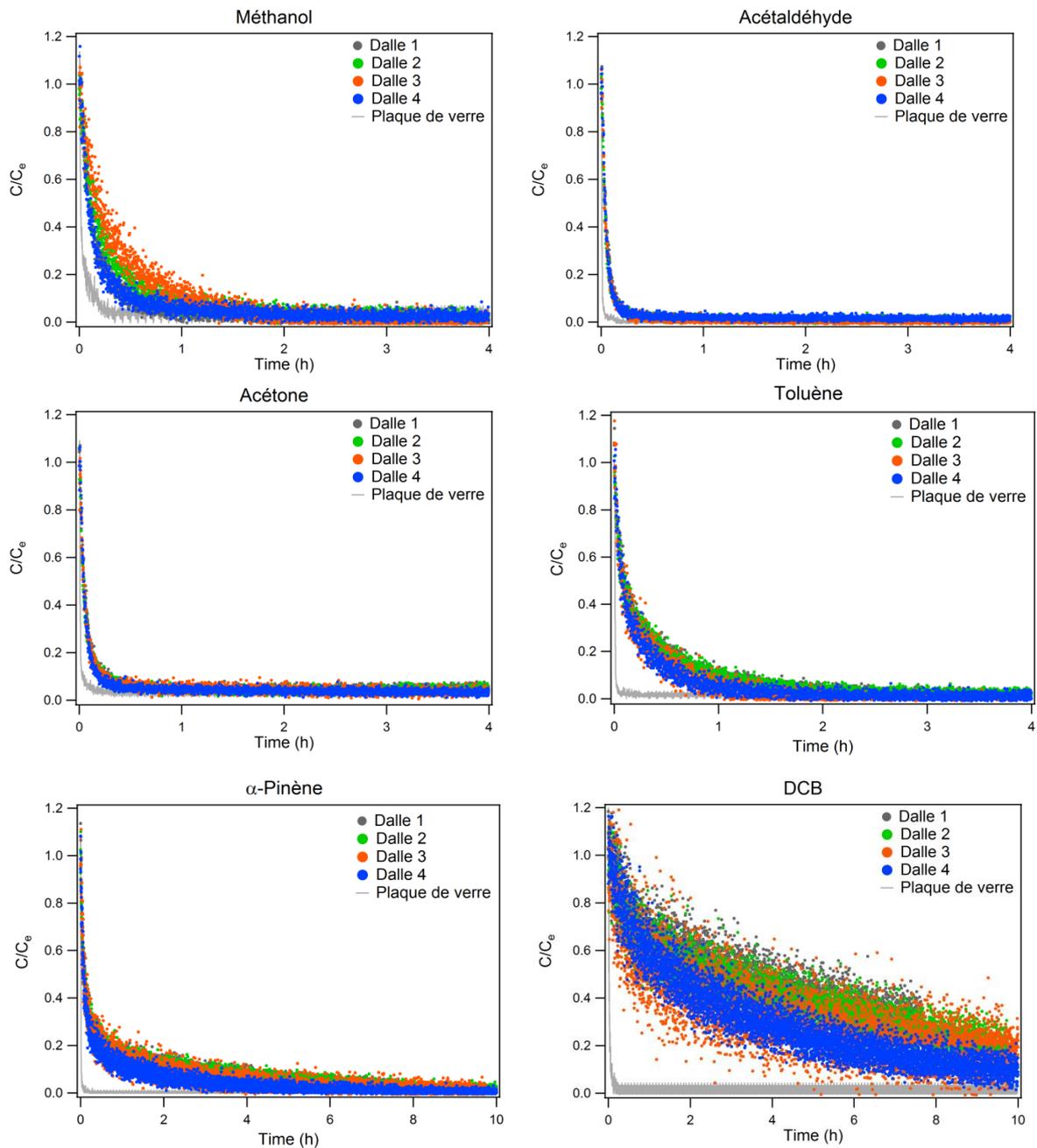


Figure IV - 16 : Profils de concentrations obtenus pour six COV appartenant aux six familles chimiques identifiées lors de la réalisation de quatre expériences de variabilité spatiale sur 4 échantillons de la dalle de plafond avec un mélange contenant les mêmes COV.

Les valeurs des paramètres de sorption obtenues pour les quatre expériences de variabilité spatiale sont présentées dans le Tableau IV - 6. Le coefficient de sorption k_a présente la plus grande variation pour le méthanol avec un coefficient de variation de 64 % alors que ce coefficient varie entre 11 et 39 % pour les autres composés. Le coefficient de désorption k_d présente une variabilité plus importante avec un coefficient de variation allant de 36 à 64 % pour l'ensemble des composés, et de 184 % pour le méthanol. Ainsi le méthanol et le 1,2-dichlorobenzène représente la plus grande variabilité entre les différents essais avec un coefficient de variation sur le coefficient K_e , d'environ 48 % et 46 % respectivement. Cette différence a déjà été soulignée précédemment par un bruit plus important sur le signal enregistré par le PTR-MS pour le méthanol et les composés chlorés. Cependant les composés aromatiques présentent une très bonne stabilité des paramètres déterminés avec des coefficients de variation compris entre 9 et 20 % pour le paramètre K_e , ce qui est du même ordre de grandeur que les expériences antérieurement réalisées au laboratoire (cf. Chapitre II, paragraphe 3.4.).

Tableau IV - 6 : Paramètres d'adsorption k_a , de désorption k_d et d'équilibre K_e déterminés pour les principaux COV adsorbés sur la dalle de plafond, lors de 4 expériences de répétabilité réalisées sur différents échantillons.

Paramètres		Méthanol	Benzène	Toluène	Styrène	C8 aromatiques	α -Pinène	DCB	TCB
k_a ($m \cdot h^{-1}$)	\bar{X}	7,0	3,2	2,2	2,9	1,9	1,0	2,3	2,5
	σ	4,5	1,2	0,46	0,61	0,2	0,26	0,90	0,73
k_d (h^{-1})	\bar{X}	21	19	9,0	3,1	2,8	2,8	1,2	1,3
	σ	31	12	4,2	1,4	1,1	2,0	0,45	0,68
K_e (m)	\bar{X}	0,23	0,12	0,23	1,0	0,67	0,30	2,3	2,1
	σ	0,11	0,01	0,04	0,19	0,13	0,10	1,06	0,56

\bar{X} : moyenne déterminée sur 4 mesures de variabilité spatiale

σ : écart-type déterminé sur 4 mesures de variabilité spatiale

5.1.2. Mur vert placo

Trois mesures ont été réalisées sur le mur vert placo en plaçant la cellule FLEC sur trois endroits différents du mur. Le Tableau IV - 7 regroupe les valeurs des paramètres de sorption obtenues pour les trois expériences de variabilité spatiale.

Tableau IV - 7 : Paramètres d'adsorption k_a , de désorption k_d et d'équilibre K_e déterminés pour les principaux COV adsorbés sur le mur vert, lors de 3 expériences de répétabilité réalisées sur différents échantillons.

Paramètres		Styrène	DCB	TCB
k_a ($m \cdot h^{-1}$)	\bar{X}	1,2	2,3	6,1
	σ	0,27	0,47	3,1
k_d (h^{-1})	\bar{X}	20	9,3	6,8
	σ	2,60	0,60	2,5
K_e (m)	\bar{X}	0,06	0,25	0,86
	σ	0,01	0,04	0,14

\bar{X} : moyenne déterminée sur 3 mesures de variabilité spatiale

σ : écart-type déterminé sur 3 mesures de variabilité spatiale

Le coefficient de sorption k_a présente une variation entre 20 et 53 %, le coefficient de désorption k_d varie de 7 à 37 % alors que K_e présente une variation de 9 à 16 %. Les trois composés adsorbés à la surface du mur peint en vert présentent une très bonne stabilité pour les paramètres déterminés.

5.2. Etude de la variabilité temporelle

L'étude de la variabilité temporelle a été menée par une comparaison des résultats moyens obtenus pour les deux matériaux cités ci-avant, entre les deux campagnes de mesures réalisées à huit mois d'écart. Les résultats obtenus lors de la campagne MERMAID 2 pour les essais de variabilité spatiale réalisés sur la dalle de plafond et le mur vert ont été comparés avec les résultats obtenus antérieurement durant la campagne MERMAID 1 pour laquelle des répliquas n'ont pas été réalisés. Vu les contraintes de mesure sur le terrain concernant d'une part le nombre de surfaces à mesurer durant la première campagne et d'autre part le temps passé pour la réalisation des mesures, une seule mesure a été réalisée pour chacune des deux surfaces investiguées pendant la première campagne de terrain et ce malgré 17 heures de présence par jour en moyenne sur site.

5.2.1. Dalle de plafond

Les résultats obtenus pour les paramètres de sorption k_a et k_d concernant les quatre essais de variabilité spatiale sont comparés avec ceux obtenus lors de la première campagne MERMAID pour une seule expérience dans le Tableau IV - 8.

Tableau IV - 8 : Comparaison des paramètres de sorption obtenus pour la dalle de plafond entre les deux campagnes de mesures intensives.

		Méthanol	Benzène	Toluène	Styrène	C8 aromatiques	α -Pinène	DCB	TCB
k_a (m.h ⁻¹)	M-1	6,3	4,4	1,1	1,7	1,1	0,7	2,0	2,4
	M-2	7,0 ± 4,5	3,2 ± 1,2	2,2 ± 0,46	2,9 ± 0,61	1,9 ± 0,21	1,0 ± 0,26	2,3 ± 0,90	2,5 ± 0,73
k_d (h ⁻¹)	M-1	66	81	8,2	3,2	2,8	4,3	2,4	2,3
	M-2	21 ± 31	19 ± 12	8,9 ± 4,2	3,1 ± 1,35	2,8 ± 1,07	2,8 ± 2,0	1,2 ± 0,45	1,3 ± 0,68

M-1 : 1^{ère} campagne de mesure MERMAID 1 ; M-2 : 2^{ème} campagne de mesure MERMAID 2

Les coefficients d'adsorption k_a montrent une bonne cohérence pour la majorité des composés avec une légère variation pour le toluène, les composés en C8 aromatiques et le styrène. De la même façon, le coefficient de désorption k_d montre une bonne cohérence pour ces trois derniers composés aromatiques ainsi que pour l' α -pinène. A l'inverse, le méthanol, le benzène et les composés chlorés présentent quant à eux des valeurs supérieures pour k_d durant la première campagne de mesure, comparée à la deuxième campagne. Ces différences peuvent s'expliquer pour plusieurs raisons. Ayant une faible capacité d'interaction aux surfaces, le benzène présente une grande incertitude sur

la détermination du coefficient de désorption k_d comme il a été déjà mis en évidence durant les essais de laboratoire précédemment réalisés (cf. Chapitre II, paragraphe 3.4.). Le méthanol présente également un comportement similaire. Quant aux composés chlorés, le 1,2-dichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène, leurs signaux mesurés par le PTR-MS présentent une grande variabilité, responsable probablement de cette différence observée pour le coefficient k_d .

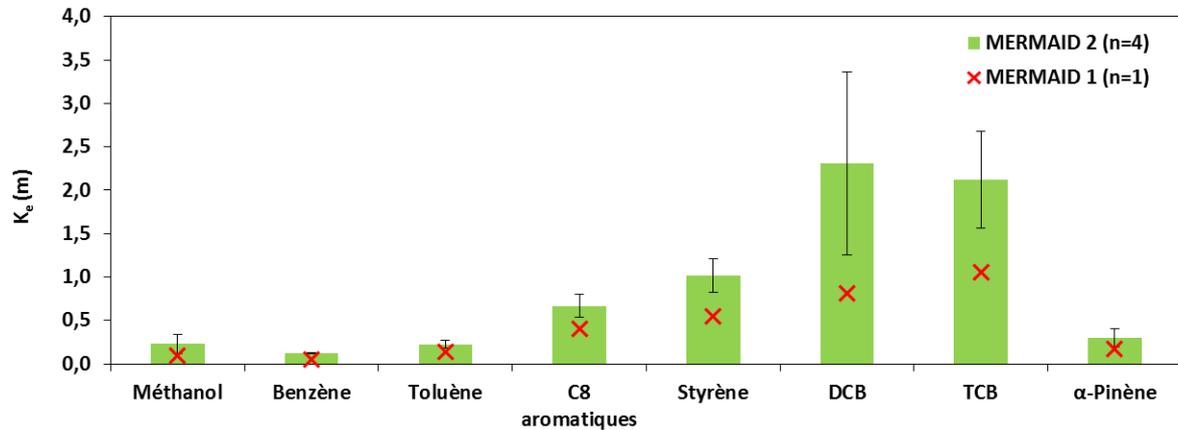


Figure IV - 17 : Comparaison du coefficient de sorption K_e des composés adsorbés à la surface de la dalle de plafond, obtenus lors de la campagne MERMAID 2 pour les quatre expériences de répétabilité avec le résultat précédemment obtenu durant la campagne MERMAID 1. La barre d'erreur représente l'écart-type (1σ) obtenu à partir des résultats de la seconde campagne.

La Figure IV - 17 représente une comparaison du coefficient de sorption à l'équilibre K_e entre les deux périodes de mesures. Les histogrammes tracés en vert représentent la valeur moyenne obtenue pour les quatre expériences de variabilité spatiale avec l'écart-type (1σ) présenté sous la forme d'une barre d'erreur. La croix rouge représente la valeur correspondante à la mesure réalisée lors de la campagne MERMAID 1 et pour laquelle la valeur d'incertitude n'a pas été déterminée. Cependant on observe une cohérence entre les deux périodes de mesures même si une différence importante est visible pour le styrène et les composés chlorés.

5.2.2. Mur vert placo

Les paramètres d'adsorption k_a et de désorption k_d obtenus pour les trois expériences de variabilité spatiale réalisées avec le mur vert placo sont présentés dans le Tableau IV - 9 en comparaison avec le résultat obtenu lors de la première campagne de mesure.

Tableau IV - 9 : Comparaison des paramètres de sorption obtenus pour le mur vert placo entre les deux campagnes de mesures intensives.

		Styrène	DCB	TCB
k_a ($m \cdot h^{-1}$)	M-1	0,54	2,0	3,9
	M-2	$1,2 \pm 0,27$	$2,4 \pm 0,47$	$6,1 \pm 3,2$
k_d (h^{-1})	M-1	9,6	10	5,7
	M-2	$20 \pm 2,6$	$9,3 \pm 0,60$	$6,8 \pm 2,5$

M-1 : 1^{ère} campagne de mesure MERMAID 1 ; M-2 : 2^{ème} campagne de mesure MERMAID 2

La comparaison des coefficients k_a et k_d montre une assez bonne cohérence dans l'ensemble entre les deux périodes de mesure avec une variabilité plus importante observée pour le styrène lors de la campagne MERMAID 1. La Figure IV - 18 représentant le paramètre K_e montre la bonne homogénéité entre les deux périodes de mesure pour le styrène et les composés chlorés également.

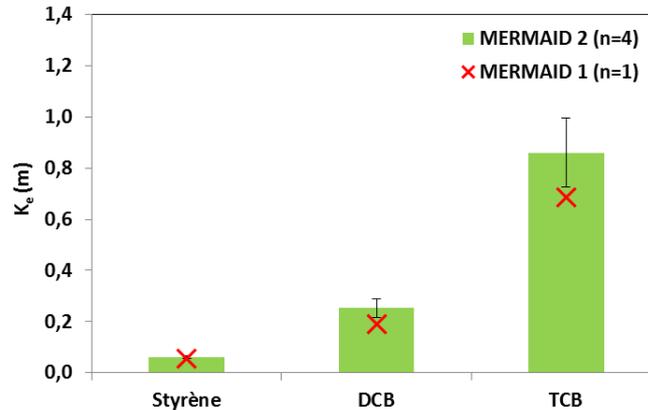


Figure IV - 18 : Comparaison du coefficient de sorption K_e des composés adsorbés à la surface du mur vert placo, obtenus lors de la campagne MERMAID 2 pour les trois expériences de répétabilité avec le résultat précédemment obtenu durant la campagne MERMAID 1. La barre d'erreur représente l'écart-type (1σ) obtenu à partir des résultats de la seconde campagne.

5.3. Bilan de l'étude de la variabilité spatio-temporelle

L'étude de la variabilité spatio-temporelle de la mesure des paramètres de sorption a été réalisée pour les deux surfaces présentant le plus d'interactions avec le mélange de COV testé, la dalle de plafond et le mur vert placo. Pour ces surfaces possédant une grande superficie dans la pièce étudiée, une hétérogénéité spatiale a été observée notamment pour le paramètre de désorption k_d . Cependant, le paramètre K_e représente une moindre variabilité par rapport aux paramètres k_a et k_d . Le paramètre K_e est le rapport de k_a sur k_d , ce qui permet dans certains cas une compensation des écarts observés sur k_a et k_d . Une variabilité du paramètre K_e ne dépassant pas 20 % pour l'ensemble des COV est soulignée à l'exception des composés chlorés pour lesquelles la variabilité spatiale des mesures réalisées s'élève à 46 %. Au regard de la grande variabilité observée pour les composés chlorés en surface de la dalle de plafond (26 - 46 %) par rapport à une moindre variabilité pour le mur vert placo (14 - 16%), l'hypothèse de la variabilité du signal enregistré suite à une baisse de la sensibilité du PTR-MS ne semble pas être la seule explication. Cette hétérogénéité pourrait être due à un vieillissement différent des surfaces en fonction de leurs localisations dans la salle et leurs expositions aux rayonnements solaires. L'étude de l'impact du vieillissement est une optique de travail intéressante mais qui présente une difficulté en termes de la réalisation des mesures à long terme. En outre, la dalle de plafond est une surface très poreuse par rapport au mur placo peint en vert. Cette porosité permet de combiner probablement un phénomène de sorption en surface associée à une potentielle diffusion à l'intérieur du matériau. Notre méthodologie ne permettant pas

la détermination du coefficient de diffusion dans des matériaux très poreux, il serait très intéressant de réaliser d'autres essais afin de déterminer le taux de perméabilité ou d'utiliser un modèle mathématique prenant en compte le paramètre de diffusion (cf. Chapitre I, paragraphe 4.2.3.). Quant à la variabilité temporelle évaluée à huit mois d'écart, les paramètres de sorption mesurés montrent également une relative homogénéité. Cependant des écarts sont observés notamment pour les composés chlorés en combinaison avec la dalle de plafond. Des expérimentations supplémentaires en laboratoire seront particulièrement intéressantes afin d'étudier les phénomènes de sorption entre des matériaux lisses, moyennement poreux et très poreux.

Néanmoins, le modèle INCA-Indoor (Mendez *et al.*, 2014 (b); Mendez *et al.*, 2014 (a)) développé dans le cadre du projet MERMAID prend en compte uniquement les paramètres d'interactions k_a et k_d . Malgré la variabilité observée pour certains composés, les valeurs moyennes déterminées pour les surfaces lors de la deuxième campagne de mesures permettent d'avoir des valeurs représentatives des phénomènes d'interactions aux surfaces afin de mieux prédire les concentrations de ces composés en air intérieur. Des tests de sensibilité seront réalisés avec le modèle INCA-Indoor (Guo, Thèse en cours) afin de déterminer l'influence de la variabilité des paramètres de sorption sur la prédiction des concentrations.

5.4. Comparaison avec les travaux de référence

La mesure des paramètres de sorption des COV à la surface des matériaux de construction présents dans une salle de classe d'un bâtiment performant en énergie, a été réalisée pour la première fois au moyen d'un couplage de la FLEC au PTR-MS. La variabilité spatio-temporelle des paramètres de sorption a été également étudiée sur deux campagnes de mesures. Nos travaux peuvent être comparés avec les travaux antérieurs qui se sont focalisés sur la mesure de ces paramètres à l'échelle du laboratoire au moyen de méthodes basées sur l'utilisation des chambres d'essai d'émission de plusieurs litres de volume. Les paramètres obtenus dans ce travail pour des matériaux échantillonnés directement sur le terrain sont comparés avec les données, peu nombreuses, de la littérature et portant sur des matériaux de construction testés en laboratoire (Tableau IV - 10). Une différence est d'ores et déjà notée entre les travaux de la littérature pour le même COV et le même type de matériaux. Ce désaccord peut être dû aux matériaux testés pouvant avoir des caractéristiques très différentes en fonction de leurs compositions, leur vieillissement et leurs propriétés de surface notamment la porosité. En effet, les travaux de Tiffonnet (2000) ont mis en évidence une différence de porosité entre 0 et 50 % pour les matériaux de même type pouvant être utilisés en intérieur comme les plaques de plâtre et le béton. Cependant, dans notre étude, les fiches descriptives des matériaux et de la peinture utilisés lors de la construction du collège ne présentent pas les caractéristiques physico-chimiques complètes des matériaux (porosité des

plaques de plâtre placo, type de peinture appliquée...etc) mais uniquement leurs marques commerciales.

Tableau IV - 10 : Comparaison d'une partie des résultats obtenus dans cette étude pour les paramètres de sorption avec les données existantes de la littérature.

COV	Matériau	k_a (m.h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	K_e (m)	Référence
C8 aromatiques	Mur vert placo	0,19	5,3	0,04	Cette étude – M-1
	Ethylbenzène	Plaque de plâtre peinte	0,07	0,27	0,26
			0,14	0,15	0,90
C8 aromatiques	Dalle de plafond	1,1	2,8	0,41	Cette étude – M-1
		1,9 ± 0,2	2,8 ± 1,1	0,67 ± 0,13	Cette étude – M-2
Ethylbenzène		0,24	0,59	0,41	(Tichenor <i>et al.</i> , 1991)
		1,1	3,7	0,31	(An <i>et al.</i> , 1999)
DCB	Mur vert placo	1,1	4,1	0,27	Cette étude – M-1
		2,4 ± 0,47	9,3 ± 0,60	0,25 ± 0,04	Cette étude – M-2
	Plaque de plâtre peinte	0,26	0,25	1,0	(Won <i>et al.</i> , 2001)
	Dalle de plafond	7,5	7,2	1,0	Cette étude – M-1
		2,3 ± 0,90	1,2 ± 0,45	2,3 ± 1,1	Cette étude – M-2
		1,4	0,92	1,5	(An <i>et al.</i> , 1999)
Mur blanc béton	2,0	51	0,04	Cette étude	
	Mur peint	0,32	0,28	1,1	(An <i>et al.</i> , 1999)
TCB	Mur vert placo	3,1	3,5	0,90	Cette étude – M-1
		6,1 ± 3,2	6,8 ± 2,5	0,86 ± 0,14	Cette étude – M-2
	Plaque de plâtre peinte	0,50	0,29	1,7	(Won <i>et al.</i> , 2001)

M_1 : 1^{ère} campagne de mesure MERMAID 1 ; M_2 : 2^{ème} campagne de mesure MERMAID 2

Vu les différences observées entre le mur placo vert et le mur placo blanc, l'application d'une couche de peinture pourrait significativement changer la porosité de la surface du matériau et ainsi le comportement de sorption des COV en surface. Malgré les différences entre les matériaux de cette étude et ceux de la littérature, la comparaison portant sur le mur vert placo montre que les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que ceux reportés dans la littérature pour trois COV différents. Une cohérence est observée pour les paramètres de sorption des C8 aromatiques à la surface de la dalle de plafond en comparaison avec l'éthylbenzène utilisé dans la littérature contrairement aux autres surfaces vis-à-vis des COV reportés.

6. Etude des phénomènes de compétition d'adsorption

Suite à l'investigation des propriétés de surfaces des matériaux de construction présents dans la salle de mesure choisie et l'étude de la variabilité spatio-temporelle des mesures réalisées, il était intéressant de se focaliser sur la recherche des phénomènes de compétitions d'adsorption entre les différents COV présents dans le mélange gazeux.

Notre choix s'est porté sur l'étude des phénomènes de compétitions entre les COV du mélange vis-à-vis des composés chlorés qui présentent les propriétés d'adsorption les plus marquées sur l'ensemble des surfaces. La dalle de plafond a été choisie pour réaliser cette étude puisqu'elle

présente le plus d'interactions avec les COV du mélange considéré lors des deux campagnes de mesures. Les résultats des mesures de répétabilité concernant les propriétés de sorption du mélange initial contenant 15 COV dont deux composés chlorés, ont été comparés avec ceux des mélanges suivants :

- Mélange « **Sans Chlorés** » correspondant au mélange initial sans les deux composés chlorés ;
- Mélange « **13 COV + TCB** » correspondant au mélange initial mais avec un seul composé chloré qui est le 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) et ;
- Mélange « **13COV + TCB + DCB + CB** » correspondant au mélange initial avec trois composés chlorés qui sont le 1,2,4-trichlorobenzène (TCB), le 1,2-dichlorobenzène (DCB) et le chlorobenzène (CB).

Le premier mélange, permettant d'étudier le comportement de sorption des différents COV en présence et en absence des chlorés, montre que les valeurs de k_a , k_d et K_e obtenus pour les composés aromatiques sont sensiblement identiques (Figure IV - 19). Néanmoins, la différence est un peu plus importante pour les paramètres k_a relatifs aux composés C8 aromatiques et au styrène. Malgré cela, il existe un bon accord pour le paramètre K_e .

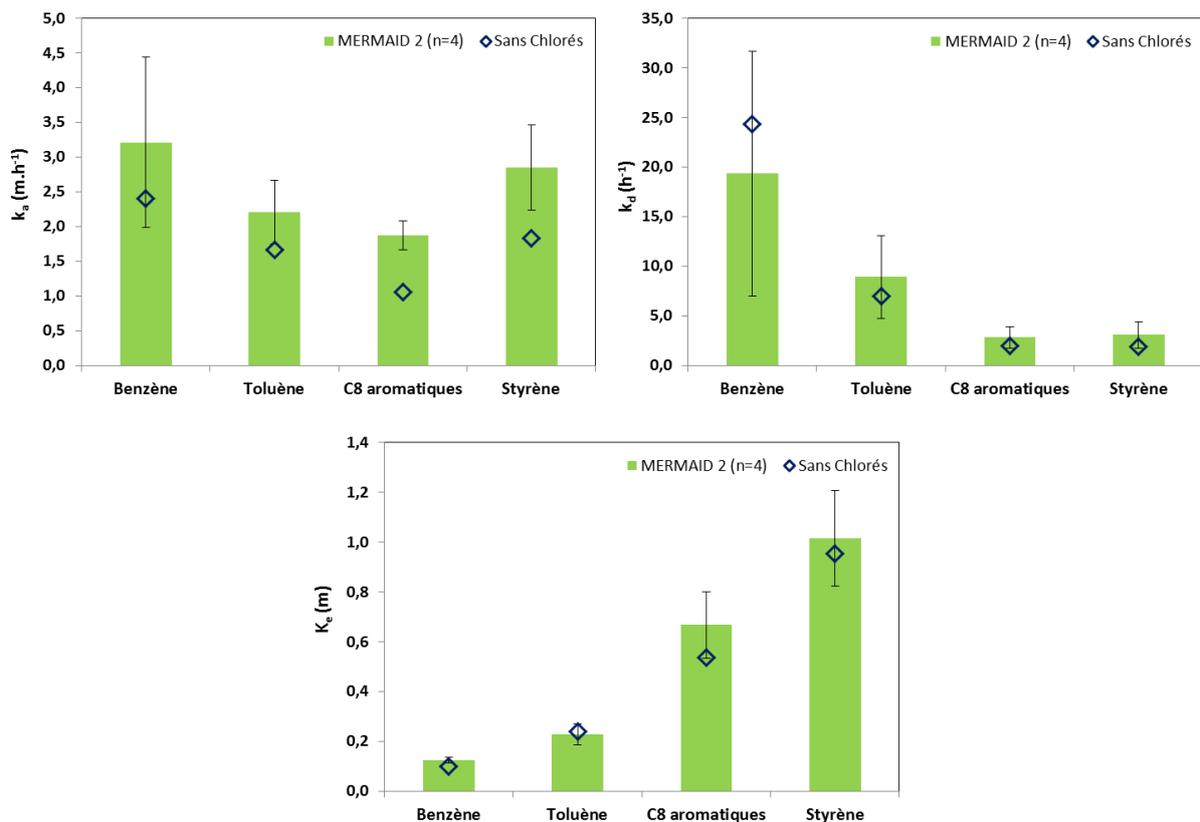


Figure IV - 19 : Comparaison des propriétés de sorption des composés aromatiques à la surface d'une dalle de plafond entre les essais de variabilité spatiale réalisés avec le mélange de 15 COV et un essai réalisé avec le mélange sans composés chlorés. Les barres d'erreurs représentent $\pm 1\sigma$ associé aux mesures de la variabilité spatiale réalisées durant la deuxième campagne (n=4) et représentées par les histogrammes en vert.

Pour les deux autres mélanges réalisés avec un seul composé chloré ou trois composés chlorés, il s'agit de comparer le comportement des composés aromatiques et du 1,2,4-trichlorobenzène présent soit seul, soit avec deux autres composés de la même famille. La Figure IV - 20 présente les paramètres de sorption des composés aromatiques et du 1,2,4-trichlorobenzène obtenus pour les essais de la variabilité spatiale avec le mélange de référence en comparaison avec les deux autres mélanges. On s'aperçoit que les valeurs obtenues pour les deux mélanges de COV sont compris dans la gamme de variation des mesures de la variabilité spatiale, à l'exception du benzène. Une différence est observée pour le coefficient K_e (k_a/k_d) mesuré pour le 1,2,4-trichlorobenzène, ce qui peut s'expliquer par ses valeurs très faibles de k_d sur lequel une petite erreur impactera fortement sur le ratio (k_a/k_d).

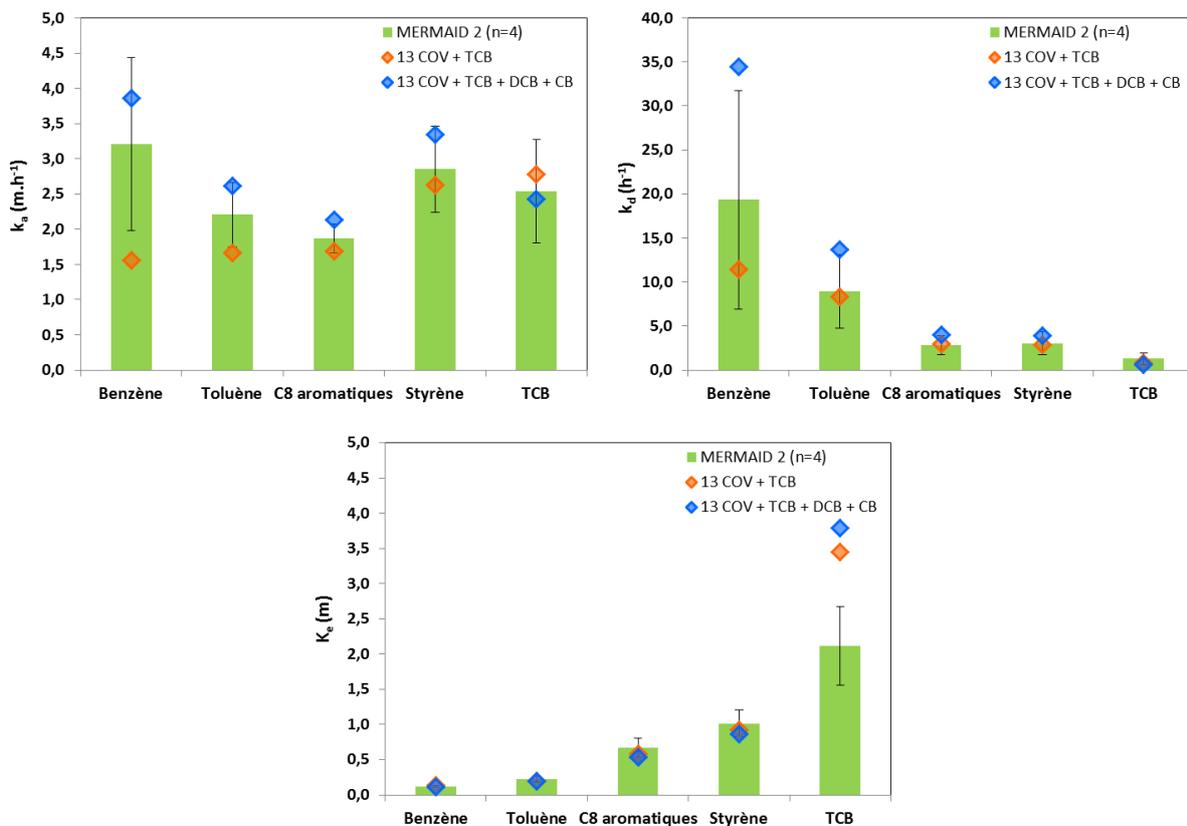


Figure IV - 20 : Comparaison des propriétés de sorption des composés aromatiques à la surface d'une dalle de plafond entre les essais de variabilité spatiale réalisés avec le mélange de 15 COV et deux essais réalisés avec deux mélanges différents avec des composés chlorés. Les barres d'erreurs représentent $\pm 1\sigma$ associé aux mesures de la variabilité spatiale réalisées durant la deuxième campagne (n=4) et représentées par les histogrammes en vert.

A l'issue de cette étude des phénomènes de compétition de sorption entre les COV du mélange vis-à-vis des composés chlorés présentant le plus de sorption sur l'ensemble des surfaces, on observe une absence d'influence significative de la composition du mélange sur la détermination des paramètres de sorption au regard de la variabilité spatiale. Ceci met en évidence que l'utilisation d'un mélange complexe contenant 15 COV de différentes familles chimiques, peut permettre une

quantification convenable des propriétés de sorption de chaque COV indépendamment de la composition du mélange.

7. Etude de l'applicabilité de l'isotherme de Langmuir

La mesure des paramètres de sorption des COV utilisés dans cette étude, a été réalisée en utilisant un mélange étalon généré par un canister non certifié.

Néanmoins, il est important de vérifier l'applicabilité de l'isotherme de Langmuir pour les concentrations utilisées dans ce travail. En effet, le modèle de Tichenor utilisé pour extraire les paramètres de sorption, est basé sur la théorie de Langmuir. Dans le domaine linéaire de l'isotherme de Langmuir, la masse adsorbée ou désorbée à l'équilibre C_{se} est reliée à la concentration en phase gazeuse C_{ge} par la constante K_e qui est le rapport de k_a sur k_d selon l'équation suivante.

$$C_{se} = C_{ge} \frac{k_a}{k_d} = C_{ge} K_e \quad \text{Équation IV - 1}$$

Afin de vérifier la validité de l'isotherme de Langmuir sur les expériences réalisées, les masses de COV désorbées de la surface de la dalle de plafond à l'équilibre (C_{se}), sont tracées en fonction des concentrations des COV en phase gazeuse à l'équilibre également (C_{ge}) pour les espèces qui présentent des interactions à cette surface, à savoir le benzène, le toluène, les C8 aromatiques, le styrène, le 1,2-dichlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène. La Figure IV - 21 met en évidence une corrélation linéaire entre la concentration surfacique des COV et leurs concentrations en phase gazeuse à l'équilibre, avec des coefficients de corrélation variant entre 0,75 et 0,97. Cette linéarité confirme que la surface du matériau n'est pas saturée et donc l'applicabilité de l'isotherme de Langmuir pour la gamme des concentrations utilisées. Selon l'équation IV - 1, la pente de la droite déterminée graphiquement est égale à la constante K_e .

Tableau IV - 11 : Valeurs moyennes des constantes d'équilibre K_e déterminées expérimentalement sur la dalle de plafond par le rapport entre k_a et k_d ou le rapport de M_e sur C_e .

K_e (m)	n	Benzène	Toluène	C8 aromatiques	Styrène	n	DCB	n	TCB
k_a/k_d	4	0,11 ± 0,03	0,21 ± 0,04	0,58 ± 0,12	0,91 ± 0,19	4	2,1 ± 1,08	4	3,1 ± 2,0
C_{se}/C_{ge}	7	0,19 ± 0,04	0,38 ± 0,11	0,72 ± 0,07	1,1 ± 0,11	5	3,8 ± 0,93	3	6,7 ± 0,68

n = le nombre de points ou d'expériences utilisés pour extraire la valeur donnée de K_e

La valeur de cette pente obtenue graphiquement, est comparée avec la valeur de la constante d'équilibre K_e calculée par le rapport établi entre k_a et k_d qui ont été déjà déterminés par un ajustement du modèle de Tichenor sur les données expérimentales pour les quatre expériences réalisées sur le terrain afin de renseigner la variabilité spatiale (Tableau IV - 11).

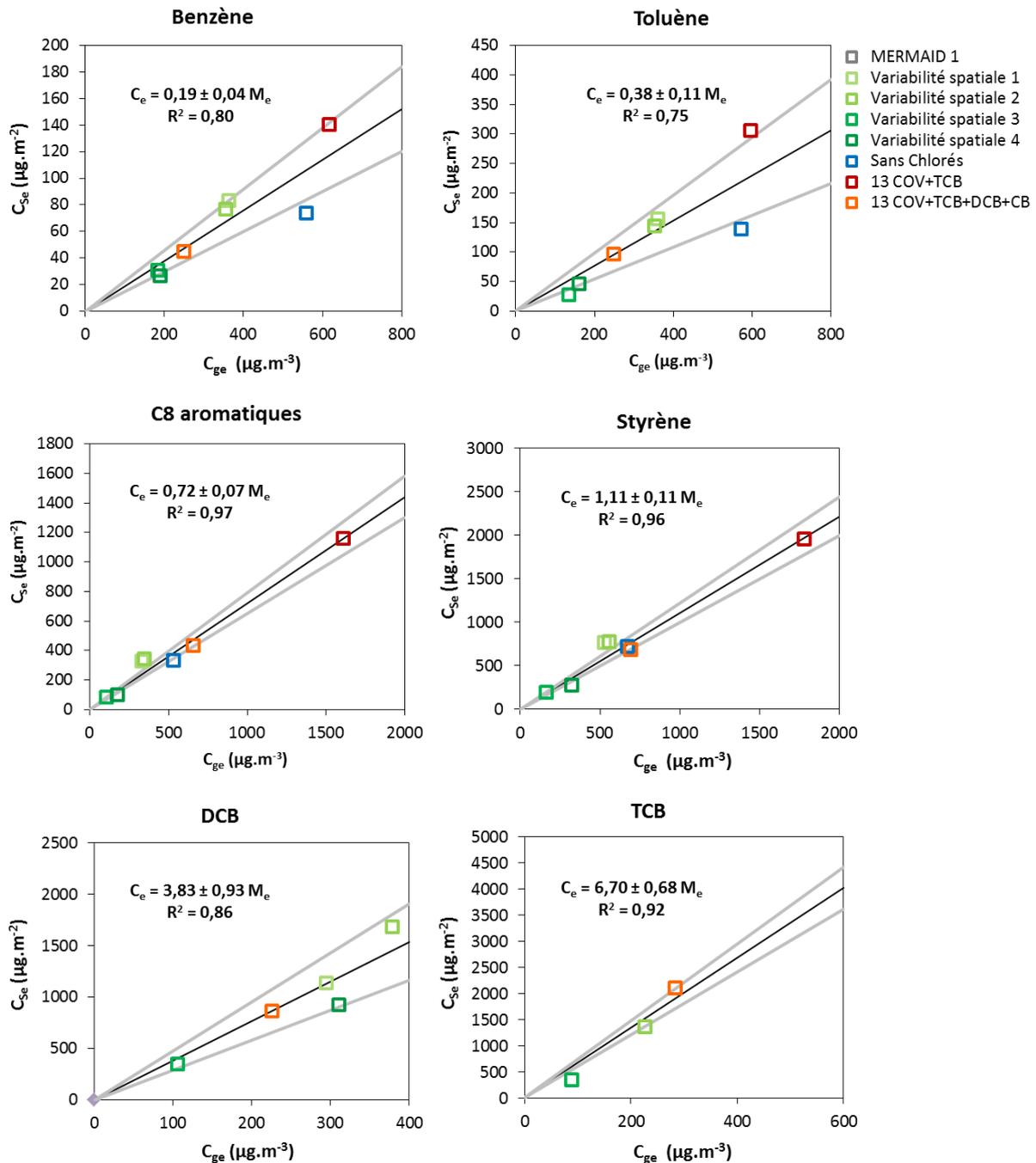


Figure IV - 21 : Corrélation entre la masse des principaux COV désorbés de la surface de la dalle de plafond à l'équilibre (C_{se}), et la concentration de COV à l'équilibre en phase gazeuse (C_{ge}). La droite en noir représente la régression linéaire entre les différents points et les deux droites en gris représentent $\pm 1\sigma$ sur la détermination de la régression linéaire.

Cette comparaison montre un assez bon accord entre les valeurs déterminées par les deux approches, avec néanmoins une dispersion plus importante pour le 1,2,4-trichlorobenzène. Concernant les deux composés chlorés, il n'a pas été possible de déterminer la masse des COV désorbée pour toutes les expériences à cause de la variabilité importante sur le signal mesuré pour certains essais et qui induit une grande incertitude sur la détermination de la masse désorbée. Ces résultats montrent l'applicabilité de l'isotherme de Langmuir pour les concentrations utilisées qui

sont de l'ordre de plusieurs dizaines-centaines de ppb et de fait valident l'approche utilisée pour la mesure des paramètres de sorption.

8. Conclusion

Ce chapitre a eu comme objectif de déployer sur le terrain le dispositif FLEC-PTRMS, afin de mesurer les propriétés de sorption des COV aux surfaces présentes dans un environnement réel. Une caractérisation des surfaces principales d'une salle de classe dans un bâtiment performant en énergie a été réalisée. Les propriétés de sorption d'une quinzaine de COV sur dix surfaces différentes ont été déterminées pour la première fois directement en environnement réel. Une estimation de l'ordre de grandeur des taux d'émission de ces surfaces a été également réalisée sur une courte période de mesure. Ainsi, ces mesures ont permis d'établir une cartographie des surfaces présentes dans la salle en fonction de leurs propriétés d'émissions et de sorption vis-à-vis des COV. La dynamique d'interactions entre les émissions des matériaux et les interactions à leurs surfaces montre l'intérêt de l'utilisation de ces données dans les modèles prédictifs de la qualité de l'air intérieur.

Des analyses supplémentaires ont permis de renseigner la variabilité spatio-temporelle des paramètres de sorption sur les deux surfaces présentant le plus d'interactions avec les COV testés. Pour ces surfaces ayant une grande superficie, une bonne cohérence des mesures a été observée pour certains COV mais aussi l'existence d'une certaine variabilité spatiale, notamment pour la dalle de plafond et les composés chlorés. Des expérimentations supplémentaires à mener au laboratoire seront particulièrement intéressantes afin de mieux comprendre les sources de cette hétérogénéité, notamment l'effet de la porosité d'un matériau sur les phénomènes de sorption.

A l'issue de l'étude de la variabilité spatio-temporelle, l'étude des phénomènes de compétitions entre les COV du mélange vis-à-vis des composés chlorés qui s'adsorbent sur l'ensemble des surfaces, montre que la composition des mélanges étudiés ne semble pas présenter une influence significative sur la détermination des constantes de sorption des COV. Des expériences supplémentaires avec des mélanges contenant d'autres COV et d'autres matériaux, sont sans doute nécessaires pour confirmer les résultats présentés dans cette étude. L'applicabilité de l'isotherme de Langmuir a été également vérifiée pour les concentrations utilisées qui sont de l'ordre de plusieurs dizaines de ppb. Il en résulte une bonne cohérence entre les valeurs du coefficient d'équilibre K_e déterminées par deux méthodes différentes.

A l'issu de ces deux campagnes de mesures, les données des paramètres de sorption ainsi que les taux d'émission déterminées sur une plus longue durée de mesures par des analyses en TD-GC-FID et sur des cartouches DNPH, serviront pour alimenter le modèle prédictif développé dans le cadre du projet MERMAID. Ce modèle dénommé INCA-Indoor (Mendez *et al.*, 2014 (b); Mendez *et al.*, 2014 (a)) permettra de prédire les variations de concentrations en air intérieur en fonction des

différents processus physico-chimiques présents tels que la ventilation, les émissions, les processus d'interactions aux surfaces et la réactivité chimique. Par ailleurs, les tests de sensibilité réalisés par ce modèle permettront de déterminer dans quelle mesure les concentrations prédites sont influencées par la variabilité spatiale et temporelle observée pour les paramètres de sorption utilisés en données d'entrée.

Chapitre V
Entre les réalisations et les limitations :
Conclusions et Perspectives

A l'issue du développement, de la validation et de la mise en œuvre sur le terrain de la méthodologie FLEC-PTRMS développée pour mesurer in-situ les paramètres de sorption des COV aux surfaces des matériaux de construction, ce dernier chapitre propose un bilan des réalisations et des limitations de ce travail de thèse ainsi que les perspectives envisageables pour sa poursuite.

Dans un premier temps, il résume les principales réalisations de notre étude à travers l'ensemble des travaux menés à l'échelle du laboratoire et à l'échelle du terrain. Dans un deuxième temps, ce chapitre expose les limitations de la méthodologie développée et notamment la faisabilité des mesures réalisées pour le formaldéhyde, composé hautement prioritaire dans les environnements intérieurs. Ensuite, une troisième partie vient préciser les conditions d'utilisations des paramètres de sorption déterminés dans les modèles de prédictions de la qualité de l'air intérieur (QAI) et notamment rappelle les conditions appliquées pour la réalisation de nos mesures et le modèle mathématique choisi pour analyser les profils expérimentaux. Enfin, l'impact des processus de sorption sur l'évolution des concentrations en COV dans l'air intérieur sera illustré à travers un exemple de modélisation réalisée par le modèle INCA-Indoor et ce manuscrit se conclura en exposant les perspectives envisagées pour élargir l'application de la méthodologie développée à d'autres espèces et d'autres matériaux.

1. Bilan des réalisations

Ce travail de thèse a permis le développement d'une nouvelle méthode de mesures in-situ des paramètres de sorption par le couplage de la cellule d'essai d'émissions FLEC à un spectromètre de masse à transfert de proton PTR-MS.

Les expériences réalisées à l'échelle du laboratoire, dans le cadre du développement de cette méthodologie, ont permis la mise en place d'un dispositif transportable sur le terrain pour la réalisation des mesures sur une échelle de temps réduite, de l'ordre de quelques heures (2 -12 heures) selon le type du matériau et du COV testés. Cette méthode montre tout son intérêt par rapport à la chambre d'essai d'émission utilisable uniquement à l'échelle de laboratoire pour réaliser des mesures sur une plus longue durée (plusieurs jours). Le travail a été réalisé sous des conditions proches de celles des bâtiments performants en énergie (température et humidité relative) et avec des concentrations de l'ordre d'une dizaine de ppb, plus faibles que ceux des travaux de référence, de l'ordre de plusieurs ppm. La mesure des paramètres de sorption par la méthodologie FLEC-PTRMS, a été démontrée répétable avec une variabilité inférieure à 13 %, à l'exception du benzène présentant un coefficient de variation pouvant atteindre 36 %, à cause de sa faible sorption sur les surfaces dont la détermination est associée à une plus grande incertitude. Les expériences réalisées avec des débits d'air différents alimentant la cellule FLEC (300 - 500 mL.min⁻¹) et avec des concentrations différentes de COV présents dans le flux gazeux (33 - 300 ppb), ont montré également

une bonne répétabilité dans la détermination des paramètres de sorption avec une variabilité inférieure à 12 %. Le taux d'humidité relative entre 30 et 70 % ne montre pas d'influence significative sur la détermination des paramètres de sorption dans les conditions de cette étude et pour les composés étudiés (BTEX uniquement). L'applicabilité du modèle de Tichenor, reposant sur la théorie de Langmuir, a été également validée pour les concentrations du travail, pour lesquelles on est bien dans le domaine linéaire de l'isotherme de Langmuir correspondant à une adsorption en monocouche sans saturation de la surface du matériau. En outre, les limites d'applicabilité de la méthodologie développée et l'ordre de grandeur des résolutions temporelles conseillées pour la mesure des plus faibles coefficients de sorption ont été également renseignés et sont de l'ordre de ($k_a = 0,01 \text{ m.h}^{-1}$; $k_d = 0,01 \text{ h}^{-1}$), ($k_a = 0,07 \text{ m.h}^{-1}$; $k_d = 0,07 \text{ h}^{-1}$) et ($k_a = 0,09 \text{ m.h}^{-1}$; $k_d = 0,09 \text{ h}^{-1}$) pour 2, 10 et 20 secondes de résolution temporelle respectivement.

Le couplage FLEC-PTRMS présente de nombreux avantages par rapport à la méthode de référence basée sur l'utilisation des chambres d'essai d'émission de plusieurs litres de volume. Outre la rapidité de la réalisation des mesures, cette méthode non destructive permet la réalisation des mesures sur des matériaux présents en environnements réels tout en considérant les conditions de leurs mises en œuvre (utilisation de colle, de peinture, enduits...), et les effets de vieillissement qu'ils ont subi sous l'effet des facteurs environnementaux divers (exposition au soleil, humidité...). Par ailleurs, les expériences menées en chambre CLIMPAQ couplée à un analyseur GC-FID, en conditions comparables aux essais réalisés en FLEC (échantillon, gamme de concentration, température et humidité relative), montrent que les coefficients de sorption à l'équilibre K_e sont cohérents entre les deux méthodes. Cependant, l'analyse des données FLEC se montre plus sensible à la variation des paramètres de sorption par rapport à la méthode de la chambre d'essai d'émission, et par conséquent la détermination des paramètres de sorption en utilisant la cellule FLEC semble être plus robuste que la méthode de la chambre d'essai d'émission. A notre connaissance, la mise en évidence de ces différences par une étude de la robustesse de la procédure d'ajustement des modèles mathématiques aux données expérimentales, n'a jamais été démontrée auparavant dans la littérature.

A l'issue du développement et de la validation de la nouvelle méthodologie, les propriétés de sorption d'une quinzaine de COV ont été déterminées pour la première fois, directement en environnement réel sur dix surfaces différentes, lors de deux campagnes de mesures intensives réalisées dans le cadre du projet MERMAID, dans un collège performant en énergie. Une estimation de l'ordre de grandeur des taux d'émission de ces dix surfaces, a été également réalisée sur une courte période de mesure, au moyen du dispositif FLEC-PTRMS. Ainsi, ces mesures ont permis d'établir une cartographie des surfaces présentes dans la salle de mesure choisie, en fonction de leurs propriétés d'émissions et de sorption vis-à-vis des COV testés. Des analyses complémentaires

ont permis de renseigner la variabilité spatio-temporelle des paramètres de sorption, sur deux surfaces ayant une grande superficie et présentant le plus d'interactions à leurs surfaces avec les COV testés. Une bonne cohérence des mesures pour certains COV a été observée, avec un coefficient de variation de 9 à 20 % sur la détermination du paramètre K_e . Néanmoins, une relative variabilité spatiale a été identifiée notamment pour la dalle de plafond en combinaison avec les composés chlorés, avec un coefficient de variation sur le coefficient K_e , d'environ 48 %. A l'issue de l'étude de la variabilité spatio-temporelle, l'étude des phénomènes de compétition entre les COV du mélange, vis-à-vis des composés chlorés qui s'adsorbent sur l'ensemble des surfaces, montre que la composition des mélanges étudiés ne semble pas présenter une influence significative sur la détermination des coefficients de sorption des COV. Des expériences supplémentaires avec des mélanges contenant d'autres COV et avec d'autres matériaux, sont sans doute nécessaires pour confirmer les résultats présentés dans cette étude. L'applicabilité de l'isotherme de Langmuir a été également vérifiée, pour les concentrations utilisées pour la réalisation des mesures de terrain, et qui sont de l'ordre de plusieurs dizaines de ppb.

2. Limitations et polluants clés à renseigner

La méthodologie développée dans ce travail présente de nombreux avantages, mais néanmoins certaines limitations.

En effet, la FLEC présente l'avantage d'être utilisable directement sur des surfaces intérieures parfaitement planes et homogènes. Cependant, les surfaces poreuses ou rugueuses ne peuvent pas être directement testées et doivent être introduites dans une unité secondaire (éprouvette cylindrique) en acier inoxydable, sur laquelle la FLEC est apposée pour assurer l'étanchéité. Dans ce cas, la présente méthode est destructive (comme la chambre d'essai d'émission) mais pourra toujours présenter l'avantage de réduire le temps de mesure par rapport à la méthode de la chambre d'essai d'émission. Cependant, la diffusion pourrait être significative dans le cas des matériaux poreux, et doit être prise en compte par l'utilisation d'un modèle mathématique, considérant ce processus pour analyser les profils expérimentaux.

Par ailleurs, la mesure des paramètres de sorption nécessite l'utilisation d'un outil analytique rapide, tel que le PTR-MS utilisé dans cette étude. Cependant, si cet outil analytique permet la mesure d'une large gamme de COV présents dans les environnements intérieurs, certaines espèces tel que le formaldéhyde, sont difficilement mesurables. En effet, l'affinité protonique du formaldéhyde est légèrement supérieure à celle de l'eau ($718 \text{ kJ.mol.L}^{-1}$), et par conséquent la quantification de ce composé est fortement influencée par la variation d'humidité relative (De Gouw *et al.*, 2007). Vu son impact sur la santé humaine et son caractère omniprésent dans les ambiances intérieures, le formaldéhyde a été classé comme un composé hautement prioritaire selon

l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (cf. Chapitre I, paragraphe 1.2.). Ainsi, l'évaluation des processus de ses interactions avec les matériaux de construction, a fait l'objet d'une série d'expérimentations dans le cadre de ce travail de thèse. Un analyseur rapide de la concentration du formaldéhyde était indispensable, pour suivre les variations de concentrations en sortie de la FLEC, lors des expériences de sorption.

La cellule FLEC a été couplée, dans un premier temps, à un prototype breveté pour l'analyse du formaldéhyde avec une résolution temporelle de 6 min (Allouch *et al.*, 2013), développé par l'ICPEES (Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé - Strasbourg). Un générateur de formaldéhyde à perméamètre (OWLSTONE, OVG-4), a été utilisé comme source de génération du gaz étalon pour la réalisation de la phase d'adsorption.

Une première série d'expériences, a été réalisée sur une plaque de verre considérée comme la référence (No Sink), afin de caractériser la sorption aux parois du dispositif, avec un débit d'air de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et sous des conditions de température de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et d'humidité relative de $50 \pm 5 \%$. Ces essais ont montré une perte moyenne de 47 %, entre la concentration de formaldéhyde en phase gazeuse injectée dans la cellule FLEC et la concentration mesurée en sortie de cette cellule à la fin de l'étape d'adsorption. Cette perte pourrait être due à un dépôt du formaldéhyde sur les parois du dispositif expérimental. Néanmoins, les travaux de Plaisance *et al.* (2013) ont souligné que, les processus d'interaction du formaldéhyde avec l'eau présente dans les environnements intérieurs, est l'une des voies d'élimination du formaldéhyde gazeux. Ayant une grande affinité avec l'eau (Seyfioglu *et al.*, 2006) et une constante de Henry élevée (Allou *et al.*, 2011), le formaldéhyde gazeux passe facilement en phase aqueuse où il peut se transformer en méthanediol $\text{CH}_2(\text{OH})_2$. Afin de vérifier si la perte observée est due à une adsorption sur les parois de la FLEC ou au passage du formaldéhyde en phase aqueuse, le formaldéhyde a été injecté dans la FLEC à $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une humidité relative inférieure à 5 %. Dans ce cas, la perte moyenne observée est inférieure à 7 %. Ce résultat met en évidence que la perte observée est principalement liée à l'interaction du formaldéhyde gazeux avec l'eau.

Malgré la perte du formaldéhyde en phase gazeuse humide, et afin de tester les interactions entre le formaldéhyde et un matériau de construction, une seconde série d'expériences a été menée en réalisant deux expériences de sorption sur une plaque de plâtre peinte sous température $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et d'humidité relative $50 \pm 5 \%$. La Figure V - 1 montre la décroissance des concentrations observées durant la phase de désorption.

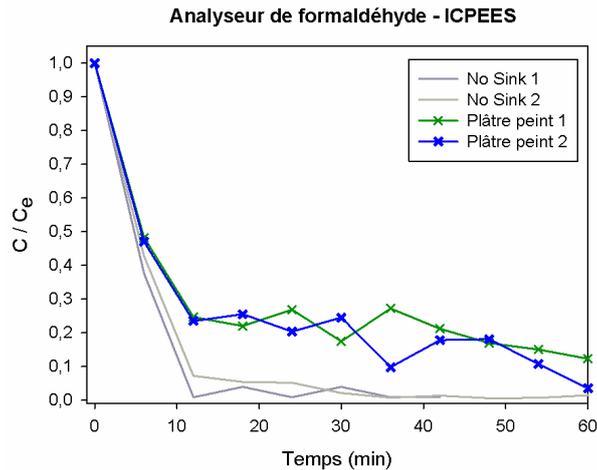


Figure V - 1 : Représentation de la décroissance de concentration de formaldéhyde pendant la phase de désorption pour deux expériences de répétabilité réalisées sans matériau (No Sink) et avec une plaque de plâtre peinte en utilisant l'analyseur ICPEES.

Les profils de concentrations obtenus montrent une différence entre la plaque de plâtre peinte et la plaque de verre. Cette différence relativement faible met en évidence un processus de désorption rapide. Compte tenu de la résolution temporelle de 6 minutes, seuls 3 points expérimentaux sont disponibles pour décrire la décroissance des concentrations. Ainsi, la détermination des paramètres de sorption pour ces profils est sujette à une grande incertitude.

A l'issue de ces expériences, un autre essai a été réalisé sous les mêmes conditions opératoires avec le PTR-MS, moins sensible que l'analyseur de formaldéhyde mais ayant une résolution temporelle plus fine de l'ordre de la seconde, sur un panneau de bois aggloméré, matériau pour lequel nous nous attendions à observer un phénomène de sorption plus important vu sa porosité. Le PTR-MS a été utilisé dans ce cas avec une résolution temporelle de 20 secondes permettant de suivre plus précisément les variations de concentration en sortie de FLEC. Les résultats illustrés par la Figure V - 2 montrent que l'équilibre est atteint rapidement en phase d'adsorption mais la concentration en phase de désorption n'atteint pas le niveau de référence du No Sink. Cette différence pourrait être due à une émission de formaldéhyde par le matériau. Cette émission met en jeu un processus élémentaire de diffusion du formaldéhyde au sein de ce matériau poreux. Ce processus de diffusion a été mis en évidence par Gunschera *et al.* (2013), pour des matériaux poreux tels que les dalles de plafond, comme étant un processus clés agissant sur les concentrations de formaldéhyde en environnements intérieurs.

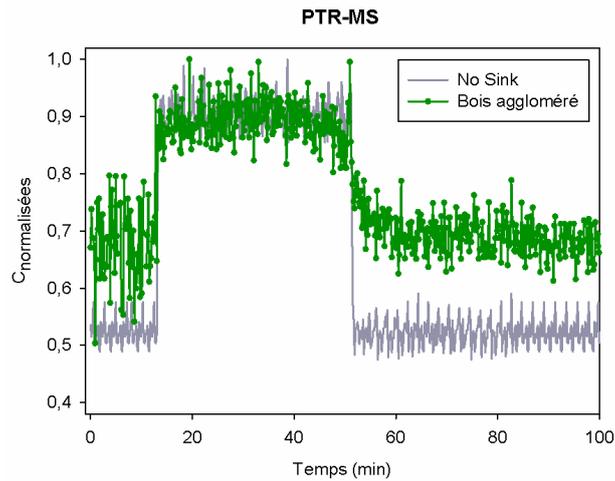


Figure V - 2 : Profils de concentrations normalisées de formaldéhyde mesuré avec le PTR-MS pour une expérience de sorption réalisée sur un panneau de bois aggloméré.

L'ensemble de ces expériences, montre la complexité des études des phénomènes de sorption et de diffusion, agissant sur les variations de concentrations de formaldéhyde dans les environnements intérieurs. Ces premiers résultats montrent que l'étude des interactions formaldéhyde-matériaux, est une piste de recherche de première importance qui mérite des études de laboratoires plus approfondies. Il serait intéressant de comprendre l'effet des processus d'interactions avec les surfaces, et le rôle de l'humidité relative de l'air sur le devenir de ce polluant, omniprésent dans les ambiances intérieures. Afin de pallier aux problèmes de mesures d'ordre analytique, il sera nécessaire d'utiliser un analyseur combinant la faible résolution temporelle à la haute sensibilité de détection du formaldéhyde. Le microanalyseur de formaldéhyde développé par l'ICPEES, n'était malheureusement pas encore automatisé au cours de ces travaux de thèse, mais un prototype permettant des mesures à 2 secondes de résolution temporelle, a été mis en place pour la première fois au cours de la deuxième campagne de mesures MERMAID. Néanmoins, une attention particulière devra être accordée au choix, des conditions expérimentales (humidité relative, résolution temporelle...etc.) et des matériaux pour la réalisation d'expériences de laboratoire, permettant de mettre en évidence les processus d'interactions du formaldéhyde avec les matériaux, selon leurs surfaces et leurs porosités. A cet égard, Gunschera *et al.* (2013) soulignent dans leurs travaux, que la diffusion du formaldéhyde dans les plaques de plâtre dépend du traitement de surface tel que le type de peinture appliquée.

3. Utilisation des paramètres de sorption dans les modèles de prédictions de la qualité de l'air intérieur

Comme il a été mis en évidence dans le deuxième chapitre, les paramètres de sorption déterminés par la nouvelle méthodologie FLEC-PTRMS rendent bien compte des processus élémentaires d'adsorption et de désorption ayant lieu en surface pour des COV non réactifs ni entre

eux ni avec les surfaces, et sous des conditions bien précises de température et humidité relative, ici $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et $50 \pm 5\%$.

Dans les conditions de ce travail, le modèle de Tichenor a pu être appliqué pour extraire les paramètres de sorption à partir des profils expérimentaux obtenus. Nous considérons que les paramètres déterminés sont élémentaires et ne rendent compte que de la sorption ayant lieu en surface et ce pour deux raisons. Premièrement, en utilisant la cellule FLEC sur des matériaux ayant une surface lisse et peu poreuse, nous supposons que la diffusion lente au sein des matériaux n'est pas significative. Ainsi nous considérons que les paramètres déterminés sont bien représentatifs des échanges de surfaces uniquement. Néanmoins, la diffusion au sein des matériaux aurait potentiellement pu se produire pour des surfaces poreuses comme les dalles de plafond. Il serait donc intéressant pour cette surface d'utiliser un modèle plus complet et de déterminer un paramètre élémentaire supplémentaire relatif à la diffusion. Deuxièmement, Zhang *et al.* (2003) montrent que pour un débit d'air inférieur à $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, la cavité de la cellule FLEC présente une concentration homogène sans aucun gradient de concentration. Ainsi, le modèle de Tichenor a donc été utilisé, sans y ajouter les paramètres élémentaires décrivant le transport de masse entre l'air de la FLEC et la surface du matériau testé, contrairement aux expériences menées en chambre d'essai d'émission CLIMPAQ (même s'il a été montré que pour cette dernière méthode le transport de masse n'a pas d'influence vu la moindre sensibilité des profils expérimentaux aux variations des coefficients de sorption). Les essais réalisés au laboratoire à des débits d'air allant de 300 à $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ont bien montré que la détermination des paramètres de sorption ne dépend pas du débit d'air balayant la surface du matériau. Il serait sans doute intéressant de réaliser des essais supplémentaires sur une plus large gamme de débit d'air tout en restant inférieur à $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Au vu des différents tests de robustesse réalisés, les paramètres d'adsorption et de désorption élémentaires du matériau ont été bien déterminés avec la méthode FLEC-PTRMS. Ces paramètres élémentaires doivent donc être couplés à d'autres paramètres, notamment de transport, lorsqu'ils seront utilisés dans des modèles de prédiction à l'échelle du terrain.

D'un autre côté, il a été mis en évidence dans le premier chapitre (*cf. paragraphe 5.*), que le véritable manque de renseignement concernant les modèles de prédiction des concentrations intérieures en polluants gazeux, demeure la représentation des interactions entre les polluants gazeux de l'ambiance et les surfaces des matériaux présents en intérieur. L'intégration de ces processus et notamment la prise en compte des paramètres de sorption dans les modèles de prédiction de la qualité de l'air intérieur, doit se faire en prenant en compte le transfert de masse présent entre l'ambiance et les matériaux, comme il a été mis en évidence dans le troisième chapitre selon les équations ci-dessous :

$$k'_{a,ij} = \frac{k_{a,ij} h_{m,ij}}{h_{m,ij} + k_{a,ij}} \quad \text{Équation V - 1}$$

$$k'_{d,ij} = \frac{k_{d,ij} h_{m,ij}}{h_{m,ij} + k_{a,ij}} \quad \text{Équation V - 2}$$

où, $k_{a,ij}$ et $k_{d,ij}$ sont les paramètres élémentaires d'adsorption et de désorption pour un COV i à la surface d'un matériau j présent en environnement réel et $k'_{a,ij}$ et $k'_{d,ij}$ sont les paramètres apparents d'adsorption et de désorption en prenant en compte l'influence du coefficient de transfert de masse $h_{m,ij}$ du COV i à la surface du matériau j à travers la couche limite.

Afin de mettre en évidence l'influence que peut avoir le transfert de masse de l'ambiance vers la surface des matériaux sur la décroissance des concentrations, une simulation numérique a été réalisée selon le modèle de Tichenor (cf. Chapitre I, paragraphe 4.2.3.), dans le cas d'une pièce réelle en utilisant les données de sorption déterminées durant les essais de laboratoire pour l'éthylbenzène à la surface d'une plaque de plâtre non peinte (cf. Chapitre II, paragraphe 3.4.). Ainsi, la décroissance de l'éthylbenzène a été étudiée dans une pièce réelle présentant un taux renouvellement d'air de 0,5 h⁻¹. La vitesse d'air moyenne en surface, supposée homogène dans toute la pièce, a été calculée selon Axley (1991) en prenant en compte le débit d'air dans la pièce et un écoulement d'air selon une section transversale de la pièce. Cette vitesse correspond à un écoulement laminaire aux parois de la pièce choisie (Re_{el}=436). Ensuite, le coefficient moyen de transfert de masse a été calculé selon les équations présentées dans le premier chapitre (cf. paragraphe 3.1.). Les caractéristiques de la pièce et de l'écoulement aux surfaces sont présentés dans le Tableau V - 1.

Tableau V - 1 : Caractéristiques de la pièce et de l'écoulement aux surfaces.

Dimensions de la pièce	Longueur (m)	7,6
	Largeur (m)	6,6
	Hauteur (m)	2,7
	Volume (m ³)	135
Débit d'air	Q (m ³ .h ⁻¹)	67
Taux de renouvellement d'air	N (h ⁻¹)	0,5
Vitesse moyenne de l'air parallèle à la surface (en dehors de la couche limite)	U (m.s ⁻¹)	9×10 ⁻⁴
Diffusivité moléculaire de l'espèce considérée α dans l'air	α-air _D (m ² .s ⁻¹)	0,08
Longueur de la surface en direction du flux d'air	L (m)	7,6
Viscosité cinématique de l'air	ν (m ² .s ⁻¹)	1,6×10 ⁻⁴
Coefficient de transfert de masse	$\frac{h_m}{m} (m.s^{-1})$	1,8×10 ⁻⁵
	$h_m (m.h^{-1})$	6,6×10 ⁻²
Épaisseur de couche limite	δ (m)	4,1×10 ⁻¹

À partir du coefficient de transfert de masse h_m , les paramètres de sorption apparents de l'éthylbenzène à la surface de la plaque de plâtre ($k'_a = 0,06 \text{ m.h}^{-1}$; $k'_d = 0,08 \text{ h}^{-1}$) ont été calculés à partir des paramètres élémentaires mesurés en FLEC ($k_a = 1,30 \text{ m.h}^{-1}$; $k_d = 1,70 \text{ h}^{-1}$). On suppose que les phénomènes de sorption de l'éthylbenzène se font sur trois murs en plâtre ayant une superficie

totale de 150 m². La décroissance de concentration de l'éthylbenzène dans la pièce a été simulée suite à un épisode de pollution menant à une augmentation de la concentration d'éthylbenzène en phase gazeuse de 10 µg.m⁻³, supposée homogène dans toute la pièce. L'épisode s'arrête au temps t_0 , à partir duquel l'apport d'air extérieur est exempt d'éthylbenzène. Aucune émission intérieure de ce composé n'a été considérée. La décroissance a été réalisée d'une part en fonction du taux de renouvellement d'air de 0,5 h⁻¹ et d'autre part en fonction des paramètres de sorption élémentaires (k_a ; k_d) et apparents (k'_a ; k'_d) selon la Figure V - 3.

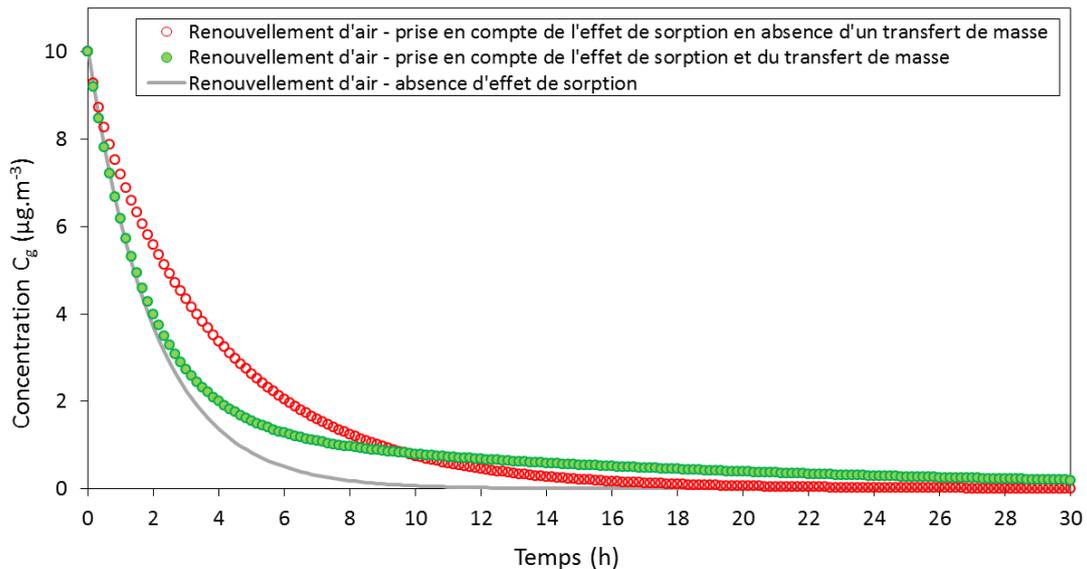


Figure V - 3 : Décroissance de l'éthylbenzène dans une pièce réelle en fonction du taux de renouvellement d'air uniquement (trace grise) et en fonction des paramètres de sorption en absence et en présence du transfert de masse de l'ambiance vers la surface.

Cette figure met en évidence l'impact des phénomènes de sorption sur la décroissance des concentrations dans une pièce réelle. En comparaison avec le profil de concentration obtenu en prenant en compte uniquement le renouvellement d'air dans la pièce, une décroissance plus lente de la concentration suite à la sorption des COV aux surfaces est observée. Par ailleurs, on s'aperçoit qu'en tenant compte du transfert de masse entre l'ambiance et la surface du matériau dans des conditions réelles, le profil de l'éthylbenzène est modifié. Cette simulation met bien en lumière l'importance, sur les profils de concentrations des COV qui peuvent être observées, de l'association des paramètres de sorption élémentaires aux paramètres décrivant l'écoulement aux surfaces et le transfert de polluants entre l'ambiance et les surfaces des matériaux.

Par ailleurs, le modèle INCA-Indoor (Mendez *et al.*, 2014 (b); Mendez *et al.*, 2014 (a)) développé dans le cadre du projet MERMAID vise la réalisation d'une modélisation détaillée de l'air intérieur en fonction de l'ensemble des processus ayant un rôle sur les variations de concentrations des COV dans un environnement intérieur réel. D'un point de vue pratique, le modèle vise à modéliser à chaque instant t les variations des concentrations de chaque COV en fonction des processus suivants :

- le *renouvellement d'air* dans la pièce permettant de déterminer l'apport de COV par l'air extérieur ;
- les processus de *réactivité chimique en phase homogène* décrites par un mécanisme d'oxydation mettant en jeu 640 COV et 1400 réactions ;
- les processus de *réactivité chimique en phase hétérogène* décrites par les constantes de vitesse de dépôt des espèces inorganiques aux surfaces ;
- les processus de *sorption* des COV à la surface des matériaux adsorbants en prenant en compte le *transfert de masse* à travers la couche limite développée en surface des matériaux comme présenté précédemment et ;
- les *émissions* de COV par les matériaux non adsorbants.

Le modèle ne considère pas les phénomènes de diffusion principalement par manque de données expérimentales d'entrée concernant les paramètres de diffusion des COV au sein des matériaux. Cependant, même si le modèle ne prend pas en compte la diffusion de façon élémentaire, ce phénomène est décrit de façon plus empirique par le biais de l'utilisation des mesures taux d'émission (approche empirique exposée dans le premier chapitre (*cf. paragraphe 4.1.*)). Dans le modèle, les paramètres de sorption utilisés sont déterminés pour une espèce donnée et pour des surfaces qui « n'émettent » pas cette espèce.

Trois résultats de modélisation préliminaire, réalisée avec le modèle INCA-Indoor selon des scénarios simplifiés, sont présentés afin de montrer l'impact que peut avoir les phénomènes de sorption en surface des matériaux, sur les variations de concentrations de COV.

La première simulation a été réalisée conformément avec celle réalisée précédemment (Tableau V - 1 et Figure V - 3), afin décrire la décroissance de l'éthylbenzène dans une pièce de taille réelle et avec des plaques de plâtre non peintes, ayant 150 m² de superficie. Les mêmes paramètres ont été utilisés pour réaliser la simulation sur une journée (24 h), mais le scénario choisi prend en compte deux épisodes de pollution extérieure en éthylbenzène (5 ppb ou équivalent à 19 µg.m⁻³) ayant lieu entre 6 h et 8 h et entre 17 h et 20 h, et un renouvellement d'air constant avec un taux de 0,5 h⁻¹. La Figure V - 4 montre qu'en présence des effets de sorption, un retard est observé sur la décroissance des concentrations entre 8 h et 17 h et entre 20 et 24 h, périodes qui suivent les pics de pollution en éthylbenzène. De même un retard est observé sur l'augmentation des concentrations notamment pour la deuxième période de ventilation allant de 17 h à 20 h.

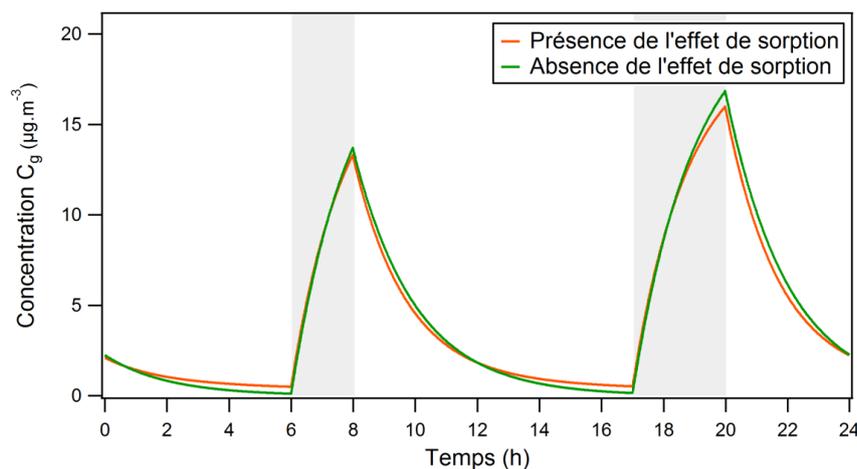


Figure V - 4 : Modélisation des variations de concentrations en éthylbenzène en présence et en absence des effets de sorption aux surfaces des plaques de plâtre non peintes, suite à deux épisodes de pollution extérieure entre 6 h et 8 h et entre 17 h et 20 h et désignées par deux bandes grises.

La deuxième simulation et la troisième ont été réalisées en considérant un cas plus réaliste. Les coefficients de sorption du toluène à la surface de la dalle de plafond, mesurés lors de la campagne de mesure MERMAID 1, ont été pris en compte.

A été pris en compte, un scénario considérant un apport externe constant de toluène de 5 ppb ou équivalent à $19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (correspondant à un milieu urbain très pollué) durant deux périodes entre 6 h et 8 h et entre 17 h et 20 h et toujours avec un renouvellement d'air de $0,5 \text{ h}^{-1}$. La Figure V - 5 ne montre pas un retard significatif ni sur l'augmentation des concentrations ni sur leurs décroissances.

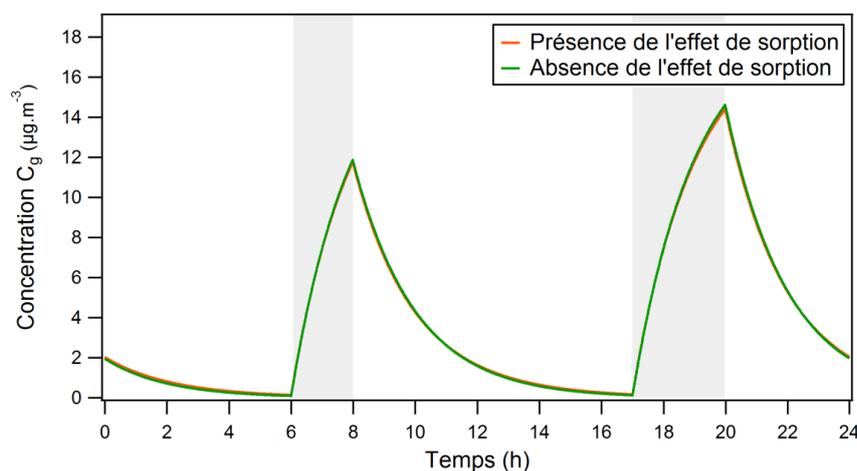


Figure V - 5 : Modélisation des variations de concentrations en toluène en présence et en absence des effets de sorption aux surfaces des dalles de plafond, suite à deux épisodes de pollution extérieure entre 6 h et 8 h et entre 17 h et 20 h et désignées par deux bandes grises.

Un dernier scénario a été choisi, en considérant cette fois-ci une émission moyenne et continue en toluène par le sol (campagnes de mesures), une sorption à la surface des dalles de plafond et un programme de ventilation correspond au programme de ventilation activé durant les campagnes de mesures MERMAID (cf. chapitre IV, paragraphe 1.) en prenant en compte le profil de concentrations

mesurés en air extérieur. Le débit d'air extérieur entrant dans la pièce a été mesuré en période de ventilation ($300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ou l'équivalent d'un taux de renouvellement d'air de $2,15 \text{ h}^{-1}$) et en période de non ventilation ($25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ou l'équivalent de $0,18 \text{ h}^{-1}$). Concernant la période de non ventilation entre 0 et 8 h, le débit d'air s'élève à $45 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ou l'équivalent de $0,32 \text{ h}^{-1}$. On s'aperçoit dans ce cas présenté sur la Figure V - 6, que l'influence des effets de sorption est très faible sur les variations de concentration, d'environ 0,6 ppb en période de non ventilation. La décroissance observée entre 0 et 8 h est probablement due à une discontinuité dans les profils de concentration extérieurs. La ventilation présente un rôle plus important sur les variations de concentrations qui montre une forte décroissance après la mise en route de la ventilation désigné par les bandes grise sur la Figure V - 6. En absence de la ventilation, on observe une augmentation des concentrations et un léger retard en présence des effets de sorption.

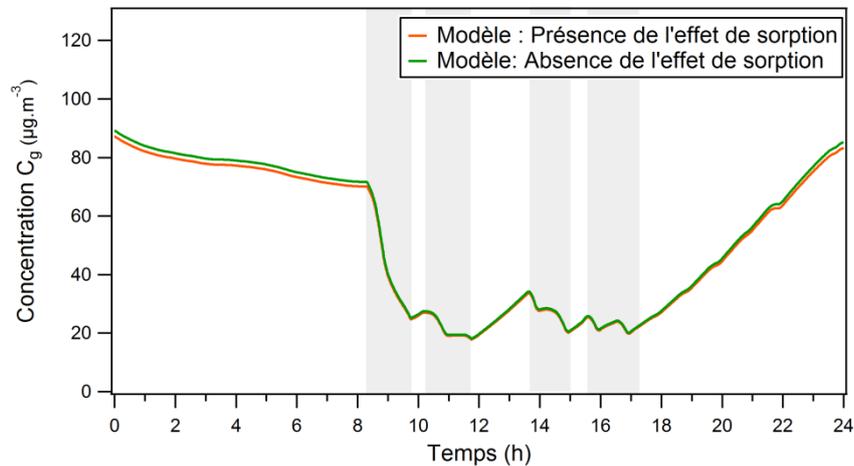


Figure V - 6 : Modélisation des variations de concentrations en toluène en présence et en absence des effets de sorption aux surfaces des dalles de plafond, suite à une émission constante de toluène par le sol. Les périodes de ventilation sont désignées par les bandes grises.

Les deux cas présentés précédemment sont des résultats préliminaires considérant des scénarios simplifiés. Il sera attendu de réaliser une modélisation sur toute la période des campagnes de mesure en prenant en compte les profils de concentrations mesurés en air extérieur ainsi que les paramètres de sorption mesurés pour l'ensemble des surfaces présentes dans la pièce. On s'aperçoit que la ventilation joue un rôle majeur sur les variations de concentrations qui dépendent réellement de la configuration du bâtiment choisi.

4. Perspectives

L'intégration des processus de sorption et des paramètres déterminés expérimentalement dans un modèle simple et dans le modèle prédictif INCA-Indoor sur des scénarios simplifiés, tel que présentés précédemment dans ce chapitre, montre que les processus de sorption des COV sur les surfaces des matériaux de construction présents dans les environnements intérieurs caractérisés

dans ce travail de thèse peuvent avoir un impact observable, mais faible sur les variations de concentrations des COV dans certaines configurations. Un ralentissement de la décroissance a été mis en évidence sur la diminution des concentrations suite à un épisode de pollution externe. Il sera intéressant désormais de savoir dans quelle mesure la modélisation des concentrations réelles en fonction de l'ensemble des phénomènes clés, permettra de retracer les concentrations observées. Il est primordial de déterminer la contribution de chacun de phénomènes mis en jeu sur les variations de concentrations. Des tests de sensibilité du modèle prédictif sont attendus et permettront de déterminer dans quelle mesure les concentrations prédites sont influencées par la variabilité spatiale et temporelle observées pour les paramètres de sorption utilisées en données d'entrée.

Finalement, même si l'impact observé est relativement faible dans notre cas d'étude, la méthodologie développée dans ce travail de thèse, pourra être étendue à d'autres applications. D'autres couplages de la cellule FLEC peuvent être envisagés avec d'autres outils analytiques à haute résolution temporelle pour déterminer les paramètres de sorption d'autres espèces chimiques ne pouvant pas être détectées par la technique PTR-MS. Parmi les composées cibles, les alcanes lourds présents dans les environnements intérieurs sont difficilement quantifiables par le PTR-MS suite à leurs fragmentations. Une optimisation de leur détection par le PTR-MS pourrait être envisageable afin d'étudier leurs interactions aux surfaces. De nouveaux outils analytiques (spectromètres de masses essentiellement) sont en cours de développement et peuvent présenter une alternative au PTR-MS avec la possibilité d'avoir un système plus compact et plus mobile. Le formaldéhyde est également un composé hautement prioritaire dans les environnements intérieurs. Or, la méthode de mesure de ce polluant n'est pas le seul enjeu. En effet, l'étude préliminaire menée dans ce travail de thèse concernant le formaldéhyde, a montré que l'on pouvait être confronté à d'autres problèmes. Vu sa grande affinité avec l'eau, le formaldéhyde présent dans les espaces intérieurs ayant un taux d'humidité relative variant entre 30 et 70 %, est sujet à une interaction importante avec la vapeur d'eau permettant son passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse. L'étude de ces processus mérite des recherches plus approfondies afin de mieux comprendre le devenir de ce polluant prioritaire dans les ambiances intérieures. D'autre part, les composés moins volatiles sont donc potentiellement susceptibles de montrer des propriétés de sorption ou de dépôt aux surfaces significatifs. Leur étude expérimentale est délicate et confrontée à plusieurs enjeux tant au niveau de leurs générations qu'au niveau de leurs détections, ce qui mène sûrement à des investigations expérimentales plus complexes. Par ailleurs, le dispositif développé pourrait être utilisé pour réaliser des mesures sur d'autres types de matériaux notamment les matériaux dépolluants. Ces matériaux vendus pour leurs propriétés de puits, peuvent emmagasiner des COV. L'étude de leur efficacité pourrait passer par une approche expérimentale utilisant la cellule FLEC et par l'utilisation d'un modèle intégrant le paramètre de diffusion, phénomène clés dans ce cas.

Bien que la mesure des paramètres de sorption in-situ montre dans notre cas tout son intérêt, il est évident qu'à terme l'objectif sera d'améliorer les mesures de laboratoire de façon qu'elles soient plus représentatives des conditions de terrain afin d'alimenter les modèles de prédictions et pouvoir ainsi envisager des scénarios de construction optimaux. Dans cette optique, une étude ambitieuse pourrait être engagée pour tenter d'établir des lois ou des classifications permettant de décrire les propriétés de sorption des COV à la surface des matériaux en fonction de la masse moléculaire ou de la volatilité des COV et en combinaison avec les paramètres physiques du matériau tels que la porosité. Des études expérimentales au laboratoire mettant en œuvre des matériaux ayant des caractéristiques bien définies (porosité, traitement de surfaces...) avec différents types de COV, doivent être réalisées afin de mieux renseigner les phénomènes d'interactions des COV avec les matériaux ainsi que les phénomènes de compétitions d'adsorption entre des COV appartenant à différentes familles chimiques.

La meilleure valorisation de ces travaux de recherches sera l'utilisation des paramètres déterminés dans les outils de modélisation et la comparaison entre les profils de concentration obtenus dans des environnements réels et modélisés. Ces travaux sont en cours dans le cadre du projet MERMAID avec le modèle INCA-Indoor. En effet cette complémentarité entre les mesures expérimentales et la modélisation est le moyen le plus efficace de mieux renseigner la contribution des processus régissant les variations de concentration des COV dans les ambiances intérieures. Alors que les travaux d'ordre expérimental permettront d'approfondir nos connaissances sur ces processus, les modèles mathématiques doivent permettre d'appréhender de manière la plus complète représentative possible l'ensemble des paramètres clés décrivant ces processus. Malgré le manque de données, ce travail de thèse ne se prétendant pas exhaustif, a permis de mesurer les paramètres de sorption pour la première fois sur le terrain pour une large gamme de COV à la surface de matériaux présents dans de nombreux environnements intérieurs et des taux d'émissions de ces mêmes surfaces. Ce travail a permis donc d'alimenter un modèle de prédiction de la qualité de l'air par des données représentatives des bâtiments du futur afin de mieux comprendre l'effet des processus de sorption sur la qualité de l'air intérieur. Dans un domaine de recherche en plein croissance et développement, ce travail n'est qu'une étape permettant de mieux renseigner les interactions des COV aux surfaces afin de mieux comprendre les processus agissant sur leur devenir et leurs concentrations dans nos espaces de vie dans le but d'améliorer les politiques de surveillance et les plans d'actions nécessaires.

Références bibliographiques

- A.Tichenor (2010). Indoor Air Pollution. The Hand book of Environmental Chemistry. P. Pluschke, Springer. **4.F**: 270.
- A.Viala, *et al.* "Toxicologie.Édition Lavoisier 2e édition 2005."
- Afsset (2008). Valeurs guides de la qualité de l'air intérieur: le benzène. <https://www.anses.fr/fr/system/files/AIR2004etVG004Ra.pdf>.
- AIVC (1990). "AIVC Technical Note 29 : Fundamentals of the Multizone Air Flow Model COMIS." *Coventry (GB) : Air Infiltration and Ventilation Centre, 1990. 113 p.*
- Allou, L., *et al.* (2011). "Henry's law constant measurements for formaldehyde and benzaldehyde as a function of temperature and water composition." *Atmospheric Environment* **45**(17): 2991-2998.
- Allouch, A., *et al.* (2013). "Transportable, fast and high sensitive near real-time analyzers: Formaldehyde detection." *Sensors and Actuators B: Chemical* **181**(0): 551-558.
- An, Y., *et al.* (1999). "Measurements of VOC adsorption/desorption characteristics of typical interior building materials." *HVAC&R Research: International Journal of Heating, Ventilating, Air-Conditioning and Refrigerating Research* **5**(4): 297-316.
- Andersson, K., *et al.* (1997). "TVOC and Health in Non-industrial Indoor Environments." *Indoor Air* **7**(2): 78-91.
- ANSES-OQAI-CSTB (2014). "Étude exploratoire du coût socio-économique des polluants de l'air intérieur."
- Aoki, T., *et al.* (2007). "Generation of sub-micron particles and secondary pollutants from building materials by ozone reaction." *Atmospheric Environment* **41**(15): 3139-3150.
- Apte, M. G., *et al.* (2000). "Associations Between Indoor CO₂ Concentrations and Sick Building Syndrome Symptoms in U. S. Office Buildings: An Analysis of the 1994-1996 BASE Study Data." *Indoor Air* **10**(4): 246-257.
- Arnaud, P. (1993). Cours de chimie physique. Ed. Dunod. Paris.
- ASPA (2011). Campagne de mesures de la qualité de l'air intérieur dans les locaux de l'école de Zimmersheim. http://www.atmo-alsace.net/medias/produits/Campagne_de_mesures_de_17.pdf.
- ASPA (2012). Rapport relatif à la campagne de mesures d'identification des sources d'émissions dans les locaux de l'école maternelle de Donenheim. http://www.atmo-alsace.net/medias/produits/Campagne_de_mesures_did.pdf.
- Atkins, P. W. (1990). Physical Chemistry. 4th Edition. Oxford (GB) : Oxford University Press.
- Axley, J. W. (1991). "Adsorption Modelling for Building Contaminant Dispersal Analysis." *INDOOR AIR* **1**(2): 147-171.
- Axley, J. W., *et al.* (1994). "Transport of reactive gas-phase outdoor air pollutants indoors." *Indoor and Built Environment* **3**(5): 266-273.
- Axley, J. W., *et al.* (1992). "Sorption Transport Models for Indoor Air Quality Analysis. ." *Proceedings of the ASTM Symposium on Modeling Indoor Air Quality and Exposure, Pittsburg.*
- Baek, S.-O., *et al.* (1997). "Indoor air quality in homes, offices and restaurants in Korean urban areas—indoor/outdoor relationships." *Atmospheric Environment* **31**(4): 529-544.
- Barnig, C., *et al.* (2007). "Syndrome D'hypersensibilité Chimique Multiple : Physiopathologie et Clinique." *Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique* **47**(3): 250 -252.
- Billionnet, C., *et al.* (2011). "Quantitative assessments of indoor air pollution and respiratory health in a population-based sample of French dwellings." *Environmental Research* **111**(3): 425-434.
- Blake, R. S., *et al.* (2009). "Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry." *Chemical Reviews* **109**(3): 861-896.
- Blondeau, P. (1996). Contribution à l'Amélioration de la Qualité Globale des Ambiances Habitées - Rôle de la Ventilation en Période Estivale. Thèse de doctorat : LEPTAB, Université de La Rochelle.
- Blondeau, P., *et al.* (2005). "Relationship between outdoor and indoor air quality in eight French schools." *Indoor Air* **15**(1): 2-12.

- Blondeau, P., *et al.* (2008). "Physically Based Modelling of the Material and Gaseous Contaminant Interactions in Buildings: Models, Experimental Data and Future Developments." *Advances in Building Energy Research* **2**(1): 57-93.
- Blondel, A. (2010). Identification des sources intérieures de composés organiques volatils et estimation de leur contribution aux teneurs observées dans des logements français. Thèse de doctorat, Université de Lille.
- Bourdin, D., *et al.* (2014). "Formaldehyde emission behavior of building materials: On-site measurements and modeling approach to predict indoor air pollution." *Journal of Hazardous materials* **280**: 164-173.
- Branco, P. T. B. S., *et al.* (2015). "Children's exposure to indoor air in urban nurseries-part I: CO₂ and comfort assessment." *Environmental Research* **140**: 1-9.
- Capelli, L., *et al.* (2014). "Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications." *Sensors* **14**(11): 19979-20007.
- Carslaw, N. (2007). "A new detailed chemical model for indoor air pollution." *Atmospheric Environment* **41**(6): 1164-1179.
- Charles, S. M., *et al.* (2007). "Composition and emissions of VOCs in main- and side-stream smoke of research cigarettes." *Atmospheric Environment* **41**(26): 5371-5384.
- Chatzidiakou, L., *et al.* (2015). "Is CO₂ a good proxy for indoor air quality in classrooms? Part 1: The interrelationships between thermal conditions, CO₂ levels, ventilation rates and selected indoor pollutants." *Building Services Engineering Research and Technology* **36**(2): 129-161.
- Cicolella, A. (2008). "Les composés organiques volatils (COV) : définition, classification et propriétés." *Revue des Maladies Respiratoires* **25**(2): 155-163.
- CIRC "": Centre International de Recherche sur le Cancer (www.iarc.fr).
- Clark, M. M. (1997). Transport modelling for environmental engineers and scientists. New York.
- Cogliano VJ, G. Y., Baan RA, Straif K, Secretan MB, El Ghissassi F (2005). "Meeting report: summary of IARC monographs on formaldehyde, 2-butoxyethanol, and 1-tert-butoxy-2-propanol. Working Group for Volume 88. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France." *Environ Health Perspect.* 2005 Sep;113(9):1205-8. **(9)**(113): 1205-1208.
- Cohas, J. P. (1994). Contribution à l'amélioration de la qualité d'air des Locaux d'Habitation., Université Pierre & Marie Curie, Paris VI.
- Coleman, B. K., *et al.* (2008). "Secondary organic aerosol from ozone-initiated reactions with terpene-rich household products." *Atmospheric Environment* **42**(35): 8234-8245.
- Colombo, A., *et al.* (1993). "Adsorption Of Selected Volatile Organic Compounds On A Carpet, A Wall Coating, And A Gypsum Board In A Test Chamber." *Indoor Air* **3**(4): 276-282.
- Colome, S. D., *et al.* (1992). "Indoor-outdoor air pollution relations: particulate matter less than 10 µm in aerodynamic diameter (PM₁₀) in homes of asthmatics." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **26**(12): 2173-2178.
- Corsi, R. L., *et al.* (1999). "The interaction of VOCs and indoor materials: an experimental evaluation of adsorptive sinks and influencing factors." *Proceedings of Indoor Air'99* **1**: 390-395.
- CSTB-INERIS-IRCELYON (2013). "Activités domestiques et qualité de l'air intérieur : émissions, réactivité et produits secondaires."
- De Bortoli, M., *et al.* (1993). Determination of VOC emitted from indoor materials and products, interlaboratory comparison of small chamber measurements. Ispra Joint Research Center, ECA.
- De Gouw, J., *et al.* (2007). "Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry." *Mass Spectrom Rev* **26**(2): 223-257.
- Décret-n°2011-321 (2011). "Décret n° 2011-321 du 23 mars 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils" *Legifrance*.
- Décret-n°2011-1727 (2011). "Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011 relatif aux valeurs-guides pour l'air intérieur pour le formaldéhyde et le benzène." *Legifrance*.

- Décret-n°2011-1728 (2011). "Décret n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public " *Legifrance*.
- Décret-n°2012-14 (2012). "Décret n° 2012-14 du 5 janvier 2012 relatif à l'évaluation des moyens d'aération et à la mesure des polluants effectuées au titre de la surveillance de la qualité de l'air intérieur de certains établissements recevant du public " *Legifrance*.
- Destailats, H., *et al.* (2006). "Effect of Ozone on Nicotine Desorption from Model Surfaces: Evidence for Heterogeneous Chemistry." *Environmental Science & Technology* **40**(6): 1799-1805.
- Directive-n°2002/3/CE (2002). "Règlement grand-ducal du 2 avril 2003 portant application de la directive 2002/3/CE du Parlement Européen et du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant."
- DirectiveCE (2002). Directive n° 2002/3/CE du Parlement européen et du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant, Journal officiel n° L 085 du 29/03/1999. **Directive 1999/13/CE**: 0001 - 0022.
- Diskin, A. M., *et al.* (2002). "A selected ion flow tube (SIFT), study of the reactions of H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺ ions with a series of alkenes; in support of SIFT-MS." *International Journal of Mass Spectrometry* **218**(1): 87-101.
- Dunn, J. E., *et al.* (1993). Critical evaluation of the diffusion hypothesis in the theory of porous media volatile organic compound (VOC) sources and sinks. *Proceedings of the Symposium on Modeling of Indoor Air Quality and Exposure*, Philadelphia, PA, United States
Pittsburgh, PA, USA, Publ by ASTM.
- Elkilani, A. S., *et al.* (2003). "Sorption of volatile organic compounds on typical carpet fibers." *Environment International* **29**(5): 575-585.
- EPA (1991). "US-EPA : Sick Building syndrome. Indoor Air Facts No.4."
- Fan, Z., *et al.* (2005). "Co-formation of hydroperoxides and ultra-fine particles during the reactions of ozone with a complex VOC mixture under simulated indoor conditions." *Atmospheric Environment* **39**(28): 5171-5182.
- Farrow, A., *et al.* (1997). "Time Spent in the Home by Different Family Members." *Environmental Technology* **18**(6): 605-613.
- Fujii, M., *et al.* (2003). "A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler." *Atmospheric Environment* **37**(39-40): 5495-5504.
- Geiss, O., *et al.* (2011). "The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data." *Atmospheric Environment* **45**(22): 3676-3684.
- Gilbert, N. L., *et al.* (2005). "Levels and determinants of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein in residential indoor air in Prince Edward Island, Canada." *Environmental Research* **99**(1): 11-17.
- Gómez Alvarez, E., *et al.* (2014). "Light-induced nitrous acid (HONO) production from NO₂ heterogeneous reactions on household chemicals." *Atmospheric Environment* **95**: 391-399.
- Graus, M., *et al.* (2010). "High Resolution PTR-TOF: Quantification and Formula Confirmation of VOC in Real Time." *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **21**(6): 1037-1044.
- Grimaldi, F., *et al.* (2006). "Polluants de l'air intérieur." *Revue Francophone des Laboratoires*(380): 29-33.
- Gunnarsen, L., *et al.* (1994). "Design and Characterization of the CLIMPAQ, Chamber for Laboratory Investigations of Materials, Pollution and Air Quality*." *Indoor Air* **4**(1): 56-62.
- Gunschera, J., *et al.* (2013). "Impact of building materials on indoor formaldehyde levels: Effect of ceiling tiles, mineral fiber insulation and gypsum board." *Building and Environment* **64**(0): 138-145.
- Guo, F. (Thèse en cours). Développement d'un modèle de qualité de l'air intérieur. Thèse dirigée par D. Hauglustaine et J.-L. Ponche. UMR 7362 - Laboratoire Image, Ville, Environnement, Université de Strasbourg.
- Guo, H., *et al.* (2003). "Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong." *Atmospheric Environment* **37**(1): 73-82.

- Gustafsson H., J. B. a. L. B. (1995). Chemical emission from paints and other surface materials - measurements with Field and Laboratory Emission Cell and other climate chambers, Badga E.
- Haghighat, F., *et al.* (1998). "Material emission rates: Literature review, and the impact of indoor air temperature and relative humidity." *Building and Environment* **33**(5): 261-277.
- Han, K. H., *et al.* (2011). "Development of a novel methodology for indoor emission source identification." *Atmospheric Environment* **45**(18): 3034-3045.
- Hansson, P. (2003). The Sink-Effect in Indoor Materials: Mathematical Modelling and Experimental Studies *Doctoral Thesis*, University of Gavle.
- Hansson, P. (2003). The Sink-Effect in Indoor Materials: Mathematical Modelling and Experimental Studies. Doctoral Thesis, University Of Gavle.
- Hayes, S. (1989). "Estimating the effect of being indoors on total personal exposure to outdoor air pollution." *JAPCA* **39**(11): 1453-1461.
- Herrlin, M. K. (1992). Air-flow studies in multizone buildings, models and Applications. Doctoral thesis, Department of Building Services Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm
- Hodgson, A. T., *et al.* (1996). "Use of volatile tracers to determine the contribution of environmental tobacco smoke to concentrations of volatile organic compounds in smoking environments." *Environment International* **22**(3): 295-307.
- Hoetjer, J. (1978). "Introduction to a theoretical model for the splitting of formaldehyde from composition board." *Methanol chemie nederland, DelfzijlP*: 391-398.
- INERIS (2006). Fiche de données toxicologiques et environnementales. <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/439>.
- INERIS (2008). "Évaluation de l'impact des appareils de chauffage domestiques à bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur." *Rapport D'étude, DRC-08-70801-15219A*.
- INRS (2006). "Fiche Toxicologique FT 133."
- INRS (2015). "Fiches toxicologiques." <http://www.inrs.fr/publications/bdd/recherche-fichetox-criteres.html>.
- INVS (2007). http://www.invs.sante.fr/publications/2007/expo_pro_formaldehyde/expo_pro_formaldehyde.pdf.
- ISO16000-9 (2006). "Partie 9 : Dosage de l'émission des composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement -- Méthode de la chambre d'essai d'émission."
- ISO16000-10 (2006). "Partie 10 : Dosage de l'émission des composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement -- Méthode de la cellule d'essai d'émission."
- ISO16000-11 (2006). Partie 11 : Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing -- sampling, storage of samples and preparation of test specimens.
- ISO16000-25 (2011). "Partie 25: Dosage de l'émission de composés organiques semi-volatils des produits de construction -- Méthode de la micro-chambre."
- J.Little, *et al.* (1996). A Strategy for Characterizing Homogeneous, Diffusion-Controlled, Indoor Sources and Sinks. Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects. B. A.Tichenor. **ASTM-STP-1287**: 294-304.
- Jantunen, M. J., *et al.* (1998). "Air pollution exposure in European cities: the "EXPOLIS" study." *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* **8**(4): 495-518.
- Järnström, H., *et al.* (2007). "Reference values for structure emissions measured on site in new residential buildings in Finland." *Atmospheric Environment* **41**(11): 2290-2302.
- Jorgensen, R. B., *et al.* (1999). "Sorption behaviour of volatile organic compounds on material surfaces - The influence of combinations of compounds and materials compared to sorption of single compounds on single materials." *Environment International* **25**(1): 17-27.
- Jorgensen, R. B., *et al.* (2000). Introduction of a Sink-Diffusion Model to Describe the Interaction between Volatile Organic Compounds (VOCs) and Material Surfaces, Munksgaard International Publishers. **10**: 27-38.

- Kirchner, S., *et al.* (1995). "Characterization of adsorption/desorption of volatile organic compounds on indoor surface materials." *Healthy Buildings 95, Proceedings of a conference held Milan*: 953-958.
- Klaasen, C. (1995). "Casarett & Doull's Toxicology: the basic science of poisons. Édition Masson, 1990."
- Knudsen, H. N., *et al.* (1999). "Sensory and chemical characterization of VOC emissions from building products: impact of concentration and air velocity." *Atmospheric Environment* **33**(8): 1217-1230.
- KoreTechnologies (2015). "<http://www.kore.co.uk/ptrtof3.htm>."
- Lauwerys, R. R. (1990). *Toxicología industrial e intoxicaciones profesionales*, Masson.
- LCPE (1999). "Loi canadienne sur la protection de l'environnement 1999 annexe I."
- Le Cloirec, P. (1998). *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement*. Paris, Lavoisier TEC & DOC.
- Lee, B. H., *et al.* (2014). "An Iodide-Adduct High-Resolution Time-of-Flight Chemical-Ionization Mass Spectrometer: Application to Atmospheric Inorganic and Organic Compounds." *Environmental Science & Technology* **48**(11): 6309-6317.
- Li, W.-M., *et al.* (2001). "Indoor air quality at nine shopping malls in Hong Kong." *Science of The Total Environment* **273**(1): 27-40.
- Lindinger, W., *et al.* (1998). "On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research." *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **173**(3): 191-241.
- Little, J. C., *et al.* (1994). "Modeling emissions of volatile organic compounds from new carpets." *Atmospheric Environment* **28**(2): 227-234.
- Liu, X., *et al.* (2012). "VOC sink behaviour on building materials-model evaluation." *Indoor and Built Environment* **20**(6): 661-676.
- Loh, M. M., *et al.* (2006). "Measured Concentrations of VOCs in Several Non-Residential Microenvironments in the United States." *Environmental Science & Technology* **40**(22): 6903-6911.
- Long, C. M., *et al.* (2001). "A pilot investigation of the relative toxicity of indoor and outdoor fine particles: in vitro effects of endotoxin and other particulate properties." *Environmental Health Perspectives* **109**(10): 1019-1026.
- Manoukian, A., *et al.* (2011). Characteristics of emissions of air pollutants from incense and candle burning in an experimental house. *12th International Conference on Indoor Air Quality and Climate 2011*, Austin, TX.
- Masel, R. I. (1996). *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. Ed. John Wiley & Sons. New York.
- Matthews, T. G., *et al.* (1987). "Formaldehyde sorption and desorption characteristics of gypsum wallboard." *Environmental Science & Technology* **21**(7): 629-634.
- Meininghaus, R., *et al.* (1999). "Interaction of volatile organic compounds with indoor materials - A small-scale screening method." *Atmospheric Environment* **33**(15): 2395-2401.
- Meininghaus, R., *et al.* (2002). "Diffusion studies of VOC mixtures in a building material." *Indoor Air* **12**(4): 215-222.
- Mendez, M., *et al.* (2014 (b)). "Assessment of the impact of oxidation processes on indoor air pollution using the new time resolved INCA-Indoor model." *Submitted to Atmospheric Environment (under review)*
- Mendez, M., *et al.* (2014 (a)). "Development and evaluation of inca-indoor - role of nitrogen dioxide surface reaction in the balance of nitrous acid." *Indoor Air, Proceedings of the 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Hong Kong* **5**: 372-379.
- Meng, Q. Y., *et al.* (2009). "Determinants of indoor and personal exposure to PM_{2.5} of indoor and outdoor origin during the RIOPA study." *Atmospheric Environment* **43**(36): 5750-5758.

- Michelot N., *et al.* (2012). "Monitoring Indoor Air Quality in French Schools and Day-Care Centres. Results from the First Phase of a Pilot Survey. *Healthy Buildings 2012*."
- Miller, J. D. (1992). "Fungi as contaminants in indoor air." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **26**(12): 2163-2172.
- Missia, D. A., *et al.* (2010). "Indoor exposure from building materials: A field study." *Atmospheric Environment* **44**(35): 4388-4395.
- Mosqueron, L., *et al.* (2001). "Inventaire des données françaises sur la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments." *Observatoire de la qualité de l'air intérieur*.
- Namieśnik, J., *et al.* (1992). "Indoor air quality (IAQ), pollutants, their sources and concentration levels." *Building and Environment* **27**(3): 339-356.
- Nazaroff, W. W., *et al.* (1986). "Mathematical modeling of chemically reactive pollutants in indoor air." *Environmental Science & Technology* **20**(9): 924-934.
- Nazaroff, W. W., *et al.* (1988). Radon and its decay products in indoor air.
- Nazaroff, W. W., *et al.* (2004). "Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants." *Atmospheric Environment* **38**(18): 2841-2865.
- Nicolas M. (2006). Ozone et qualité de l'air intérieur : interactions avec les produits de construction et de décoration. Thèse de doctorat, Université de Paris 7 - Denis Diderot.
- Nicolle, J. (2009). Développement d'une méthodologie d'analyse de composés organiques volatils en traces pour la qualification des matériaux de construction. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- OQAI "Classification des polluants. <http://www.oqai.fr>."
- OQAI (2006). "Mise à jour de la veille documentaire sur la qualité de l'air intérieur en France (2004-2006)."
- OQAI (2006). "National survey, Indoor air quality in French dwellings: Final report."
- OQAI (2007). Campagnes nationales logements. Etat de la qualité de l'air dans les logements français. Rapport final. O. d. I. Q. d. I. A. Intérieur.
- OQAI (2015). "Campagne nationale dans les immeubles de bureaux." <http://www.oqai.fr/ObsAirInt.aspx?idarchitecture=383>.
- OQAI (2015). "L'OQAI dans les écoles." <http://www.oqai.fr/ObsAirInt.aspx?idarchitecture=383>.
- Pekey, H., *et al.* (2008). "The Relationship Between Indoor, Outdoor and Personal VOC Concentrations in Homes, Offices and Schools in the Metropolitan Region of Kocaeli, Turkey." *Water, Air, and Soil Pollution* **191**(1-4): 113-129.
- Piadé, J. J., *et al.* (1999). "Sorption phenomena of nicotine and ethyl pyridine vapors on different materials in a test chamber." *Environmental Science & Technology* **33**(12): 2046-2052.
- Plaisance, H., *et al.* (2013). "Field investigation on the removal of formaldehyde in indoor air." *Building and Environment* **70**(0): 277-283.
- Poulhet, G. (2014). Développement et applications de capteurs passifs pour la mesure in-situ des émissions de composés organiques volatils dans les environnements intérieurs. Thèse de doctorat, Université de Lille.
- Poulhet, G. (2014). Développement et applications de capteurs passifs pour la mesure in-situ des émissions de composés organiques volatils dans les environnements intérieurs. Thèse de doctorat, Université de Lille 1.
- PREBAT (2011). "Intégration des volets qualité de l'air intérieur et acoustique dans le Programme de Recherche sur l'Energie dans le BATiment (PREBAT). Protocoles et questionnaires associés. ATMO France, CETE, CeTe, ADEME et LCSQA."
- Reboux, G., *et al.* (2010). "Moisissures et habitat : risques pour la santé et espèces impliquées." *Revue Française d'Allergologie* **50**(8): 611-620.
- Regulation-EC-No1272 (2008). "Regulation (EC) No 1272/2008 - classification, labelling and packaging of substances and mixtures."
- Risholm-Sundman, M., *et al.* (1999). "Comparison of different laboratory methods for determining the formaldehyde emission from three-layer parquet floors." *Holz als Roh- und Werkstoff* **57**(5): 319-324.

- Roache, N. F., *et al.* (1994). "Comparing the Field and Laboratory Emission Cell (FLEC) with Traditional Emissions Testing Chambers."
- Rodríguez, E. A., *et al.* (1992). "Coupling COMIS airflow model with other transfer phenomena." *Energy and Buildings* **18**(2): 147-157.
- Saha, C. K., *et al.* (2011). "Effects of airflow on odorants' emissions in a model pig house - A laboratory study using Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS)." *Science of The Total Environment* **410-411**: 161-171.
- Sakai, K., *et al.* (2004). "A comparison of indoor air pollutants in Japan and Sweden: formaldehyde, nitrogen dioxide, and chlorinated volatile organic compounds." *Environmental Research* **94**(1): 75-85.
- Samet, J. M., *et al.* (1988). "Health effects and sources of indoor air pollution. Part II." *American Review of Respiratory Disease* **137**(1): 221-242.
- Sarigiannis, D. A., *et al.* (2011). "Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk." *Environment International* **37**(4): 743-765.
- Sarwar, G., *et al.* (2002). "Hydroxyl radicals in indoor environments." *Atmospheric Environment* **36**(24): 3973-3988.
- Schadkowski, C., *et al.* (2003). Les «Sentinelles de l'air». *Étude de l'exposition individuelle aux NOx, CO et BTEX dans les agglomérations de Lille et de Dunkerque, Bilan de deux campagnes de mesures.*
- Schoemaeker, C. (2012). Caractérisation détaillée de l'air intérieur des bâtiments BBC par couplage entre Mesures Expérimentales Représentatives et Modélisation Air Intérieur Détaillée (MERMAID): 608-614.
- Schripp, T., *et al.* (2014). "Application of proton-transfer-reaction-mass-spectrometry for Indoor Air Quality research." *Indoor Air* **24**(2): 178-189.
- Schripp, T., *et al.* (2014). "Latex paint as a delivery vehicle for diethylphthalate and di-n-butylphthalate: Predictable boundary layer concentrations and emission rates." *Science of The Total Environment* **494-495**: 299-305.
- Schrivver-Mazzuoli, L. (2009). La pollution de l'air intérieur sources, effets sanitaires, ventilation. Paris, Dunod.
- Seyfioglu, R., *et al.* (2006). "Investigation of air-water exchange of formaldehyde using the water surface sampler: Flux enhancement due to chemical reaction." *Atmospheric Environment* **40**(19): 3503-3512.
- Shinohara, N., *et al.* (2009). "On-site passive flux sampler measurement of emission rates of carbonyls and VOCs from multiple indoor sources." *Building and Environment* **44**(5): 859-863.
- Shinohara N., *et al.* (2008). "Passive emission colorimetric sensor (PECS) for measuring emission rates of formaldehyde based on an enzymatic reaction and reflectance photometry." *Environ Sci Technol.* **42**(12): 4472-4477.
- Singer, B. C., *et al.* (2006). "Indoor secondary pollutants from cleaning product and air freshener use in the presence of ozone." *Atmospheric Environment* **40**(35): 6696-6710.
- Sinha, V., *et al.* (2009). "The effect of relative humidity on the detection of pyrrole by PTR-MS for OH reactivity measurements." *International Journal of Mass Spectrometry* **282**(3): 108-111.
- Sleiman, M., *et al.* (2010). "Formation of carcinogens indoors by surface-mediated reactions of nicotine with nitrous acid, leading to potential thirdhand smoke hazards." *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**(15): 6576-6581.
- Sofuoglu, S. C., *et al.* (2011). "An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools." *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **214**(1): 36-46.
- Sollinger, S., *et al.* (1993). "Indoor air pollution by organic emissions from textile floor coverings. Climate chamber studies under dynamic conditions." *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere* **27**(2): 183-192.

- Solomon, S. J., *et al.* (2008). "VOC Concentrations in an Indoor Workplace Environment of a University Building." *Indoor and Built Environment* **17**(3): 260-268.
- Sparks, L. E., *et al.* (1996). "Gas-Phase Mass Transfer Model for Predicting Volatile Organic Compound (VOC) Emission Rates from Indoor Pollutant Sources." *Indoor Air* **6**: 31-40.
- Squinazi, F. (2002). "La pollution de l'air à l'intérieur des bâtiments (allergènes exclus)." *Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique* **42**(3): 248-255.
- Srivastava, A., *et al.* (2006). "Volatile organic compounds in ambient air of Mumbai—India." *Atmospheric Environment* **40**(5): 892-903.
- Steinemann, A. (2015). "Volatile emissions from common consumer products." *Air Quality, Atmosphere & Health* **8**(3): 273-281.
- Sun, X., *et al.* (2015). "Experimental study on volatile organic compounds (voc) in normal human exhaled breath." *Proceedings to Indoor Air conference*: 183-198.
- Taipale, R., *et al.* (2008). "Technical Note: Quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS – measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods." *Atmos. Chem. Phys.* **8**(22): 6681-6698.
- Testo.fr. "<http://www.testo.fr/>."
- Tichenor, A. (2010). Indoor Air Pollution. In *The Hand book of Environmental Chemistry*.
- Tichenor, B. A., *et al.* (1991). "The Interaction of Vapour Phase Organic Compounds with Indoor Sinks." *Indoor air* **1**(1): 23-35.
- Tichenor, B. A., *et al.* (1991). "The Interaction of Vapour Phase Organic Compounds with Indoor Sinks." *Indoor air* **1**(1): 23-35.
- Tiffonnet, A.-L. (2000). Contribution à l'analyse de la qualité de l'air intérieur: influence des transports de composés organiques volatils (COV) entre les parois et l'ambiance. Thèse de doctorat, Université de la Rochelle.
- Tiffonnet, A.-L., *et al.* (2002). "Sorption Isotherms of Acetone on Various Building Materials." *Indoor and Built Environment* **11**(2): 95-104.
- Treybal, R. E. (1981). Mass-transfer operations. McGraw-Hill International Editions. Paris.
- US-EPA "<http://www.epa.gov/region1/topics/air/indoorair.html>."
- Van Der Wal, J. F., *et al.* (1998). A Quick Screening Method for Sorption Effects of Volatile Organic Compounds on Indoor Materials, Munksgaard International Publishers. **8**: 103-112.
- Verrièle M., *et al.* (2015). "The MERMAID study: Indoor Air Quality in ten Low Energy Buildings in France; Indoor and Outdoor average Pollutant Concentrations and Risk Assessment." *Indoor Air Journal*.
- Wallace, L. (1996). "Indoor Particles: A Review." *Journal of the Air & Waste Management Association* **46**(2): 98-126.
- Wallace, L. A., *et al.* (1987). "Emissions of volatile organic compounds from building materials and consumer products." *Atmospheric Environment (1967)* **21**(2): 385-393.
- Waltong, N. (1989). "AIRNET, A computer program for building air flow network modelling. ." *Gaithersbourg (USA) : National Institute of Standards and Technology*.
- Warneke, C., *et al.* (2005). "Development of Proton-Transfer Ion Trap-Mass Spectrometry: On-line Detection and Identification of Volatile Organic Compounds in Air." *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **16**(8): 1316-1324.
- Weschler, C. J. (2000). "Ozone in indoor environments: concentration and chemistry." *Indoor Air* **10**(4): 269-288.
- Weschler, C. J. (2011). "Chemistry in indoor environments: 20 years of research." *Indoor Air* **21**: 205-218.
- Weschler, C. J., *et al.* (1992). "Indoor ozone and nitrogen dioxide: A potential pathway to the generation of nitrate radicals, dinitrogen pentoxide, and nitric acid indoors." *Environmental Science & Technology* **26**(1): 179-184.
- White, F. M. (1988). Heat and Mass Transfer. New York, Addison-Wesley Pub. Co.
- WHO (2014) "Burden of Disease from Household Air Pollution for 2012."

- WHO (a). "Indoor air pollutants: exposure and health, W.R. Publications, Editor. 1983, Regional Office for Europe, Copenhagen WHO: Copenhagen. p. 48."
- WHO (b). "World Health Organization, 1989. "Indoor air quality: organic pollutants." Report on a WHO Meeting, Berlin, 23-27 August 1987. EURO Reports and Studies 111. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe."
- Wolkoff, P., *et al.* (1995). "Application of the Field and Laboratory Emission Cell "FLEC" - Performance Study, Intercomparison Study, and Case Study of Damaged Linoleum in an Office." *Indoor Air* **5**(3): 196-203.
- Wolkoff, P., *et al.* (1993). "Documentation Of Field And Laboratory Emission Cell "FLEC": Identification Of Emission Processes From Carpet, Linoleum, Paint, And Sealant By Modeling*." *Indoor Air* **3**(4): 291-297.
- Wolkoff, P., *et al.* (2005). "Emission cells and comparison to small chambers for materials emissions testing." *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* **65**(3): 93-98.
- Won, D., *et al.* (2000). "New Indoor Carpet as an Adsorptive Reservoir for Volatile Organic Compounds." *Environmental Science & Technology* **34**(19): 4193-4198.
- Won, D., *et al.* (2001). "Validation of the surface sink model for sorptive interactions between VOCs and indoor materials." *Atmospheric Environment* **35**(26): 4479-4488.
- Xiang, Y., *et al.* (2012). "Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area." *Environmental Pollution* **162**(0): 15-28.
- Yamashita, S., *et al.* (2012). "Emission sources and their contribution to indoor air pollution by carbonyl compounds in a school and a residential building in Shizuoka, Japan." *Indoor and Built Environment* **21**(3): 392-402.
- Yang, X., *et al.* (2001). "A mass transfer model for simulating VOC sorption on building materials." *Atmospheric Environment* **35**(7): 1291-1299.
- Zhang, J., *et al.* (2002). A critical review on studies of Volatile Organic Compound (VOC) sorption by building materials. *ASHRAE Transactions*, Atlantic City, NJ.
- Zhang, L. Z., *et al.* (2003). "Laminar fluid flow and mass transfer in a standard field and laboratory emission cell." *International Journal of Heat and Mass Transfer* **46**(1): 91-100.
- Zhang, X., *et al.* (2014). "Model for screening-level assessment of near-field human exposure to neutral organic chemicals released indoors." *Environmental Science and Technology* **48**(20): 12312-12319.
- Zhang, Y., *et al.* (1996). "Modelling of Material Emission Processes." *Proceedings of the 7th International Conference of Indoor Air Quality and Climate, Nagoya (Japan)* **1**: 937-942.

Annexe I

Liste non-exhaustive par les principaux COV classés par type de familles chimiques

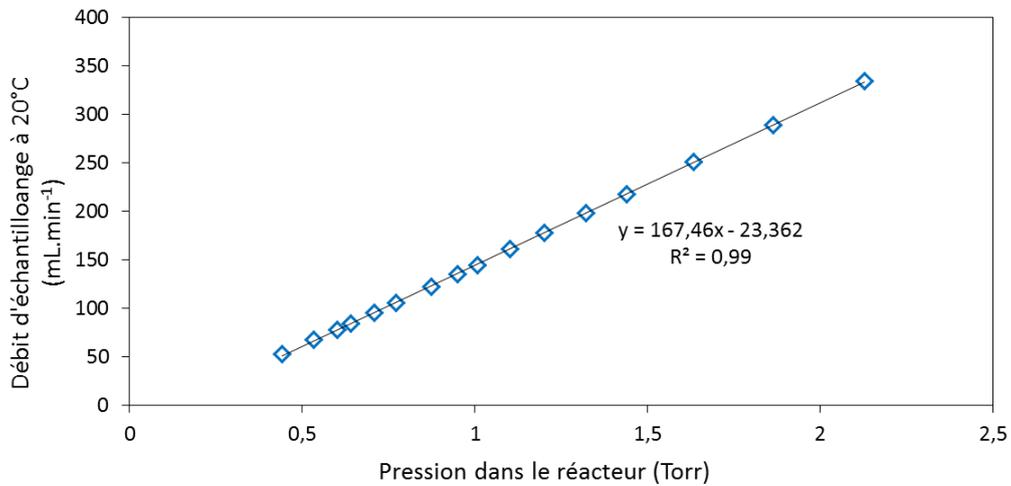
Familles chimiques		Exemple de composés	Nombre de carbone ou formule	Caractéristiques
Hydrocarbures aliphatiques	Alcanes	Méthane, éthane, propane, butane	C ₁ à C ₄	Gaz
		Pentane, hexane, octane	C ₅ à C ₈	Liquide volatil
			C ₉ à C ₁₆ > C ₁₆	Liquide peu volatil Solide
	Alcènes	Ethylène	C ₂	
		Propylène	C ₃	
		Butylène	C ₄	
		1,3-Butadiène	C ₄	Cancérogène
Alcyne	Acétylène	C ₂		
Hydrocarbures alicycliques	Monoterpènes	α-pinène, β-pinène, δ-3-carène, limonène et pinène	C ₁₀	
	Sesquiterpènes, Diterpènes		C ₁₅	Allergisantes
			C ₂₀	
Hydrocarbures aromatiques		Benzène	C ₆ H ₆	Certains cancérogènes
		Toluène	C ₆ H ₅ -CH ₃	
		Xylène	C ₆ H ₅ -(CH ₃) ₂	
		Ethyl benzène	C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅	
		Styrène	C ₆ H ₅ -CH = CH ₂	
Hydrocarbures substitués	Halogénés	Dérivés d'hydrocarbures aliphatiques Chlorure de méthyle, Chlorure de méthylène (dichlorométhane), Chloroforme (trichlorométhane) et Tétrachlorure de carbone (tétrachlorométhane) Chlorure de Vinyle, Dichloroéthylène, Trichloroéthylène, Tétrachloroéthylène (perchloroéthylène)	CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ et CCl ₄ C ₂	
		Dérivés d'hydrocarbures aromatiques Chlorobenzène, Chlorotoluène, PolyChloroBiphényles (PCB)		

Hydrocarbures substitués	Alcools	Méthanol	$\text{CH}_3\text{-OH}$	Toxiques
		Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	
		Propanol (2 isomères)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	
		Butanol (plusieurs isomères)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	
	Alcools (diol)	Ethylène glycol	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	
		Propylène glycol (2 isomères)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	
	Aldéhydes	Formaldéhyde	H-C(=O)H	Toxiques
		Acétaldéhyde	$\text{CH}_3\text{-C(=O)H}$	
		Propanal, Butanal		Irritant respiratoire puissant
	Acroléine	$\text{H}_2\text{C=CH-CHO}$		
	Cétones	Acétone, Méthyléthylcétone (butanone ou MEK*), Méthylisobutylcétone (4-méthyl-2-pentanone ou MIBK*), Cyclohexanone	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$	Irritants respiratoires
	Ethers	méthylglycol (EGME*), Ethylglycol, Propylglycol, Butylglycol, 2-méthoxy-1-propanol (2PG1ME*), Méthylidiglycol (DEGME*), Diméthyltriglycol (TEGDME*), Acétate d'éthylglycol (EGEEA*)		Toxicité moindre Puissant irritant respiratoire
	Esters	Acétate d'éthylglycol (EGEEA*)		Produits de nettoyage, vernis et peintures
Acides	Acide formique et Acide acétique		Irritants respiratoires	
Amines, amides et nitriles	Acrylonitrile		Cancérogène	

*Acronyme anglais du composé

Annexe II

A- Mesure du débit d'échantillonnage du PTR-MS au laboratoire en fonction de la pression dans le réacteur ayant une température de 40°C



L'équation empirique suivante permet de déterminer le débit d'échantillonnage du PTR-MS en fonction de la pression dans le réacteur :

$$D = 167.46P - 23.362$$

Avec :

D débit d'échantillonnage du PTR-MS (mL.min⁻¹) et,

P pression à l'intérieur du réacteur du PTR-MS (fixée à 1 Torr dans les conditions de ce travail)

B- Procédure de traitement des résultats bruts du PTR-MS

Selon Lindinger *et al.* (1998), le signal enregistré par le PTR-MS pour un composé protoné est proportionnel à la concentration en ions détectés si la proportion d'ions hydronium (H_3O^+) consommés dans le réacteur lors des réactions de transfert de proton est faible, c.-à-d. inférieure à quelques pourcents de la concentration initiale injectée dans la cellule DRIFT du PTR-MS. De plus, les études de De Gouw *et al.* (2007) et de Sinha *et al.* (2009) ont montré que la sensibilité du PTR-MS dépend du taux d'humidité de l'échantillon analysé. Afin de prendre en compte l'effet de l'humidité sur le signal enregistré et une dérive potentielle des ions H_3O^+ , le signal mesuré pour un temps d'intégration donné par le PTR-MS à la masse $M+1$, M étant la masse molaire du COV suivi, est normalisé en fonction du signal d'ions $H_3^{18}O^+$ mesuré à la masse 21 (en nombre de coups noté ct), et du signal des ions H_3O^+ complexés avec une molécule d'eau sous forme d'un cluster ionique $H_3^{18}O^+(H_2^{16}O)$ ou $H_3^{16}O^+(H_2^{18}O)$ mesuré à la masse 39 (en ct). Les signaux des ions H_3O^+ et des clusters d'eau $H_3O^+(H_2O)$ ont été suivis aux masses correspondantes à l'isotope ^{18}O et non à celles correspondantes à l'isotope ^{16}O de l'oxygène, puisque les ions formés avec ^{16}O sont très abondants et les signaux obtenus sont saturés. Il en découle l'équation suivante, qui permet de calculer le signal normalisé du composé détecté en nombre de coups normalisés (ncts ou normaux-coups par seconde):

$$I_{COVH^+(ncts)} = \frac{I_{COVH^+(ct)} \times 150000}{I_{H_3O^+(ct)} \times 500 + X_{COVH^+} \times I_{H_3O^+(H_2O)(ct)} \times 250} \quad \text{Equation A2 - 1}$$

Avec :

I_{COVH^+} le signal du COV mesuré et détecté sous la forme de $COVH^+$

$I_{H_3O^+}$ le signal des ions H_3O^+ mesuré à la masse m/z 21

$I_{H_3O^+(H_2O)}$ le signal des clusters ioniques $H_3O^+(H_2O)$ mesuré à la masse m/z 39

150 000 le nombre de coups/seconde des ions primaires H_3O^+ utilisé comme une valeur moyenne pour normaliser le signal (le facteur de normalisation choisi est 150000 cts d'ions primaires H_3O^+ , ce qui représente la quantité d'ions réellement disponible dans notre instrument, et non 10^6 cts comme il est régulièrement reporté dans la littérature)

500 le rapport d'abondance isotopique entre $H_3^{18}O^+$ et $H_3^{16}O^+$;

250 le rapport d'abondance isotopique entre $H_3^{18}O^+(H_2^{16}O)$ ou $H_3^{16}O^+(H_2^{18}O)$ et $H_3^{16}O^+(H_2^{16}O)$,

X_{COVH^+} le coefficient de dépendance du signal I_{COVH^+} avec l'humidité relative du gaz échantillonné, (ce facteur a été déterminé expérimentalement dans le cadre des travaux d'optimisation des mesures réalisées par le PTR-MS utilisé).

Afin de calculer la fraction molaire du COV en ppb, il suffit de diviser le signal normalisé du COV par la sensibilité normalisée du PTR-MS (déterminée par étalonnage), selon l'équation A2-2 :

$$X_{COV(ppb)} = \frac{I_{COVH^+(ncts)}}{Sensibilité_{(ncts.ppb^{-1})}} \quad \text{Equation A2 - 2}$$

Warneke *et al.* (2005) ont défini la sensibilité normalisée d'un PTR-MS pour chaque COV comme étant le signal normalisé des ions $COVH^+$ obtenu pour un rapport de mélange volumique de 1ppbv et normalisé par rapport à 1 million de coups/s des ions primaires (H_3O^+). L'unité de la sensibilité est donc donnée en coups normalisés/seconde et par ppbv (ncts/ppbv). Dans le cas de notre travail, la sensibilité du PTR-MS vis-à-vis d'un COV est donnée par le signal des ions $COVH^+$ normalisé à 150000 coups/s des ions primaires H_3O^+ , définis suite à des travaux de calibration effectués sur l'instrument lors de sa mise en place..

L'évolution de la sensibilité a été vérifiée régulièrement pour chaque COV, et ce avant chaque essai d'adsorption-désorption selon la procédure d'étalonnage suivante :

- l'air zéro est échantillonné afin de mesurer le bruit de fond à chaque masse d'intérêt ;
- le gaz étalon, dilué avec ce même air zéro, est échantillonné à différentes concentrations, dans la gamme de 50 à 250 ppb pour le benzène, de 100 à 500 ppb pour les composés C8 aromatiques et de 150 à 750 ppb pour le toluène, pour une durée moyenne de 13 minutes jugée suffisante pour avoir un signal stable permettant de moyennner le nombre de coups ; et
- l'air zéro est échantillonné à nouveau.

L'équation A2-3 permet de calculer les concentrations en $\mu g.m^{-3}$:

$$[COV]_{(\mu g.m^{-3})} = [COV]_{(ppb)} \times MM_{COV} \times \frac{10^{-3}}{V_m} \quad \text{Equation A2 - 3}$$

Avec :

MM la masse molaire du COV ($g.mol^{-1}$) et,

V_m le volume molaire déterminé à 23°C et à 1atm de pression ($L.mol^{-1}$).

C- Composition du canister certifié par IONIMED utilisé pour l'étalonnage

Composés	Rapport de mélange (ppm)	Incertitudes (%)
Méthanol	1,05	± 5
Acetonitrile	1,06	± 5
Acétaldéhyde	1,04	± 5
Acroléine	0,91	± 5
Acétone	0,99	± 5
Isoprène	0,94	± 5
Crotonaldéhyde	0,92	± 5
2-Butanone	0,97	± 5
Benzène	0,99	± 5
Toluène	0,93	± 5
o-Xylène	0,97	± 5
Chlorobenzène	0,98	± 5
a-Pinène	0,97	± 5
1,2-Dichlorobenzène	1,04	± 5
1, 2, 4- Trichlorobenzène	1,00	± 5

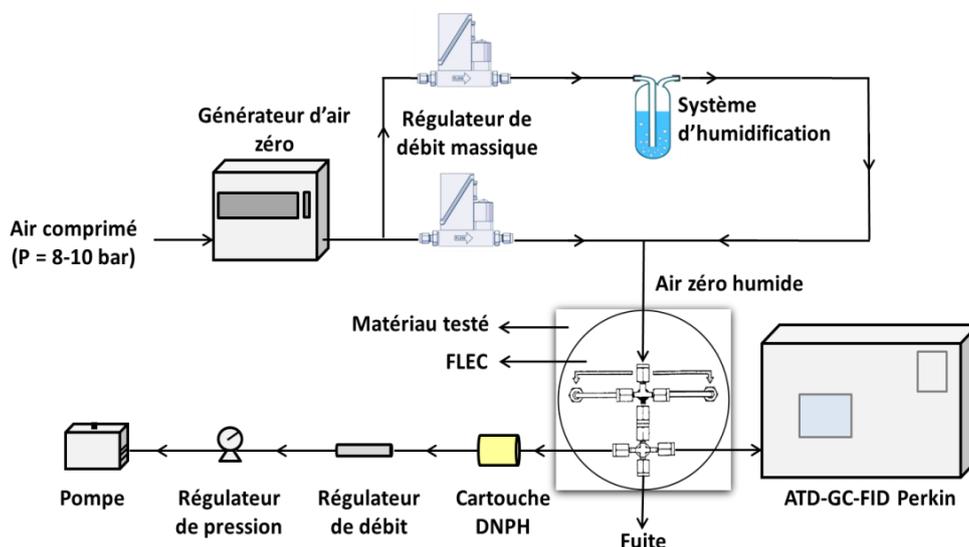
Annexe III

A - Concentrations moyennes (4,5jours) mesurées dans la salle de classe instrumentée du bâtiment THPE 3 en période inoccupée et occupée

COV	Concentrations Intérieures ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)							
	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum
	Occupé				Inoccupé			
Formaldéhyde	16	16	8,1	25	18	13	4,9	37
Acétaldéhyde	6,0	5,2	3,7	10	6,6	6,0	1,6	11
Propanal	3,0	2,0	0,86	6,9	2,9	2,0	0,4	6,7
Pentanal	4,4	4,7	2,0	6,4	3,7	3,1	1,1	7,7
Hexanal	9,6	9,8	4,9	13	11	9,1	1,1	20
Benzaldéhyde	0,44	0,38	0,18	0,98	0,5	0,4	0,0	1,2
Acétone	80	53	18	387	71	20	3,2	440
2-Butanone	22	15	4,4	96	11	9,5	2,3	22
Benzène	1,27	1,1	0,50	2,2	1,3	1,1	0,56	4,2
Toluène	13	5,5	1,7	47	11	3,4	1,1	45
Ethylbenzène	2,5	1,3	0,60	9,1	2,4	1,6	0,30	5,8
m,p-Xylènes	5,0	3,0	1,17	18	4,7	2,8	0,81	12
o-Xylène	1,4	0,80	0,34	3,8	1,5	0,72	0,28	4,0
Styrène	0,76	0,72	0,41	1,1	0,66	0,56	0,20	1,3
1,2,4-Triméthylbenzène	1,2	1,09	0,33	2,5	1,0	1,1	0,37	2,0
Décane	1,1	0,84	0,00	3,0	0,79	0,43	0,00	2,9
Undécane	1,1	0,65	0,40	2,6	0,71	0,43	0,16	1,8
2-butoxyéthanol	1,2	0,58	0,28	4,6	1,3	0,5	0,2	5,6
1-méthoxypropanol	2,0	1,4	0,21	7,6	3,6	0,8	0,2	12
2-butoxyéthylacetate	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
1-méthoxypropylacetate	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
α -pinène	3,9	1,8	0,51	12	5,5	1,2	0,3	24
Limonene	1,8	1,4	0,36	5,86	1,0	0,5	0,0	3,2
Trichlorobenzene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Tetrachlorobenzene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
1,4dichlorobenzene	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ozone	3,1	3,9	1,10	4,7	6,9	5,0	1,0	20
NO ₂	15	18	5,9	22	12,4	12	3,6	20

B - Mesures des taux d'émissions par TD-GC-FID et sur cartouches

La mesure des taux d'émissions des surfaces sélectionnées a été réalisée pour une large gamme de COV, au moyen d'une deuxième cellule FLEC utilisée selon le montage présenté schématiquement sur la figure suivante.



Dispositif expérimental mis en place sur le terrain pour la mesure des taux d'émissions de COV par les surfaces.

Conformément à la norme (ISO16000-10, 2006), la cellule FLEC dédiée à la mesure des taux d'émissions est alimentée par un flux d'air zéro à une température de 23 ± 2 °C, un taux d'humidité relative de 50 ± 5 % et un débit constant de 300 ± 5 ml.min⁻¹. Elle est reliée en sortie à un analyseur du type ATD-GC-FID permettant une mesure on-line d'une large gamme de COV, avec une résolution temporelle de 1 heure 30 min. Les composés carbonylés (aldéhydes et cétones), entre autre, le formaldéhyde, ont été mesurés par des prélèvements sur des cartouches DNPH analysées en différé au laboratoire par chromatographie liquide du type HPLC-UV. Le débit dans la ligne reliée à l'ATD-GC-FID est maintenue à 100 ml.min⁻¹, qui lui-même prélève l'échantillon dans cette ligne à un débit de 20 ml.min⁻¹ pendant 30 min. Le débit prélevé sur la cartouche DNPH est également réglée à 140 ml.min⁻¹ grâce à un système de régulateur de débit par orifice critique et un régulateur de pression assurant la stabilité du débit tout le long de l'expérience. Une pompe placée en aval permet d'assurer le prélèvement sur la cartouche. Afin d'éviter un prélèvement non représentatif de l'air présent dans l'enceinte de la FLEC, le prélèvement d'air est fait à un débit inférieur au débit d'alimentation et une fuite est installée en sortie de la FLEC permet d'éviter toute contamination par l'air ambiant. La norme (ISO16000-10, 2006) exige la réalisation de duplicats d'échantillons au bout de (72 ± 2) heures et (28 ± 2) jours. N'ayant pas la possibilité de réaliser des mesures aussi longues pour les dix surfaces sélectionnées sur une campagne durant deux semaines, notre objectif s'est

tourné vers une première hiérarchisation des surfaces selon leur taux d'émissions par réalisation de mesures durant (24 ± 2) heures par surface. Ainsi, une phase de balayage de 12 heures par surface précède la phase de suivi des concentrations qui dure également 12 heures.

➤ **Prélèvement sur cartouches DNPH et analyse par HPLC-UV :**

Cette méthode largement utilisée par la communauté scientifique, consiste au piégeage des aldéhydes et des cétones au moyen de cartouches commercialisées par la société WATERS® et contenant des microbilles de silica-gel imprégnées de DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine). Selon le composé réagissant avec la DNPH, les dérivés phénylhydrazones sont différents ce qui permet la quantification des différents composés carbonylés. Techniquement, le prélèvement de ces espèces sur le terrain a été réalisé à un débit de $300\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 12 heures ce qui correspond à 216 litres d'air échantillonnés. Une fois prélevées, les cartouches DNPH ont été stockées dans une glacière et analysées dans les 2 semaines suivant leur prélèvement afin d'éviter toute dégradation des composés piégés.

La méthode utilisée pour l'analyse de ces cartouches est la méthode de chromatographie liquide à haute performance HPLC, associée à un détecteur ultra-violet (UV). Les composés carbonylés piégés sur l'adsorbant solide des cartouches sont désorbés chimiquement par l'acétonitrile. L'éluat ainsi obtenu est injecté dans la chaîne analytique et la séparation des composés est réalisée grâce à la présence de deux phases aux polarités différentes. A la sortie de la colonne, les différents composés sont alors détectés par le détecteur UV permettant une quantification optimale à une longueur d'onde de 365 nm. Les coefficients de réponse de l'appareil ont été déterminés par l'injection et l'analyse d'une solution étalon SUPELCO® fournie par Sigma Aldrich et contenant différents phénylhydrazones de composés carbonylés et dont les concentrations sont connues et certifiées.

➤ **Analyse on-line par TD-GC-FID :**

La mesure des autres composés organiques volatils non oxygénés a été réalisée par une méthode chromatographique. La chaîne analytique utilisée est constituée d'un préconcentrateur Turbo Matrix TD (*Perkin Elmer*) fonctionnant en mode on-line et relié à une chromatographie en phase gazeuse GC (*Gaz Chromatography*) constitué de deux colonnes associées à deux détecteurs à ionisation flamme FID (*Flamme Ionization Detection*).

Le préconcentrateur assure le prélèvement d'un volume connu (de 600mL) d'air ambiant et les composés sont adsorbés par le piège à température subambiante et qui est maintenu à une température de -35°C grâce à un système de refroidissement par effet Peltier. L'avantage d'un tel système de refroidissement est qu'il ne nécessite pas d'azote liquide, ce qui facilite l'implantation de la chaîne de mesure sur le terrain. Par contre, le système de refroidissement par effet Peltier ne permet pas d'atteindre des températures aussi basses qu'avec l'azote liquide (-30°C contre -180°C),

il faudra donc augmenter l'efficacité de rétention du piège pour compenser cette différence. Donc ce piège est constitué de deux types d'adsorbants, Carbopack B et Carbosieve SIII, afin d'augmenter l'efficacité de rétention du piège pour une meilleure séparation d'une large gamme de composés.

Suite au prélèvement, le piège est maintenu à une température de 43°C pendant 12min. Ensuite, deux gradients de température sont appliqués pour chauffer le piège jusqu'à 200°C. Le piège étant maintenu à cette température pendant 30 minutes, les composés sont désorbés et injectés dans le chromatographe (Auto-System, Perkin Elmer) pour la séparation et l'analyse. Au cours de l'injection, une partie de l'échantillon désorbé est rejetée dans l'atmosphère à l'aide d'un diviseur nommé « *outlet split* » et placé entre la sortie du piège et l'entrée de la colonne.

Une fois l'échantillon est injecté, la séparation est assurée par un système bidimensionnel de colonnes capillaires équipé d'un système de commutation. La première colonne est une colonne CP Sil 5CB (50 m x 0,25mm x 1 µm) utilisée pour la séparation des composés ayant entre six et dix atomes de carbone, et la deuxième est une colonne Plot Al₂O₃/Na₂SO₄ (50 m x 0,32mm x 5 µm) pour les composés ayant deux à cinq atomes de carbone. L'utilisation de deux colonnes capillaires permet une bonne séparation aussi bien pour les composés lourds que pour les légers, résout dans une large mesure les problèmes de coélution et évite l'élargissement des pics pour les composés lourds qui peut être responsable d'une augmentation des limites de détection.

L'analyse quantitative se fait par un étalonnage à l'aide d'un mélange gazeux étalon (*bouteille étalon du National Physical Laboratory – NPL raccordée au SI, N° de référence 2009110012*) et des coefficients de réponse théoriques. Le mélange étalon comporte 29 composés (16 COV légers et 13 lourds) avec des concentrations aux alentours de 4 ppb pour les différents COV avec leurs incertitudes respectives.

Les résultats des taux d'émissions déterminés pour ces mesures sont rassemblés dans le tableau suivant.

Résultats de la mesure des taux d'émission pour les principaux COV par TD-GC-FID et par des prélèvements sur cartouches DNPH.

	Taux d'émissions ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)																											
	Formaldéhyde			Acétaldéhyde			Toluène			o-xylène		1,2,3-TMB		α -Pinène		β -pinène + décane		Camphène + 1,2,4 TMB		Limonène		Nonane		Undécane		Méthanol		
	n	\bar{X}	σ	n	\bar{X}	σ	n	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	n	\bar{X}	σ
Dalle de plafond	5	22	7,5	4	0,7	0,4	3	<0,9		<0,1		1,3	1,1	1,3	1,2	0,83	1,04	10,6	9,6	1,8	2	<0,1		0,8	0,7	2	<3	
Sol vert	5	1,9	0,9	4	<0,5		5	76	44	0,5	0,5	<0,2		1,1	1,6	1,46	2,39	0,75	0,44	0,3	0,1	2,0	1,6	3,53	2,58	2	3,0	2,6
Sol blanc	2	<1,5		2	0,6	0,1	2	57	47	<0,1		<0,2		0,6	0,28	0,6	0,28	0,88	0,87	<0,1		2,0	0,64	3,66	1,79	2	4,1	4,1
Mur Blanc Béton	2	2,1	1	1	0,8		2	<0,9		<0,1		<0,2		<0,4		<0,4		<0,5		<0,1		<0,1		<0,2		2	15	3,8
Mur Vert Placo	3	2	1,2	4	0,6	0,3	3	<0,9		<0,1		<0,2		<0,4		<0,4		<0,5		<0,1		<0,1		<0,2		1	<3	
Mur Blanc Placo	1	<1,5		1	<0,5		1	<0,9		<0,1		<0,2		<0,4		<0,4		<0,5		<0,1		<0,1		<0,2		1	<3	
Tableau blanc	3	1,7	0,6	1	<0,5		1	<0,9		<0,1		<0,2		<0,4		<0,4		<0,5		<0,1		<0,1		<0,2		1	<3	
Coffrage bois	1	<1,5		1	1,1		1	<0,9		<0,1		<0,2		<0,4		<0,4		<0,5		<0,1		<0,1		<0,2		1	<3	
Porte Blanche	1	2,5		1	1,6		1	<0,9		<0,1		<0,2		<0,4		<0,4		<0,5		<0,1		<0,1		<0,2		1	17,5	
Porte verte	5	2,3		4	0,8	0,4	4	<0,9		<0,1		<0,2		<0,4		<0,4		<0,5		<0,1		<0,1		<0,2		2	20	1,2

n = nombre de mesures, \bar{X} = moyenne et σ = écartype

Pour toutes les surfaces :

Benzène <0,3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
 m,p-Xylène <0,7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$

Styrène <0,7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
 Octane <0,4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$

Dodécane <1,3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$

Résumé

La qualité de l'air intérieur QAI constitue une problématique de recherche en plein essor vu son impact sanitaire et environnemental. Outre la diversité des polluants dans les espaces confinés, de nombreux facteurs influencent la QAI. Alors que les modèles de prédiction de la QAI sont restreints aux paramètres d'émissions de polluants et leurs transports aérauliques, la réactivité chimique et les processus de sorption aux surfaces sont peu évalués à l'échelle du terrain. Ainsi, il est particulièrement intéressant de renseigner les paramètres de sorption des Composés Organiques Volatils (COV) à la surface des matériaux de construction selon une démarche plus représentative des conditions réelles afin de mieux prédire leurs concentrations.

L'objectif de cette thèse est de développer une nouvelle méthode pour caractériser *in-situ* les processus de sorption des COV aux surfaces intérieures, par un couplage d'une cellule d'essai d'émissions (FLEC) à spectromètre de masse à transfert de proton (PTR-MS). La méthodologie développée au laboratoire a été validée en comparaison avec la méthode de référence basée sur de grandes chambres d'essai d'émission utilisables uniquement au laboratoire. La nouvelle méthodologie a été déployée sur le terrain lors de deux campagnes de mesures intensives menées dans un collège performant en énergie. Cette étude a porté sur la détermination des paramètres de sorption de nombreux COV pour différentes surfaces et l'évaluation de leur variabilité spatio-temporelle. Les paramètres de sorption déterminés au moyen de cette méthode transportable, rapide et non destructive, doivent être utilisés en données d'entrée à un modèle de prédiction de la QAI.

Mots clés : qualité de l'air intérieur, composés organiques volatils, processus de sorption, matériaux de construction, mesures in-situ, modèles de prédiction.

Abstract

Indoor air quality IAQ is a main concern attracting more researches since its impact on environment and human health is becoming obvious. Besides the diversity of pollutants indoors, several processes may affect IAQ. While the major part of IAQ models still limited on the parameters describing the pollutants emissions and their transport by the air flow, the reactivity phenomena and the sorption of pollutants on surfaces are still poorly characterized on the field scale. In addition, the representativeness of sorption parameters derived from laboratory experiments to predict indoor air concentrations on the field, is still a source of uncertainties. Therefore, it is particularly interesting to evaluate sorption parameters of Volatile Organic Compounds (VOCs) on the surface of building materials, in a more representative way to better predict their indoor air concentrations.

The main objective of this thesis is to develop a new method to characterize *in-situ* VOCs sorption processes on indoor surfaces, by coupling a Field and Laboratory Emission Cell (FLEC) with a proton transfer mass spectrometer (PTR-MS). The methodology developed and characterized in the laboratory, was compared to the method used in literature on the laboratory scale and based on larger emission test chambers. The new method was used on the field during two intensive field campaigns conducted in an energy efficient college. Sorption parameters of a large number of VOCs were determined for the main surfaces as well as their spatial and temporal variability. Using this transportable, fast and non-destructive method, derived sorption parameters could be used as data inputs to an indoor air model.

Keywords: indoor air quality, volatile organic compounds, sorption processes, building materials, in-situ measurements, predictions models.