



HAL
open science

Caractérisation et modélisation des transports de polluants dans les environnements intérieurs

Patrice Blondeau

► **To cite this version:**

Patrice Blondeau. Caractérisation et modélisation des transports de polluants dans les environnements intérieurs. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de La Rochelle, 2008. tel-00351567

HAL Id: tel-00351567

<https://theses.hal.science/tel-00351567>

Submitted on 9 Jan 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES EN SCIENCES

présentée devant

L'UNIVERSITE DE LA ROCHELLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR HABILITE EN SCIENCES

par

PATRICE BLONDEAU

Maître de Conférences à l'Université de La Rochelle

Chercheur au Laboratoire d'Etude des Phénomènes de Transfert et de l'Instantanéité : Agro-ressources et Bâtiment, UPRES EA 2119

CARACTERISATION ET MODELISATION DES TRANSPORTS DE POLLUANTS DANS LES ENVIRONNEMENTS INTERIEURS

Soutenance le 25 Novembre 2008 devant la commission d'examen composée de :

F. ALLARD	Professeur à l'Université de La Rochelle	Examinateur
I. COLDA	Professeur à l'UTC Bucarest	Examinatrice
M. COLOMBIER	Ingénieur DGA/CTSN	Examinateur
D. ESCUDIE	Directrice de recherche CNRS	Rapporteur
P. LE CLOIREC	Professeur à l'ENSCR	Rapporteur
J. MIRIEL	Professeur à l'Université de Rennes I	Examinateur
M. SANTAMOURIS	Professeur à l'Université d'Athènes	Rapporteur

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES EN SCIENCES

**CARACTERISATION ET MODELISATION DES TRANSPORTS DE
POLLUANTS DANS LES ENVIRONNEMENTS INTERIEURS**

PATRICE BLONDEAU

Maître de Conférences à l'Université de La Rochelle

Chercheur au Laboratoire d'Etude des Phénomènes de Transfert et de
l'Instantanéité : Agro-ressources et Bâtiment, UPRES EA 2119

SOMMAIRE

CURRICULUM VITAE	3
ACTIVITES DE RECHERCHE.....	5
PREAMBULE : CONTEXTE ET POSITIONNEMENT DES RECHERCHES	6
1- LA PROBLEMATIQUE DE LA QUALITE DE L’AIR DANS LES BATIMENTS	6
2- POSITIONNEMENT ET JUSTIFICATION DES RECHERCHES.....	8
3- ORGANISATION DU DOCUMENT.....	10
CHAPITRE I : MODELISATION DES PHENOMENES DE REACTIVITE AU SEIN DES AMBIANCES HABITEES	12
1- INTRODUCTION.....	12
2- BASE DE MODELISATION.....	16
2.1- EQUATIONS DE BILAN DANS L’AMBIANCE	16
2.2- EQUATIONS DE TRANSPORT DANS LES MATERIAUX	17
3- EXPERIMENTATIONS	26
3.1- EXPERIENCES DE SORPTION	29
3.2- DETERMINATION EXPERIMENTALE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION	38
4. APPLICATIONS.....	43
4.1- DYNAMIQUE DE SORPTION ET CONSEQUENCES SUR LA GESTION DE LA VENTILATION DANS LES BATIMENTS	43
4.2- MODELISATION DES EMISSIONS EN COV PAR LES MATERIAUX DE CONSTRUCTION	52
4.3- CARACTERISATION DE L’HETEROGENEITE DE LA POLLUTION INTERIEURE PAR LA MODELISATION ZONALE	62
4.4- ETUDE DE L’INFLUENCE DE L’HUMIDITE SUR LES INTERACTIONS GAZ/MATERIAUX.....	69
4.5- MODELISATION DE L’ATMOSPHERE D’UN SOUS-MARIN	84
CHAPITRE II : CARACTERISATION DES SYSTEMES D’EPURATION DE L’AIR INTERIEUR	89
1- MODELISATION DYNAMIQUE DES FILTRES PAR ADSORPTION	89
1.2- VALIDATION DES MODELES.....	94
1.3- MODELISATION DYNAMIQUES DES EFFETS DE LA TEMPERATURE ET DE L’HUMIDITE	102
1.4- SIMULATION DE CONFIGURATIONS OPERATOIRES REALISTES	109
2- DEFINITION DE NORMES D’EFFICACITE POUR LES EPURATEURS D’AIR DOMESTIQUES	111
2.1- RECENSEMENT ET CLASSIFICATION DES TECHNIQUES D’EPURATION	112
2.2- PROTOCOLE D’ESSAI.....	113
2.3- BANC D’ESSAI ET PREMIERS RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	114
CHAPITRE III : CARACTERISATION DE LA RELATION ENTRE POLLUTION ATMOSPHERIQUE ET POLLUTION INTERIEURE.....	116
1- MESURES	116
2- RECHERCHE DES DETERMINANTS DES CONCENTRATIONS INTERIEURES.....	120
3- MODELISATION NEURO-FLOUE	122
CONCLUSION ET PERSPECTIVES DE RECHERCHES	125

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	128
ANIMATION SCIENTIFIQUE, RESPONSABILITES COLLECTIVES ET DISTINCTIONS	134
PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....	138
PARTICIPATION A DES ACTIONS DE RECHERCHE	142
ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT.....	143

CURRICULUM VITAE

ETAT CIVIL ET SITUATION PROFESSIONNELLE

Nom : BLONDEAU

Prénom : Patrice

Date de naissance : 02/12/1969

Nationalité : Française

Situation de famille : Divorcé, 2 enfants

Adresse personnelle : 28 rue des champs, 17000 La Rochelle

Grade : Maître de Conférences

Etablissement : Université de La Rochelle

Laboratoire de rattachement : Laboratoire d'Etude des Phénomènes de Transfert et de l'Instantanéité : Agro-ressources et Bâtiment (LEPTIAB)

Section CNU : 60

FORMATION UNIVERSITAIRE

1991 Maîtrise es sciences, option Sciences Thermiques et Energétiques, Université de Franche-Comté

1992 DEA Energétique, Université de Nice Sophia-Antipolis / Ecole des Mines de Paris. Stage effectué à l'INRA de Sophia Antipolis : Etude de la reconcentration en ligne d'une solution de tri-éthylène glycol. Conception d'un appareil destiné à la déshumidification des serres horticoles. Directeurs de stage : M. André Jaffrin

1996 Doctorat spécialité Génie Civil et Sciences de l'Habitat (1996). Thèse intitulée « Contribution à l'évaluation de la qualité globale des ambiances habitées - Rôle de la ventilation en période estivale », soutenue le 12 Décembre 1996 à l'Université de La Rochelle. Directeurs de thèse : MM. F. Allard et M. Spérandio

FONCTIONS

Du 1/09/1994 au 31/08/1996 : Moniteur de l'enseignement supérieur au sein du département Génie Civil et Mécanique de l'Université de La Rochelle

Du 1/09/1996 au 31/08/1997 : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'Université de La Rochelle

Depuis le 1/09/1997 : Maître de Conférences à l'Université de La Rochelle

ACTIVITES DE RECHERCHE

PREAMBULE : CONTEXTE ET POSITIONNEMENT DES RECHERCHES

1- LA PROBLEMATIQUE DE LA QUALITE DE L'AIR DANS LES BATIMENTS

L'évolution de la pollution atmosphérique fait depuis très longtemps l'objet d'une attention particulière de la part des pouvoirs publics qui, à travers la promotion d'études scientifiques, le développement de modèles de prédiction (modèle Prév'Air par exemple pour la prédiction en temps réel des concentrations en ozone sur le territoire européen) et la création des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) se sont aujourd'hui dotés de moyens pour caractériser et appréhender correctement les problèmes. Parallèlement à cela, la qualité de l'air intérieur a longtemps été considérée comme une composante marginale des problématiques environnementales, en même temps qu'une préoccupation mineure dans le domaine du bâtiment où le premier choc pétrolier a dès la fin des années 70 très largement orienté les débats vers les problèmes d'économies d'énergie. Pour les autorités publiques sanitaires comme pour les concepteurs de bâtiments, la question de la qualité de l'air intérieur s'est ainsi longtemps résumée à la spécification de taux de renouvellement d'air ou la mise en œuvre de solutions de ventilation qui permettent à la fois de limiter l'humidité ambiante et de maîtriser les émissions de bio-effluents à l'origine de gênes olfactives.

Ce concept de la qualité de l'air intérieur est toutefois largement remis en cause aujourd'hui, ceci pour deux raisons principales. La première tient au constat corroboré par la récente publication des premiers résultats de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur que les sources de pollution internes aux bâtiments sont à la fois nombreuses et variées, et que l'on y trouve par conséquent une multitude d'espèces dont la présence prête à questionnement ; près de 800 substances physico-chimiques et agents biologiques sont ainsi répertoriés comme des polluants des ambiances intérieures, les composés organiques volatils (COV) et semi-volatils (COSV) pouvant à eux seuls représenter jusqu'à 200 ou 300 espèces différentes. La seconde est que face aux épisodes de pollution atmosphérique à l'ozone, aux oxydes d'azote ou aux oxydes de soufre dont se font de plus en plus fréquemment écho les médias, la notion même de ventilation, basée sur le principe de dilution de l'air intérieur vicié par de l'air extérieur dénué de polluants (air neuf), est fortement remise en cause : en zones urbaine et périurbaine, la ventilation peut elle même constituer un vecteur de pollution des ambiances intérieures, ce qui ne fait qu'ajouter au désarroi des acteurs de la construction au moment même où se profile en France une réforme de la réglementation sur la ventilation des bâtiments.

Quoi qu'il en soit, et quoi qu'il advienne de cette réforme, chacun est conscient que les enjeux relatifs à la qualité de l'air intérieur sont importants. Ceux-ci sont de trois ordres : enjeux sanitaires d'abord, liés à la contribution des environnements intérieurs à l'exposition des populations dans les pays industrialisés (on occultera là de manière un peu égocentrique les pays en voie de développement pour lesquels la qualité de l'air intérieur est pourtant reconnue comme un facteur de surmortalité majeur). Comme cela est très fréquemment mis en avant par la communauté scientifique œuvrant dans ce domaine, les enquêtes sur les budgets espace-temps des populations indiquent en effet que les citoyens passent près de 90% de leurs temps à l'intérieur d'espaces clos (Figure 1). De fait, le niveau de pollution dans ces microenvironnements détermine majoritairement l'exposition globale des individus à la plupart des polluants de l'air (Figure 2).

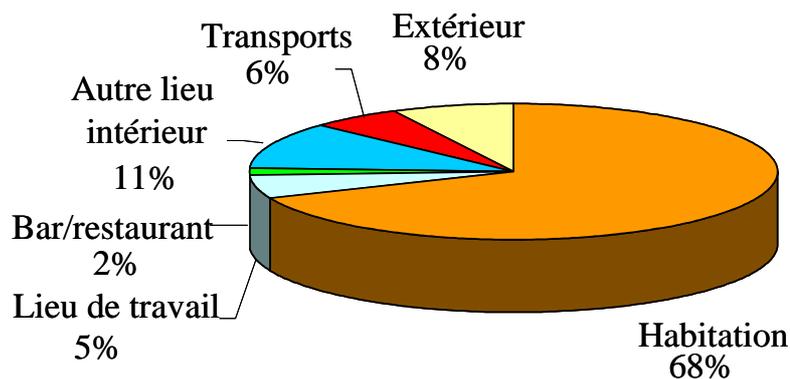


Figure 1 : Budget espace-temps de la population américaine, d'après Kleipeis et al (2001)- échantillon de 9386 personnes de tous âges réparties sur 48 états américains

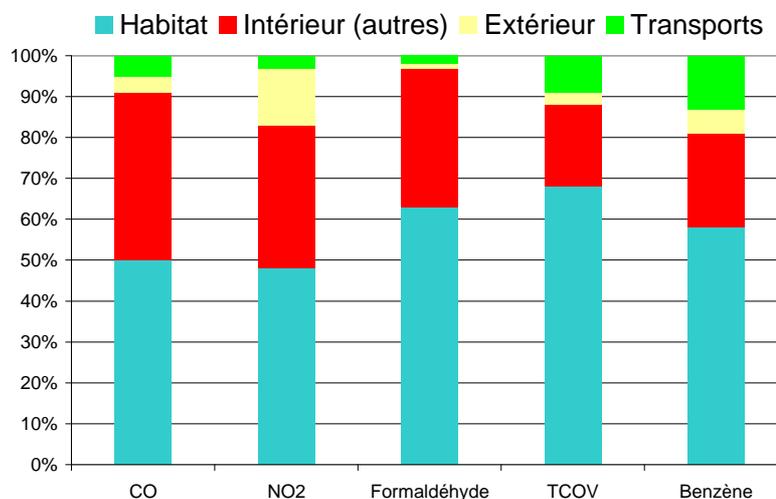


Figure 2 : Distribution de l'exposition moyenne à quelques polluants de l'air, d'après Crump et al (1999)

Les enjeux liés à la qualité de l'air intérieur sont également d'ordre économique. Il s'agit en réalité ici de faire état d'un concept à connotation très libérale introduit à la fin des années 1990 pour justifier le fait que si une mauvaise qualité de l'air intérieur ne s'apprécie pas nécessairement visuellement, elle se paye monnaie payante et trébuchante par les entrepreneurs et la société publique. Pour le comprendre, un certain nombre d'études macro-économiques se sont attachées à démontrer que pour un entrepreneur, le coût du travail est beaucoup moins lié aux infrastructures qu'à la masse salariale. En ce sens, si par le fait d'une mauvaise qualité de l'air, ou plus généralement de mauvaises conditions d'ambiance, les salariés sont absents ou peu productifs, les dépenses et les pertes financières peuvent très rapidement atteindre des sommes astronomiques.

Enfin, la maîtrise de la qualité de l'air intérieur constitue un enjeu environnemental majeur. Dans le cadre des mesures prises pour lutter contre le réchauffement climatique, les exigences en matière d'isolation des bâtiments et de performance des systèmes énergétiques ont été considérablement renforcées au cours de ces dernières années. Pour des raisons de salubrité évidentes, et même si des efforts sont demandés en termes de maîtrise des débits de ventilation et de contrôle de l'étanchéité des enveloppes, les réglementations en matière de ventilation des locaux ont en revanche très peu évolué. De ce fait, en l'absence de système de récupération de chaleur, les déperditions par renouvellement d'air peuvent aujourd'hui en France représenter

près de 50% des déperditions totales des bâtiments neufs (conformes à la RT 2005). Dans la logique de poursuite de la réduction des consommations énergétiques des bâtiments (le Grenelle de l'environnement a fixé pour objectif leur division par 4 à l'horizon 2050), il apparaît donc assez clairement que des solutions doivent dès à présent être trouvées pour réduire les charges climatiques liées au renouvellement d'air. Deux voies peuvent être explorées : la première consiste à généraliser l'utilisation de systèmes de récupération de chaleur sur les installations de ventilation / conditionnement d'air. La seconde, plus délicate à mettre en œuvre tant au plan technique que social, consisterait à réduire les taux de renouvellement d'air actuellement réglementaires en les compensant par la mise en place de systèmes d'épuration de l'air. Bien qu'il s'agisse là d'une option intéressante, ne serait-ce que parce qu'elle permettrait de pallier les problèmes d'air extérieur pollué évoqués ci-dessus, encore faut-il avoir des garanties sur l'efficacité des systèmes d'épuration disponibles, vaste question sur laquelle nous reviendrons largement dans la suite de ce document.

2- POSITIONNEMENT ET JUSTIFICATION DES RECHERCHES

Les recherches que j'ai menées à titre personnel ou à travers l'encadrement de thèses au cours des dix dernières années se sont situées au cœur des préoccupations et des problématiques qui viennent d'être énoncées. Si l'on devait dégager du contexte décrit ci-dessus quelques caractéristiques fondatrices de mon activité dans le domaine de la qualité de l'air intérieur, la première serait sans doute la pluridisciplinarité que requiert l'étude de cette thématique, et le point focal que constitue de ce fait la connaissance de la problématique globale des bâtiments. De par ma formation initiale, mes activités d'enseignement, mais aussi et surtout mon appartenance à un laboratoire où la qualité de l'air est nécessairement intégrée dans une démarche d'évolution vers une meilleure qualité globale des bâtiments, les différentes études et projets nationaux ou internationaux auxquels j'ai participé m'ont souvent positionné à l'interface entre les acteurs de la santé et du bâtiment, les scientifiques et les praticiens, ou les chimistes et les climaticiens.

La seconde caractéristique qui a présidé à l'orientation de mes activités de recherche dans le domaine de la qualité de l'air intérieur est que cette dernière constitue en définitive une science jeune où la pression des pouvoirs publics, la pression sociale, ou tout simplement les marchés économiques potentiellement juteux conduisent souvent à proposer des solutions rapidement applicables sans pour autant que tous les tenants et les aboutissants des problèmes ne soient maîtrisés. Par ce que je pense être ma fonction d'enseignant-chercheur au service d'une institution publique, et sans pour autant renier l'importance que revêt le transfert des connaissances dans le domaine des sciences pour l'ingénieur, je me suis délibérément engagé sur une voie plus fondamentale visant davantage au développement des connaissances qu'à leurs applications pratiques immédiates. Comme j'ai essayé de le faire apparaître dans ce document, la réflexion commune à l'ensemble des sujets que j'ai abordés a été de considérer que la compréhension des phénomènes, puis leur caractérisation par des principes et des lois physiques, permet de réduire les problèmes, et par suite de les traiter de manière rationnelle.

Concrètement, mes activités de recherche se sont inscrites dans le cadre général du développement d'outils de prédiction et d'évaluation de la qualité de l'air dans les espaces confinés. Pour des raisons bien compréhensibles de compétences mais aussi de politique de laboratoire, elles ont prioritairement été ciblées sur les problèmes de pollution chimique (gazeuse) plutôt que de pollution particulaire ou microbiologique. A travers différents projets ou partenariats, nous avons ainsi été amenés à considérer cinq facteurs qui déterminent les concentrations en polluants dans une ambiance habitée. Il s'agit (Figure 3) :

- des émissions par les sources internes liées à l'usage du bâtiment (émissions par les occupants et leurs activités),
- des transports par les flux d'air à travers l'enveloppe et au sein même du bâtiment,
- de l'élimination ou de la production de certaines espèces par les unités de filtration/épuration opérant dans les pièces ou au niveau du système de ventilation,
- des phénomènes de réactivité chimique homogène en phase aérienne,
- et des phénomènes de réactivité hétérogène, c'est-à-dire ici des interactions gaz/solide qui s'instaurent entre l'ambiance et les matériaux constitutifs des parois ou du mobilier.

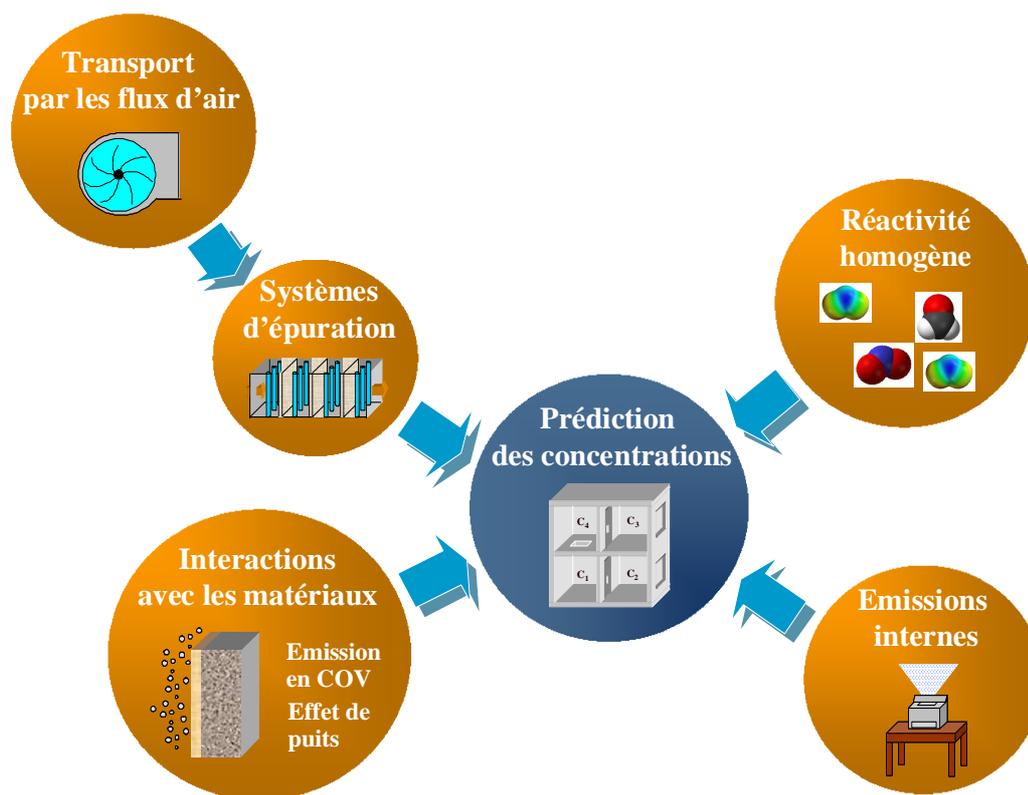


Figure 3 : Composantes du transport des polluants gazeux dans les environnements intérieurs

Ces cinq composantes n'ont cependant pas été abordées de la même manière. En partant du principe que l'identification et la caractérisation des sources anthropiques (mesure systématique des taux d'émission en polluants) incombent davantage aux centres techniques compétents qu'aux organismes de recherche, aucune démarche n'a été entreprise dans cette direction : des données existantes ont été utilisées pour réaliser les simulations. De la même manière, la modélisation des transports par les flux d'air ne présente pas de difficulté particulière à partir du moment où le problème aéraulique associé est résolu. En conséquence, ces phénomènes n'ont pas non plus fait l'objet de développements spécifiques : ils ont été traités comme une composante transversale de toutes les études, le niveau de discrétisation aéraulique du bâtiment définissant la finesse des modèles de prédiction des concentrations en polluants (modèles nodaux ou zonaux).

Finalement, nos efforts de recherche ont donc essentiellement été ciblés sur la modélisation des phénomènes de réactivité dans les espaces clos et la caractérisation des systèmes d'épuration. D'un point de vue stratégique, ce choix n'a bien sûr pas été opéré de manière anodine. Il a résulté de la conjonction de quatre facteurs :

- le constat que les phénomènes de réactivité homogène comme hétérogène peuvent avoir des effets significatifs sur la qualité de l'air intérieur mais demeurent largement méconnus dans le contexte des environnements intérieurs et mal représentés dans les outils de simulation existants ;
- le pressentiment que dans le contexte énergétique et environnemental actuel, le recours quasi systématique à des procédés d'épuration constitue sans doute une évolution inéluctable de la ventilation telle qu'elle est actuellement pratiquée ;
- la conviction que le problème de la caractérisation / modélisation des systèmes d'épuration et de leurs effets sur la qualité de l'air peut être abordé avec les mêmes méthodes que celles utilisées pour traiter des phénomènes de réactivité : en effet, ces systèmes ne consistent en définitive qu'à magnifier les phénomènes de réactivité homogène ou hétérogène qui se produisent « naturellement » dans l'ambiance par le choix de matériaux idoines ou la génération artificielle d'éléments précurseurs des réactions;
- mais aussi et surtout l'impression que par notre culture des transferts dans les environnements confinés nous avons véritablement une approche méthodologique nouvelle à apporter à la communauté scientifique majoritairement composée de chimistes qui œuvrent dans ce domaine.

3- ORGANISATION DU DOCUMENT

En relation avec l'équilibre des études dédiées à chacun des aspects qui viennent d'être évoqués, mais également par volonté de mettre en avant le cheminement dans la démarche des recherches, leur positionnement dans le contexte international, l'originalité des méthodes utilisées et le champ de perspectives qu'elles ouvrent plutôt que des résultats spécifiques, cette synthèse est en premier lieu axée sur la présentation de notre contribution à l'étude des phénomènes de réactivité au sein des ambiances intérieures (chapitre 1). Quatre études distinctes traitant de la modélisation des interactions polluants / matériaux mais utilisant un même socle de modélisation et les mêmes données expérimentales sont ainsi présentées dans le premier chapitre ; elles concernent respectivement la caractérisation des phénomènes d'adsorption/désorption induits par les parois, la modélisation des émissions en composés organiques volatils par les matériaux et la représentation de l'influence de l'humidité sur ces deux phénomènes. Le problème de la modélisation de la cinétique chimique en phase aérienne est pour sa part abordé à travers la description d'une étude à finalité très spécifique - la modélisation du transport des polluants dans les sous-marins nucléaires lanceurs d'engins de nouvelle génération (SNLE-NG) – mais dont les principes et les résultats peuvent être étendus à tout type de bâtiments.

La deuxième partie du document traite pour sa part de la problématique de l'épuration de l'air intérieur à travers deux études. La première, qui se situe dans la lignée directe des travaux sur la modélisation des interactions polluants/matériaux du bâtiment, concerne l'évaluation du potentiel des filtres par adsorption pour la réduction de l'exposition des occupants. La seconde, en lien direct avec un problème à la fois concret et d'actualité, vise à définir un protocole de qualification normalisé des épurateurs d'air domestiques.

Pour terminer, le troisième chapitre reprend quelques éléments d'une étude conduite il y a quelques années sur un sujet devenu hautement sensible depuis, à savoir la qualité de l'air dans

les écoles et autres bâtiments accueillant des enfants. Ce vaste problème a dans notre cas été abordé sous l'angle de la caractérisation des couplages entre transferts à travers l'enveloppe des bâtiments et phénomènes de réactivité dans le contexte de la relation entre pollution atmosphérique et pollution à l'intérieur des salles de classe. Bien que les objectifs affichés de l'étude nous aient une nouvelle fois incité à recourir à la modélisation pour définir des outils de prédiction génériques (c'est-à-dire applicables à l'ensemble du parc de bâtiments scolaires), les caractéristiques du problème posé (simplicité des paramètres d'entrée du modèle, précision des prédictions de concentration en adéquation avec les études d'exposition globale, ...) nous ont ici amené à privilégier une approche globale des phénomènes constituée successivement de phases de mesures in situ, de traitement statistique puis de modélisation stochastique.

CHAPITRE I : MODELISATION DES PHENOMENES DE REACTIVITE AU SEIN DES AMBIANCES HABITEES

1- INTRODUCTION

Dans le bâtiment, les interactions gaz / matériaux peuvent se manifester sous différentes formes suivant les propriétés physico-chimiques des composés et la nature des matériaux mis en jeu. En suivant la chronologie du bâtiment, ces interactions se manifestent d'abord sous forme d'émissions en composés organiques volatils (COV) par le mobilier, les matériaux de revêtement synthétiques (peintures, sols plastiques, ...) ou les colles utilisées pour leur mise en place. Elles sont à l'origine de l'odeur caractéristique des bâtiments neufs ou rénovés, odeur potentiellement forte et piquante au cours des premiers jours qui suivent les travaux mais qui s'estompe au fil du temps sous l'effet de la ventilation. Face aux craintes et à la défiance des consommateurs suscitées par ces odeurs, l'industrie chimique a répondu par la mise sur le marché de produits (peintures, vernis) « sans odeurs » qui ne contiennent plus (ou contiennent moins) de solvants organiques mais utilisent des liants tels que des éthers de glycols. Or, si l'on en croit le rapport d'avancement du groupe d'experts du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France transmis au Directeur Général de la Santé, l'exposition à ces espèces peu odorantes est potentiellement beaucoup plus dangereuse pour la santé que la plupart des solvants organiques rentrant dans la composition des peintures traditionnelles. Ceci démontre que le problème de l'émission en COV par les matériaux n'est nullement réglé, et prouve s'il en est besoin que l'odeur est un piètre indicateur de la qualité sanitaire de l'air.

La deuxième forme sous laquelle se manifestent les interactions gaz / matériaux dans les bâtiments est ce que l'on appelle communément l'effet de puits. Ce terme générique sans grande signification physique désigne dans les faits la capacité des matériaux à capter, voire à éliminer, une partie des polluants qui sont émis dans le bâtiment par la ventilation, les occupants ou toute autre source interne. Pour être plus précis, on parle généralement de phénomènes de puits réversible, ou d'adsorption / désorption, si le matériau ne fait que stocker temporairement les molécules gazeuses (adsorption physique), et de phénomènes de dépôt si les molécules se décomposent au contact du matériau (adsorption chimique). En l'état actuel des connaissances, il est difficile d'établir avec précision à quel type d'interaction se rapporte chacun des systèmes polluant / matériau que l'on peut rencontrer dans les bâtiments. D'une manière générale, la tendance est toutefois de considérer que les matériaux se comportent comme des puits réversibles vis-à-vis de la plupart des composés organiques volatils, mais contribuent à décomposer des espèces telles que l'ozone, les oxydes de soufre et dans une moindre mesure les oxydes d'azote.

Les premières expériences en environnement contrôlé ont très rapidement mis en évidence l'impact que pouvait avoir les phénomènes d'interaction gaz / matériau sur le niveau de pollution intérieure, justifiant par la même occasion les efforts de modélisation qui s'en sont suivis. Ainsi, pour répondre à un besoin immédiat de moyens de caractérisation des matériaux de construction, les années 1990 ont été marquées par l'apparition d'un florilège de modèles d'émission et de puits empiriques ou semi-empiriques. Ces modèles, dont le principe est d'exprimer le flux à l'interface ambiance / matériau en fonction du temps et de constantes sans véritable signification physique à déterminer par l'expérience, sont par essence exacts puisqu'ils ne constituent en définitive qu'un ajustement mathématique des données expérimentales. Outre l'absence partielle ou totale de signification physique, qui peut

apparaître gênante dans le cadre d'une démarche scientifique, leur principal inconvénient réside toutefois dans la spécificité du résultat : les modèles ne peuvent prédire le comportement du matériau pour d'autres espèces, d'autres conditions environnementales (température, humidité) et d'autres conditions opératoires (ventilation) que celles à partir desquelles ils ont été développés.

Pour tenter de pallier ce problème, plusieurs travaux de recherche ont alors été consacrés à l'étude de l'influence des paramètres environnementaux de l'ambiance sur les phénomènes observés. Ils ont essentiellement consisté à réitérer les essais en chambre environnementales pour des températures, des teneurs en humidité ou des débits de ventilation différents de ceux fixés initialement (Nielsen, 1985; Chiang et al, 1993; Otson et al, 1995; Bluysen et al, 1996; Fang et al, 1996; Roache et al, 1996; Gunnarsen, 1997). Sans être déniées d'intérêt, ces études ont toutefois souvent conduit à des conclusions divergentes (voir chapitre II) et ne permettent pas d'occulter la question critique de l'applicabilité des modèles empiriques et semi-empiriques aux situations réelles. La première raison à cela est que chaque situation réelle mettant en jeu un phénomène d'émission ou de puits est caractérisée par une combinaison particulière de température, d'humidité et de ventilation qui, d'une part, n'a pas forcément été étudiée expérimentalement et, d'autre part, est amenée à fluctuer dans le temps au gré des sollicitations internes et externes au bâtiment. La seconde raison est que les paramètres environnementaux du bâtiment (telles que la température et l'humidité), ou les paramètres liés à son usage (tel que le taux de renouvellement d'air), ne sont pas les seuls paramètres qui peuvent avoir une influence sur les phénomènes étudiés : la géométrie du bâtiment, par le biais de la distribution de l'air dans les pièces, ou l'âge des matériaux testés, par le biais de leurs teneurs en COV, sont par exemple deux éléments qu'il convient de prendre en considération pour le développement des modèles. Compte tenu de la diversité des matériaux du bâtiment et des configurations géométriques qui peuvent se présenter, il serait bien sûr tout à fait illusoire de penser que l'on puisse étudier expérimentalement les influences combinées de chacun de ces paramètres.

Finalement, force est de constater que ces modèles empiriques ou semi-empiriques ne sont absolument pas adaptés à la représentation des interactions gaz / matériaux dans les outils de prédiction dynamique de la qualité de l'air. Il est désormais largement admis qu'il convient pour cela de recourir à des modèles physiques, c'est-à-dire fondés sur l'écriture des équations qui régissent le transport des polluants entre l'ambiance et les matériaux, et qui couplent donc les flux échangés à la surface des matériaux aux conditions environnementales dans l'ambiance¹. Pour ce faire, deux approches peuvent être utilisées, la première pouvant être qualifiée de macroscopique dans le sens où les modèles qui s'y rapportent cherchent à décrire macroscopiquement la dynamique du transport de masse entre l'ambiance et le milieu solide représenté par son interface avec l'ambiance. Ainsi, pour représenter le dépôt d'une espèce réactive, le modèle le plus communément utilisé est le modèle dit de vitesse de dépôt (Nazaroff et Cass, 1989). Il établit que le taux de décomposition du polluant au contact du matériau, Φ_d (kg.s⁻¹) est proportionnel à la concentration ambiante de ce polluant, C (kg/m³), par la relation :

$$\Phi_d = -v_d AC \quad (1)$$

¹ Deux ateliers thématiques réunissant un public représentatif de la communauté scientifique et technique œuvrant dans le domaine de la caractérisation des matériaux du bâtiment ont été organisés en marge des conférences internationales Indoor Air 2005 et Healthy Buildings 2006, tendant à dégager un consensus sur la pertinence de l'approche couplant modèles physiques et mesures de paramètres phénoménologiques ; précurseur sur cette idée, le LEPTIAB a bien sûr été convié pour faire valoir ses positions.

où A (m^2) désigne la surface du matériau exposée à l'ambiance, et v_d ($m.s^{-1}$) la vitesse de dépôt caractéristique du système polluant / matériau étudié.

Si le polluant n'est pas réactif au contact du matériau et que ce dernier se comporte comme un puits réversible, le modèle le plus fréquemment utilisé dans la littérature est le modèle dit à un puits (one-sink model) initialement proposé par Tichenor et al (1991). Ce modèle, basé sur la théorie de l'adsorption de Langmuir, établit que la variation de masse de polluant adsorbée à la surface du matériau, et donc le flux à l'interface ambiance / matériau, résulte à tout instant de l'équilibre entre un flux adsorbé proportionnel à la concentration ambiante, et un flux désorbé proportionnel à la masse de polluant adsorbée :

$$\Phi = A \frac{dC_s}{dt} = A(k_a C - k_d C_s^n) \quad (2)$$

avec :

C_s : concentration en phase adsorbée ($kg.m^{-2}$)

C : concentration ambiante ($kg.m^{-3}$)

t : temps (s)

k_a : constante d'adsorption ($m.s^{-1}$)

k_d : constante de désorption (s^{-1})

n : exposant pouvant prendre en compte les non linéarités observées expérimentalement mais généralement pris égal à 1

Suivant les valeurs prises par C et C_s , Φ sera tantôt négatif, tantôt positif, traduisant par là un flux net de polluant dirigé de l'ambiance vers la surface du matériau, ou de la surface du matériau vers l'ambiance (*i.e.* adsorption ou désorption du matériau).

Sur la base des équations (1) et (2), de nombreux auteurs se sont attachés à déterminer expérimentalement les vitesses de dépôt (Cano-Ruiz et al, 1993; Grontoft, 2002; Grontoft et al, 2004; Nicolas, 2006) ou les constantes d'adsorption et de désorption (Colombo et al, 1993; Jørgensen et al, 1999 and 2000; Won et al, 2000 and 2001; Singer et al, 2004) de différents couples polluant / matériau. Le problème est que de par le principe même de la modélisation, ces paramètres se trouvent être dépendants de l'écoulement d'air au voisinage de la surface ou de l'épaisseur du matériau, et ne constituent en aucun cas des propriétés intrinsèques au système polluant / matériau étudié. Comme les modèles empiriques ou semi-empiriques, les modèles macroscopiques demeurent donc spécifiques aux conditions expérimentales dans lesquelles ont été déterminés leurs paramètres, et s'avèrent en définitive peu aptes à la prédiction dynamique de la qualité de l'air intérieur. Pour que les modèles d'interaction polluant / matériau puissent traiter de toutes sortes de configurations architecturales (géométrie des pièces, nature et disposition des matériaux, ...) et intégrer les effets des variations des conditions environnementales, il est nécessaire de rechercher une formulation qui décompose les problèmes et identifie clairement un mode d'influence à une composante du modèle. Cette logique constitue la base de l'approche élémentaire de la modélisation des interactions polluants/matériaux. Initiée au milieu des années 1990 par les travaux de Neretnieks et al. (1993) et Axley (1991 and 1993), elle consiste à décomposer le processus global d'interaction en mécanismes de transferts élémentaires, à rechercher les modèles de représentation les plus adaptés pour chacun de ces mécanismes, puis finalement à assembler

les modèles élémentaires conformément à la réalité physique des phénomènes pour finalement reproduire la dynamique d'interaction dans sa globalité.

Tous les travaux menés au LEPTIAB sur la thématique des interactions gaz/matériaux ont été basés sur cette stratégie de recherche. Trois axes de développement ont été privilégiés : l'approfondissement des connaissances sur les mécanismes de transport élémentaires et leur mode de représentation, l'acquisition de données expérimentales pour les paramètres des modèles, et la démonstration de l'aptitude de la démarche à traiter des problèmes pratiques a priori différents par une même base de modélisation. Le chapitre est articulé de la même manière.

Ainsi, la première partie présente une synthèse des théories et équations utilisées dans les domaines de la mécanique des fluides, du génie chimique, ou de la physico-chimie des surfaces pour décrire les phénomènes de diffusion en couche limite, de diffusion dans les matériaux poreux ou non poreux, d'adsorption / désorption, d'absorption / désorption, et de réactivité chimique. Bien que pouvant apparaître un brin fondamentale dans le contexte du document, cette synthèse a constitué le cœur de notre démarche de recherche. Plutôt qu'une compilation bibliographique exhaustive, chaque phénomène a en effet été analysé par référence aux caractéristiques du problème de la qualité de l'air, à savoir des espèces en mélange de composition variable et à des concentrations faibles comparées aux applications industrielles. La prise en compte de l'influence des paramètres environnementaux (température, humidité, écoulement d'air dans la pièce) sur les interactions gaz / matériau constituant un enjeu stratégique, nous nous sommes par ailleurs attachés à démontrer que l'effet de chacun de ces paramètres pouvait être caractérisée et prédite à travers son influence sur chacun des phénomènes élémentaires. Enfin, en toute humilité et sans aucune volonté de donner de leçons à qui que ce soit, cette analyse phénoménologique a été l'occasion pour nous de mettre en évidence les limites voire l'incohérence de certaines pratiques ou interprétations, de resituer quelques hypothèses devenues au fil du temps des vérités établies, et finalement de montrer qu'une meilleure compréhension des phénomènes physiques impliqués à l'échelle locale permettrait de recentrer les efforts de la communauté scientifique sur des objectifs communs, et donc de progresser plus rapidement.

Ce constat est illustré en entame de la seconde partie du chapitre à travers la mise en évidence de la confusion qui entoure les données de sorption et de diffusion publiées dans la littérature. Cette seconde partie présente aussi et surtout les moyens expérimentaux que nous avons développés et les essais que nous avons nous même réalisés pour contribuer à l'effort international dans ce domaine.

Enfin, la troisième partie du chapitre présente la manière dont les théories et les équations relatives à chacun des phénomènes physico-chimiques élémentaires ont été déclinées pour traiter différents problèmes mettant en jeu des interactions passives entre polluants gazeux et matériaux au sein de l'ambiance:

- la mise en évidence de l'effet de puits réversible induit par les parois et ses conséquences sur la gestion de la ventilation des bâtiments,
- la modélisation dynamique des émissions en COV par les matériaux de construction et de revêtement intérieur,
- la mise en évidence par la modélisation zonale de l'hétérogénéité des concentrations intérieures qui résulte des effets couplés entre ventilation et échanges pariétaux ;
- la modélisation physique de l'influence de l'humidité sur les interactions polluants / matériaux ;

- et la représentation des effets de la cinétique chimique homogène et hétérogène (réactions de surface) dans les outils de prédiction de la qualité de l'air intérieur.

Pour chacune de ces études dont la chronologie correspond à l'ordre d'énumération, nous avons utilisé un même formalisme de présentation en positionnant d'abord l'étude dans le contexte international spécifique à la problématique abordée, en décrivant ensuite le cadre de travail dans lequel elle a été réalisée (thèse de doctorat, programme national ou européen, partenariat industriel, ...), puis finalement en exposant les méthodes utilisées et quelques résultats qui ont permis de capitaliser la connaissance.

2- BASE DE MODELISATION

Les modèles développés pour prédire de manière dynamique les concentrations en polluants dans les bâtiments consistent à coupler les équations de bilan dans les volumes d'air définis comme volumes de contrôle aux équations de transport dans les matériaux qui les délimitent. Suivant le niveau de raffinement du modèle (Figure 4), les volumes de contrôle correspondront au bâtiment dans son intégralité (modèle nodal monozone), aux différentes pièces qui le compose (modèle nodal multizone), aux zones d'une même pièce (modèle zonal), ou aux volumes définis par un maillage fin de l'ambiance (modèle de champ, non utilisé pour les applications traitées à ce jour).

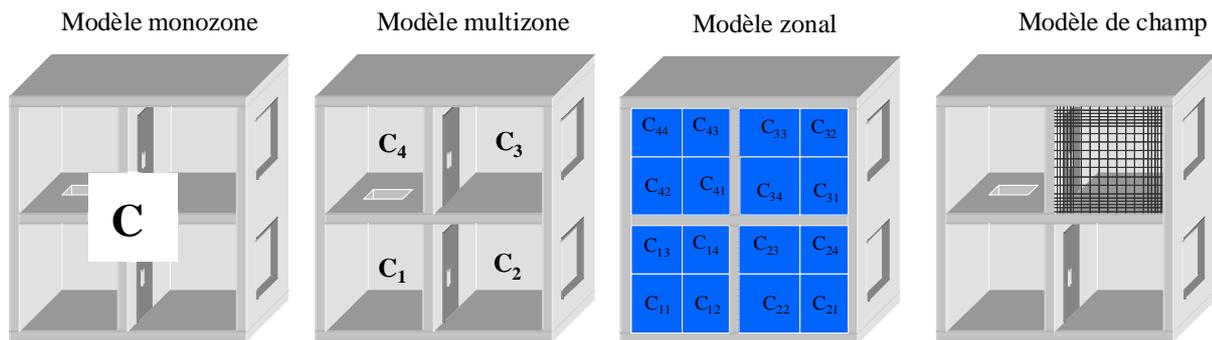


Figure 4 : Niveaux de discrétisation du bâtiment et modèles correspondants

2.1- EQUATIONS DE BILAN DANS L'AMBIANCE

D'une manière générale, le bilan de conservation massique d'une espèce dans un volume de contrôle déterminé s'exprime à travers l'équation différentielle :

$$\rho_{air} V \frac{dC}{dt} = E + \sum_{k=1}^{n_k} q_k^+ C_k - \sum_{l=1}^{n_l} q_l^- C + \rho_{air} \sum_{p=1}^{n_p} S_p h_p (C_p - C) + \sum_{i=1}^{n_r} \left(K_i \prod_j C_j \right) \quad (3)$$

où C (kg/kg_{air}) désigne la concentration de l'espèce dans le volume de contrôle V (m³) et ρ_{air} (kg/m³) la masse volumique de l'air. Chaque terme du membre de droite correspond par ailleurs à la contribution d'un phénomène élémentaire de transport. Ainsi :

- le premier terme représente les effets de l'émission par les sources internes ; E (kg.s⁻¹) est le taux d'émission du composé considéré

- les second et troisième termes représentent la contribution des transports advectifs ; q_k^+ et q_k^- (kg/s) désignent respectivement les débits d'air provenant des volumes de contrôle adjacents (extérieur y compris) et les débits d'air extraits du volume de contrôle considéré en direction des volumes de contrôles adjacents, C_k (kg/kg_{air}) est la concentration de l'espèce dans la zone adjacente k .
- le quatrième terme représente la production ou la disparition de matière par le biais des n_r réactions chimiques dans lesquelles l'espèce considérée est impliquée comme réactif ou comme produit de réaction. Conformément aux principes développés dans le domaine de la chimie atmosphérique, les taux de production cinétiques sont donnés par le produit des concentrations en réactifs et du terme composite K_i , qui intègre ici à la fois le coefficient de cinétique de la réaction i et le coefficient stœchiométrique du composé dans cette réaction.
- Enfin le cinquième et dernier terme représente les flux échangés avec chacun des n_p matériaux en contact avec le volume de contrôle. S_p (m²) est la surface nominale d'échange et h_p (m.s⁻¹) le coefficient de transfert en couche limite. Enfin, C_p (kg/kg_{air}), la concentration au niveau de la surface du matériau, est déterminée par les équations de transport dans les matériaux qui sont présentées ci-après.

2.2- EQUATIONS DE TRANSPORT DANS LES MATERIAUX

Les parois comme le mobilier des bâtiments sont le plus souvent constitués de plusieurs couches de matériaux présentant des propriétés différentes vis-à-vis du transfert de masse. En particulier, la modélisation du transport des polluants gazeux nécessite que soit faite la distinction entre les matériaux polymériques, principalement utilisés comme revêtements minces (peintures, vernis, dalles PVC, ...) et les matériaux poreux, qu'ils soient structurels (bétons, mortiers, plâtre, ...) ou de revêtement (enduits, bois, ...). A l'échelle moléculaire, ces deux types de matériaux mettent en effet en jeu des phénomènes élémentaires différents, et doivent donc être caractérisés par des équations de diffusion spécifiques.

2.2.1- TRANSPORT DANS LES MATERIAUX POLYMERIQUES

En règle générale, le transport par diffusion dans un matériau solide homogène est correctement représenté par la forme primaire de la loi de Fick, à savoir :

$$\frac{\partial C_{mat}}{\partial t} = \nabla(D_{mat} \nabla C_{mat}) \quad (4)$$

où C_{mat} (kg/kg_{mat}) désigne la concentration dans le matériau et D_{mat} (m².s⁻¹) le coefficient de diffusion de l'espèce considéré.

Par suite, le flux massique de polluant par unité de surface du matériau, J (kg.m⁻².s⁻¹), est donné par la seconde loi de Fick, qui s'écrit en la circonstance :

$$J = \rho_{mat} D_{mat} \nabla C_{mat} \quad (5)$$

Les coefficients de diffusion des polluants dans les polymères dépendent à la fois de la nature du gaz et de la structure de la chaîne du polymère. D'après Treybal (1981), ils sont

typiquement de l'ordre de $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les COV, mais les mesures effectuées sur un certain nombre de matériaux spécifiques au bâtiment montrent qu'ils peuvent dans certains cas être de deux voire trois ordres de grandeurs plus faibles (Blondeau et al, 2008).

D'un point de vue conceptuel, la migration d'une espèce dans un matériau plein peut être difficile à appréhender. Le processus diffusionnel ne peut en réalité s'instaurer que si le mouvement des chaînes de polymère initié par la température contribue à ouvrir un passage de taille suffisante aux molécules gazeuses. Pratiquement, cela signifie que dans un matériau donné, les molécules de petite taille (légères) diffusent plus rapidement que les molécules de taille plus importante, et qu'à gradient de concentration identique le taux de diffusion de n'importe quelle espèce est censé augmenter avec la température suivant la loi exponentielle d'Arrhenius :

$$D_{mat} = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

où D_0 (m^2/s) est une constante et E_a (J/mol) l'énergie d'activation pour la diffusion. Sur la base des valeurs de E_a publiées par Kumar et Siddaramaiah (2005) - $20 \text{ kJ/mol} < E_a < 30 \text{ kJ/mol}$ pour différents systèmes COV / moquette - on note ainsi que la cinétique de diffusion dans les matériaux polymériques peut véritablement être très sensible à la température, D_{mat} pouvant dans ce cas être augmenté de près de 100% entre 20°C et 35°C . Il convient cependant de relever à ce niveau une spécificité des polymères qui peut s'avérer importante dans le cadre de l'analyse de l'influence des paramètres d'ambiance sur les transferts de polluants aux interfaces ambiances / matériaux : au delà d'une certaine température T_g appelée température de transition vitreuse, la nature des liaisons entre les chaînes de polymères change radicalement, ce qui confère au matériau des propriétés mécaniques différentes (moindre rigidité, plus grande malléabilité). Cette température dépend bien sûr de la nature du polymère et les données existantes laissent supposer que certains matériaux de revêtement puissent présenter une température de transition vitreuse qui se situe dans le domaine de températures classiquement rencontrées dans les bâtiments. Dès lors, il est légitime de penser que bien qu'étant imperceptibles par les occupants, les modifications structurelles d'un polymère engendrées par des variations de température autour de sa température de transition vitreuse contribuent à modifier ses caractéristiques de diffusion. Pratiquement, cela peut se traduire par une discontinuité du profil de variation de D_{mat} en fonction de T , les domaines de température en dessous et au-delà de T_g étant caractérisés par des valeurs de D^0 et E_a différentes.

2.2.2- TRANSPORT DANS LES MATERIAUX POREUX

La diffusion des polluants gazeux dans les matériaux poreux est beaucoup plus complexe à appréhender dans le sens où elle s'accompagne nécessairement de phénomènes d'adsorption / désorption à la surface des pores, et même éventuellement de phénomènes de réactivité homogène (dans l'air des pores) ou hétérogène (adsorption chimique à la surface des pores). Ces phénomènes contribuent à déterminer le gradient de concentration, ou d'une manière plus générale de pression partielle, qui est on le sait le potentiel moteur de la diffusion.

En comparant les temps caractéristiques de diffusion d'une part, et d'adsorption ou de désorption d'autre part, on démontre aisément qu'à l'échelle du pore la cinétique des transferts entre la phase aérienne et la phase adsorbée est beaucoup plus rapide que la cinétique de diffusion. En conséquence, du point de vue de la modélisation, les phénomènes

d'adsorption/désorption peuvent être vus comme étant instantanés, le partitionnement des molécules gazeuses entre la phase aérienne et la phase adsorbée étant en tout point du matériau défini par l'isotherme d'adsorption du système gaz/matériau étudié :

$$C_s = f(C, T) \quad (7)$$

où C_s (kg/kg_{mat}) et C (kg/kg_{air}) désignent respectivement les concentrations locales en phase adsorbée et aérienne².

En retenant cette hypothèse, dans des conditions d'air sec (le cas de conditions humides est évoqué dans le paragraphe 4.4), et en considérant de surcroît que la diffusion à l'intérieur de la phase solide est négligeable devant la diffusion dans les pores, le transport de polluant dans un matériau poreux peut alors être représenté par l'équation :

$$\nabla(D_e \nabla C) + \nabla(D_s \nabla C_s) + \frac{1}{\rho_{air}} r = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_{mat}}{\rho_{air}} \frac{\partial C_s}{\partial t}, \quad (8)$$

qui résulte du bilan de conservation massique dans un volume élémentaire de pore. Dans cette équation, les deux termes du membre de droite représentent respectivement l'accumulation de polluant dans l'air des pores (souvent négligeable) et à la surface des pores par adsorption / désorption.

Le troisième terme du membre de gauche représente la possible contribution des réactions homogènes et/ou de surface (adsorption chimique) à l'intérieur des pores, r (kg.m⁻³.s⁻¹) désignant le taux de production cinétique local qui résulte des deux formes de réactivité. Bien que ces phénomènes n'aient à ce jour pas été considérés dans le cadre de nos applications (les polluants ciblés ont systématiquement été considérés comme étant chimiquement inertes au contact des matériaux), des modèles génériques existent pour représenter leur contribution au transport de masse (Blondeau et al, 2008). Comme nous aurons l'occasion d'y revenir, ils constituent une base intéressante pour de futurs développements.

Enfin, les deux premiers termes de l'équation (8) représentent respectivement les transports de masse par diffusion dans l'air et à la surface des pores. Suivant la nature poreuse du matériau, la première met potentiellement en jeu deux formes de diffusion distinctes que sont la diffusion de Knudsen dans les plus petits pores et la diffusion moléculaire dans les plus grands ; la diffusion en phase aérienne est en ce sens caractérisée par un coefficient de diffusion dit effectif, D_e (m²/s), qui intègre dans sa définition les coefficients de diffusion moléculaire, D_m (m²/s), et de Knudsen, D_k (m²/s) du polluant (voir équations (29), (31) et (32)). La diffusion de surface résulte pour sa part du fait que sous certaines conditions, les molécules adsorbées physiquement à la surface des pores du matériau peuvent être amenées à se déplacer d'un site actif à l'autre à partir de leur lieu d'adsorption initial. Comme l'indique la forme de l'équation (8), les transports par diffusion de surface peuvent, par analogie avec la diffusion en phase aérienne, être représentés par une loi de Fick où le potentiel moteur du flux diffusé est le gradient concentration en phase adsorbée et le coefficient de diffusion de surface D_s varie typiquement de 10⁻⁷ à 10⁻⁹ m².s⁻¹ pour les gaz adsorbés physiquement à des températures ordinaires (Treybal (1981)). En supposant que ce coefficient peut être considéré comme constant – ce qui n'est qu'une approximation puisque D_s dépend en pratique à la fois

² En toute rigueur, l'isotherme d'adsorption d'un système gaz/solide déterminé relie la concentration en phase adsorbée à la pression (partielle) du gaz plutôt qu'à sa concentration dans l'air

de la température et du taux de couverture des sites (*i.e.* de la concentration en phase adsorbée) – et en retenant le principe d'espèce non réactive ($r=0$), l'introduction de l'équation (7) dans l'équation (8) permet d'exprimer cette dernière en fonction de la seule concentration en phase aérienne :

$$D_p \nabla^2 C = \left(\varepsilon + \frac{\rho_{mat}}{\rho_{air}} \frac{\partial f}{\partial C} \right) \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (9)$$

équation dans laquelle le coefficient de diffusion dans les pores D_p a donc pour expression :

$$D_p = D_e + \frac{\rho_{mat}}{\rho_{air}} D_s \frac{\partial f}{\partial C} \quad (10)$$

En réarrangeant l'équation (9), on note finalement que l'équation de transport du polluant dans le matériau poreux peut alors aussi prendre la forme d'une loi de Fick classique :

$$D_{app} \nabla^2 C = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (11)$$

dans laquelle le coefficient D_{app} ($m^2 \cdot s^{-1}$), appelé coefficient de diffusion apparent, est défini par la relation :

$$D_{app} = \frac{D_p}{\varepsilon + \frac{\rho_{mat}}{\rho_{air}} \frac{\partial f}{\partial C}} \quad (12)$$

Dans cette expression, le terme $\partial f / \partial C$ correspond à la pente de l'isotherme d'adsorption au point de concentration C . Il est donc constant et égal à K_p , le coefficient de partition du système polluant / matériau, si cette isotherme est linéaire (équation (16), voir paragraphe suivant).

De la même manière que pour les matériaux polymériques, il est sur cette base également possible d'exprimer le flux massique unitaire de polluant qui est véhiculé dans le matériau poreux, J ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$), à partir de la seconde loi de Fick. Suivant la manière dont elle est exploitée (dans les équations de bilan massique), cette dernière prend l'une ou l'autre des formes suivantes :

$$J = \rho_{air} D_p \nabla C \quad (13)$$

ou

$$J = \rho_{air} D_{app} \nabla C \quad (14)$$

Du point de vue phénoménologique, la similitude entre les équations de transport (9) et (13) ou (12) et (14) présente indéniablement quelques avantages dans l'optique de l'implémentation numérique des modèles pour la modélisation de parois composites (constituées de couches de matériaux poreux et non poreux). Pratiquement, elle est toutefois

fréquemment source de confusion dans la spécification des valeurs des coefficients de diffusion, confusions qui peuvent avoir des conséquences importantes sur la qualité des simulations : à partir des valeurs de K_p publiées dans la littérature, on montre en effet que les polluants qui présentent une forte affinité pour l'adsorption, D_{app} peut être de 4 ordres de grandeurs plus faible que D_p . La spécification du modèle de diffusion auquel se rapportent les coefficients de diffusion mesurés constitue donc une information cruciale.

2.2.2.1- MODELES D'ISOTHERME D'ADSORPTION

On trouve dans la littérature de nombreux modèles d'isotherme d'adsorption (fonction f définie par l'équation (7)) permettant de reproduire les 5 types de profils répertoriés dans la classification de Brunauer (Figure 5). Fondamentalement, ces modèles ont pour origine trois grandes approches que sont l'approche cinétique de Langmuir, l'approche thermodynamique de Gibbs, et la théorie du potentiel introduite par Polanyi (Yang, 1987; Tien, 1994).

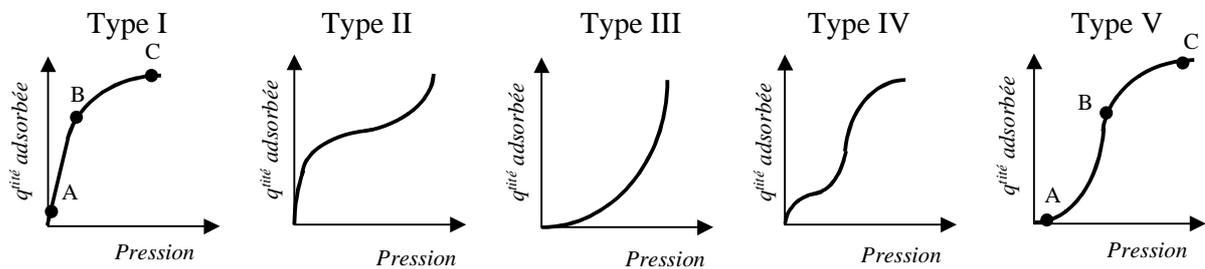


Figure 5 : Classification des isothermes d'adsorption d'après Brunauer

Dans le cadre de nos applications où les concentrations en polluants mises en jeu sont généralement faibles voire très faibles, nous avons le plus souvent été amenés à privilégier les modèles dérivés de l'approche de Langmuir, et notamment :

- le modèle originel de Langmuir :

$$C_s = \frac{C_s^0 K_L C}{1 + K_L C}, \quad (15)$$

où C_s^0 (kg/kg_{mat}) et K_L (kg_{air}/kg) correspondent respectivement à la concentration en phase adsorbée pour une couverture monocouche complète des sites actifs de surface et à la constante de Langmuir,

- ou son asymptote de faible concentration, le modèle linéaire :

$$C_s = K_p P \quad \text{avec} \quad K_p = C_s^0 K_L, \quad (16)$$

dans lequel le terme K_p (kg_{air}/kg_{mat}) est appelé coefficient de partition.

D'autres modèles ont cependant été implémentés dans les différents codes de simulation que nous avons développés afin d'ajuster au mieux les isothermes d'adsorption de tous les systèmes gaz/matériaux testés expérimentalement (voir paragraphe 3.1.3).

2.2.2.2- REPRESENTATION DES EFFETS DE LA TEMPERATURE

En se référant aux équations qui viennent d'être présentées, on voit que les effets de la température sur les flux de matière diffusés peuvent dans le cas des matériaux poreux être appréhendés en considérant la manière dont ce paramètre influe sur les coefficients de diffusion et de sorption des polluants.

2.2.2.2.1- Influence de la température sur les coefficients d'adsorption

Le terme d'isotherme d'adsorption utilisé pour désigner les relations d'équilibre entre les phases gazeuse et adsorbée démontre clairement s'il en est besoin que chacune de ces relations correspond à une température déterminée. 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 C_s et C . Il est important de noter à ce sujet que quelle que soit la nature de l'adsorption, une augmentation de température du système contribue toujours à diminuer la quantité de gaz adsorbée (Ruthven, 1984).

Dans le cas du modèle de Langmuir, la dépendance à la température de la constante d'équilibre K_L s'exprime à travers la forme d'Arrhenius:

$$K_L = K_{L\infty} e^{\left(\frac{H}{RT}\right)} \quad (17)$$

où H (< 0) est l'enthalpie d'adsorption et $K_{L\infty}$ la constante de Langmuir à une température infinie. Cette équation (17) exprime donc que pour une même pression du gaz, la concentration en phase adsorbée décroît de manière exponentielle lorsque la température augmente. Bien que l'enthalpie d'adsorption dépende elle-même de la température, elle peut être assimilée à une constante dans un certain domaine de variation des températures ambiantes, ce qui confère alors un caractère prédictif à l'équation (17): la détermination de l'isotherme d'adsorption à une certaine température permet de retrouver les valeurs des paramètres $K_{L\infty}$ et E , et donc par la suite de déterminer les valeurs de K_L à d'autres températures. Il en va exactement de même pour les coefficients de partition K_p des isothermes linéaires pour lesquels la relation de dépendance à la température est similaire (Do, 1998):

$$K_p = K_{p\infty} e^{\left(\frac{H}{RT}\right)} \quad (18)$$

2.2.2.2.2- Influence de la température sur les coefficients de diffusion

L'influence de la température sur la diffusion des gaz dans les matériaux poreux dépend du mode de diffusion qui prédomine - diffusion en phase aérienne ou diffusion de surface - et donc indirectement de la structure poreuse et de la capacité d'adsorption du matériau.

Dans le cas où la diffusion en phase aérienne prédomine et que les pores sont de grande taille, la diffusion est de type moléculaire et les coefficients de diffusion correspondants, D_m , varient avec la température suivant une loi en $T^{1.7}$. En revanche, si le matériau présente des tailles de pores suffisamment petites eu égard à la longueur du chemin critique des polluants, la diffusion est de type Knudsen ; elle se caractérise par des coefficients de diffusion du même nom, D_k , qui varient en fonction de la température suivant une loi en $T^{0.5}$. Les matériaux du

bâtiment présentent pour leur part une distribution porale qui est en général suffisamment large pour que les deux modes de diffusion en phase aérienne puissent s’instaurer simultanément (Figure 15). Dans ce cas, le coefficient de diffusion effectif n’est alors qu’une pondération par les volumes poreux de D_m et D_k et sa relation de dépendance à la température s’exprime par la forme générale :

$$D_e = D_{e0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^\gamma \quad (19)$$

où D_{e0} (m^2/s) désigne la diffusivité effective à la température de référence T_0 (K) et l’exposant γ varie entre 0.5 et 1.7 suivant le type de diffusion qui prévaut.

Dans le cas où la diffusion de surface constitue le phénomène dominant de la diffusion poreuse, la question de l’influence de la température est plus délicate à traiter puisqu’elle correspond à la résultante de deux effets antagonistes, l’un sur le coefficient de diffusion de surface et l’autre sur les caractéristiques d’adsorption du composé étudié. La dépendance à la température de D_s peut en effet être décrite par la forme d’Arrhenius (Do, 1998):

$$D_s = D_{s\infty} e^{\left(\frac{E_s}{RT} \right)} \quad (20)$$

où $D_{s\infty}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$) est le coefficient de diffusion de surface pour une température infinie, T (K) la et E_s (J/mol) l’énergie d’activation pour la diffusion de surface. Cette dernière étant négative, l’équation (20) indique que pour un même gradient de concentration en phase adsorbé, le flux diffusé en surface augmente avec la température. Or, dans le même temps, les coefficients de sorption varient en fonction de la température suivant les lois exponentielles exprimées par les équations (17) ou (18). En définitive, l’évolution du flux diffusé est donc déterminée par la différence entre l’enthalpie d’adsorption et l’énergie d’activation pour la diffusion de surface du composé : si $|E_s| > |E|$, le flux de matière augmente avec la température ; dans le cas contraire, il doit diminuer.

2.2.3- CONTINUITÉ DES ÉQUATIONS AUX INTERFACES AIR / POLYMERES

Dans le domaine de la qualité de l’air intérieur, le transfert de polluant entre l’air (ambient ou des pores) est souvent décrit comme un phénomène d’adsorption / désorption et qualifié en tant que tel par la définition d’un coefficient de partition (équation (16)). Pourtant, comme cela est clairement établi dans d’autres domaines mettant en jeu des matériaux polymériques (séparation membranaire par exemple) c’est bien d’absorption / désorption solide / gaz dont il s’agit là. Cette confusion n’a toutefois aucune incidence sur la qualité de la représentation des interactions à la surface des matériaux puisqu’à l’instar de l’équilibre d’adsorption / désorption au sein des matériaux poreux et de l’équilibre d’absorption gaz/liquide évoqué dans le paragraphe 4.4.1, l’équilibre d’absorption dans les polymères est à faible pression (concentration dans l’air) régi par une loi de type Henry qui s’exprime par la forme linéaire :

$$C_{mat} = K_H C, \quad (21)$$

où C_{mat} (kg/kg_{mat}) désigne la concentration en phase absorbée. Du point de vue cinétique, il convient d’admettre que dans le cadre des problèmes qui nous concernent, les échanges de matière à la surface des matériaux polymériques sont en toutes circonstances eux-aussi très

rapides comparés aux transports par diffusion dans l'air ou dans la phase solide. Dans les modèles, il est dès lors possible de considérer ces phénomènes comme étant instantanés et caractérisés localement par la relation d'équilibre (21). Cette dernière établit donc la continuité entre les équations de diffusion dans les matériaux polymériques qui sont définies en termes de concentrations en phase solide (C_{mat}), et les équations de diffusion en couche limite ou dans les matériaux poreux, qui sont elles définies en termes de concentration en phase aérienne (C).

Concernant la représentation de l'influence des paramètres environnementaux, il est intéressant de noter que les similitudes avec les phénomènes d'adsorption / désorption et d'absorption liquide / gaz se retrouvent également dans la dépendance à la température du coefficient d'absorption K_H qui s'exprime par une forme d'Arrhenius identique à l'équation (18). Comme pour les coefficients de diffusion D_{mat} , cette loi ne s'applique toutefois que si la température de transition vitreuse T_g (°C) du polymère se situe en dehors du domaine de température d'étude. Si tel n'est pas le cas, le changement brutal des propriétés structurales du matériau lorsque la température dépasse T_g induit nécessairement une rupture dans l'évolution de K_H .

2.2.4- POLLUANTS EN MELANGE DANS L'AIR

Les modèles de transport de polluant dans les matériaux poreux et non poreux ont jusqu'ici été présentés en considérant des espèces isolées dans l'air. Dans la réalité, les polluants des ambiances intérieures sont cependant très rarement isolés ou très majoritairement représentés; ils forment le plus souvent un mélange de composition variable et plus ou moins aléatoire. Pour prendre en compte ce facteur, c'est-à-dire intégrer dans les modèles les possibles interactions entre espèces au cours de leur transport dans les matériaux, nous avons mené la réflexion dans le sens où nous l'avions engagée, en étudiant la manière dont les différents gaz interagissent physiquement au niveau de chacun des phénomènes élémentaires de transport. Cette réflexion nous a ainsi conduit à aborder la question de la représentation de la diffusion et des équilibres de sorption multi-composés.

2.2.4.1- SORPTION DE MELANGES GAZEUX

Comme dans le cas d'un composé isolé, l'approche de l'adsorption ou de l'absorption multi-composés nécessite une base théorique ou des procédures expérimentales capables de prédire ou d'estimer les données d'équilibre. Que les méthodes utilisées soient physiques, thermodynamiques voire statistiques, elles ne constituent le plus souvent qu'une extension des théories et modèles proposés pour des composés purs (isolés dans l'air).

D'une manière générale, les modèles d'isotherme de sorption expriment que dans des conditions isothermes et à l'équilibre, la concentration en phase adsorbée $C_{s,i}$ d'une espèce i dépend non seulement de sa concentration (pression partielle) dans l'air, C_i , mais aussi de la concentration des autres espèces qui y sont présentes. Ainsi, la notation fonctionnelle qui traduit l'équilibre d'adsorption ou d'absorption de n espèces en mélange dans l'air est :

$$C_{s,i} = g(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_n), \quad (22)$$

où la fonction g est censée reproduire la nature des interactions entre les espèces. Les connaissances sont à ce niveau beaucoup plus développées pour ce qui concerne l'adsorption que pour l'absorption.

2.2.4.1.1- Adsorption/désorption dans les matériaux poreux

En supposant que les espèces adsorbées à la surface des pores ne réagissent pas chimiquement (si tel était le cas, cette situation devrait être interprétée comme une adsorption chimique mono ou multimoléculaire et modélisée en tant que telle à travers le terme de réactivité r de l'équation (8)), et que les concentrations mises en jeu demeurent suffisamment faibles pour que l'adsorption soit de type monocouche ou multicouche, la seule forme d'interaction à retenir ici est la compétition pour l'adsorption sur les sites actifs du matériau. Bien que la théorie de l'adsorption idéale des solutions (AIS) présente des caractéristiques potentiellement intéressantes pour nos applications³, avec notamment la possibilité offerte de recourir à des modèles différents pour décrire les isothermes d'adsorption individuelles de chacun des constituants du mélange), le modèle de co-adsorption qui a été utilisé dans nos études est l'équation étendue de Langmuir. Cette dernière exprime la concentration en phase adsorbée d'une espèce i en fonction des concentrations de chacun des constituants du mélange à travers la relation :

$$C_{s,i} = \frac{C_{s,i}^0 K_{L,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_{L,j} C_j}, \quad (23)$$

où $C_{s,i}^0$ est la concentration en phase adsorbée correspondant à une couverture monocouche complète de la surface par l'espèce i , et les termes $K_{L,j}$ désignent les constantes de Langmuir des composés purs (isolés dans l'air). Comme chacun pourra le noter, l'implémentation de l'équation (23) dans les équations (9) ou (11) écrites pour chacune des espèces présentes dans l'air contribue donc à coupler numériquement ces équations.

2.2.4.1.2- Absorption/désorption dans les matériaux polymériques

D'après les informations qui peuvent être issues de la littérature traitant de manière générale des interactions entre gaz et polymères, les caractéristiques d'absorption / désorption d'une espèce déterminée ne seraient modifiées que si le contenu total en matière dissoute dépasse 0.5 % de la masse du polymère (Cox et al, 2001). Compte tenu une nouvelle fois du niveau des concentrations en polluants (hors humidité) qui sont mises en jeu dans les bâtiments d'usage courant, il semble peu probable que ce seuil puisse être atteint. En conséquence, nous avons été amenés à considérer les coefficients K_H comme étant invariants.

³ La théorie de l'AIS ne s'applique en théorie qu'aux situations où l'adsorption des gaz est de type condensation capillaire. Néanmoins, les équations qui la définissent permettent en certaines circonstances de retrouver les modèles d'isotherme d'adsorption multi-composés représentatifs de processus d'adsorption monocouche ou multicouche, ce qui laisse à penser que son domaine de validité puisse être plus large que ne le laisse supposer sa dénomination.

2.2.4.2- DIFFUSION DE GAZ EN MELANGE

A l'instar des effets de la température, l'influence de la présence d'espèces en mélange dans l'air sur les caractéristiques de diffusion d'une espèce déterminée dépend étroitement du type de diffusion qui prédomine dans le matériau, et peut en ce sens être analysée suivant une logique similaire.

La diffusion moléculaire étant gouvernée par les collisions entre molécules gazeuses, le coefficient de diffusion moléculaire d'un gaz dans un fluide dépend en principe de la composition de ce fluide, et donc des concentrations des autres gaz qui s'y trouvent. Néanmoins, dans le cadre de l'analyse de la qualité de l'air intérieur, les espèces considérées sont généralement si diluées dans l'air qu'il est légitime de considérer qu'elles n'interfèrent pas entre elles au niveau du processus de diffusion moléculaire, et donc de conserver comme valeurs de D_m les valeurs calculées pour des espèces isolées dans l'air. Il en va de même pour la diffusion de Knudsen où le flux diffusé est cette fois véritablement indépendant de la composition de l'air puisque gouverné par le rebond des molécules à la surface des pores.

Finalement, les seules situations où la présence de plusieurs espèces en mélange dans l'air est susceptible de modifier leurs caractéristiques de diffusion individuelles sont celles où prédomine le processus de diffusion de surface. Les connaissances sur les effets synergétiques entre espèces à l'intérieur de la phase adsorbée sont insuffisantes pour évaluer leurs possibles conséquences sur les diffusivités de surface D_s . En revanche, si les concentrations mises en jeu sont élevées et/ou que les espèces présentes dans l'air sont nombreuses, tous les modèles d'isotherme de co-adsorption montrent que la compétition pour l'adsorption sur les sites actifs de surface aura pour effet de réduire les concentrations en phase adsorbée de chaque espèce et par conséquent de diminuer leur flux diffusé.

3- EXPERIMENTATIONS

Les différentes équations qui viennent d'être présentées montrent que la modélisation des transferts de polluants aux interfaces entre l'ambiance et les matériaux requiert la connaissance de cinq types de paramètres. Il s'agit :

- des coefficients de transfert de masse en couche limite (h_p), qui peuvent être déterminés à partir de corrélations entre les nombre de Sherwood, Schmidt (Sc) et Rayleigh (Ra) dans le cas de la convection naturelle, et entre les nombres de Sherwood, Schmidt et Reynolds (Re) dans le cas de la convection forcée
- des isothermes d'adsorption (f) ou des coefficients d'absorption (K_H) des polluants dans les matériaux,
- des coefficients de diffusion (D_{mat} , D_p ou D_{app}) de ces mêmes systèmes polluant / matériau
- des concentrations initiales en polluants à l'intérieur des matériaux, qui constituent les conditions initiales des modèles et des paramètres cruciaux pour la simulation des émissions en COV (voir paragraphe 4.2)
- et éventuellement des constantes de cinétique des réactions homogènes ou hétérogènes dans lesquelles les gaz sont impliqués.

Le manque de données expérimentales pour ces paramètres étant un véritable frein à la modélisation de situations réelles, ou au moins réalistes, de nombreux chercheurs ont tenté de pallier ce problème en développant des protocoles expérimentaux originaux, ou en exploitant

les innombrables mesures de taux d'émission ou de sorption qui ont été réalisées de par le monde pendant près de 20 ans maintenant. En examinant pour les besoins d'une publication de synthèse sur le sujet les articles parus depuis plus de quinze ans dans la littérature scientifique spécialisée, nous avons ainsi pu constater avec une certaine surprise que les données expérimentales concernant les paramètres de sorption et de diffusion des polluants de l'air intérieur étaient plus abondantes que nous ne l'imaginions au départ (Blondeau et al, 2008). Le problème est que dans les faits, beaucoup de ces données s'avèrent être incertaines, piégeuses, voire totalement inexploitable. Les raisons à cela sont multiples ; elles tiennent soit à des problèmes de définition des grandeurs, soit même à des questions de validité des méthodes utilisées pour y accéder. Sans rentrer dans le détail (et la polémique !), nous pouvons tout de même avancer les quelques arguments suivants pour justifier nos propos :

- Partant du principe que les concentrations intérieures sont faibles, les isothermes d'adsorption sont quasi-systématiquement assimilées à des isothermes linéaires et caractérisées en conséquence par la définition d'un coefficient K_p représentatif du système gaz / matériau étudié. Or, comme nous avons déjà eu l'occasion de le relever, cette hypothèse de linéarité peut être remise en cause dans le cas de matériaux émissifs où les concentrations dans les pores sont très nettement supérieures à celles mesurées dans l'ambiance.
- Dans nombre d'études, les coefficients des isothermes de sorption ont été déterminés en calculant dans un premier temps les constantes d'adsorption (absorption) et de désorption par identification de mesures en chambre environnemental au modèle de puits défini par l'équation (2), puis en définissant K_p (ou K_H) par le rapport entre k_a et k_d (voir paragraphe 1). Bien que revêtant finalement la forme d'une grandeur d'équilibre, ces données caractérisent la dynamique du processus de sorption – *i.e.* incluent la contribution de la diffusion - et ne définissent en rien des isothermes de sorption. Pour preuve, les valeurs proposées montreraient une dépendance à l'épaisseur des échantillons de matériau testés alors que les valeurs de K_p et K_H doivent être vues comme des propriétés intrinsèques des systèmes gaz / matériau étudiés.
- Dans d'autres études, les coefficients K_p ou K_H ont été déterminés simultanément avec les coefficients de diffusion et éventuellement les concentrations initiales dans le matériau en utilisant des méthodes inverses plus ou moins complexes (He et al, 2005; Li and Niu, 2005). En pareil cas, le problème qui se pose est d'une part que les données peuvent être affublées d'une forte incertitude, d'autre part qu'elles dépendent de la manière dont sont modélisés les transports de matière dans le matériau (de l'équation qui sert de support à la démarche). Par ailleurs, le fait que deux voire trois grandeurs soient déterminées simultanément ne garantit pas que le meilleur ajustement mathématique corresponde à la réalité physique de chacune des grandeurs.
- Dans le cas de matériaux poreux, la surface disponible pour l'adsorption est la surface effective du matériau. En conséquence, toutes les données obtenues à partir de concentrations en phase adsorbées exprimées en termes de masse par unité de surface nominale (exposée à l'air) sont inexploitable. Une fois encore, ces données s'avéreraient être dépendante de l'épaisseur du matériau étudié, ce qui n'a pas de sens physique.

- En relation avec le point précédent, les concentrations d'équilibre dans l'air et en phase adsorbée (ou absorbée) qui définissent les coefficients K_p et K_H peuvent indifféremment être exprimées en terme de masse de gaz par unité de masse ou de volume. Que l'on choisisse l'une ou l'autre écriture (mais pas une écriture pour C et l'autre pour C_s ou C_{abs} !), les coefficients de sorption se trouvent donc être sans unité. Cette adimensionnalité n'est toutefois que de façade : K_p ou K_H ont en réalité pour unité des $\text{kg}_{\text{air}}/\text{kg}_{\text{mat}}$ ou des $\text{m}^3_{\text{air}}/\text{m}^3_{\text{mat}}$, de telle sorte que la conversion d'un système unitaire à l'autre s'effectue par la relation :

$$K_{[\text{kg}_{\text{air}}/\text{kg}_{\text{mat}}]} = \frac{\rho_{\text{air}}}{\rho_{\text{mat}}} K_{[\text{m}^3_{\text{air}}/\text{m}^3_{\text{mat}}]} \quad (24)$$

La masse volumique des matériaux du bâtiment étant classiquement de deux à trois ordres de grandeurs supérieure à celle de l'air, l'équation (24) signifie qu'un coefficient de sorption calculé à partir de concentrations volumiques aura une valeur 100 à 1000 fois plus élevée que le même coefficient calculé à partir de concentrations massiques. Sous peine d'erreurs grossières, il convient donc de s'enquérir de cette information capitale avant d'utiliser les données publiées dans la littérature.

- Comme cela a été évoqué dans le paragraphe 2.2.2, la terminologie utilisée pour caractériser le transport des espèces gazeuses dans les matériaux poreux, où plutôt devrait-on dire l'absence de terminologie précise et consensuelle, ajoute au risque de confusion et de mauvaise utilisation des coefficients de diffusion publiés.
- La majorité des expériences de sorption ou de diffusion réalisées en chambre environnementale ont été conduites pour un niveau d'humidité ambiante compris entre 40 et 60% d'humidité relative et, dans certains cas, avec des composés en mélange dans l'air. En toute rigueur, les résultats obtenus ne représentent donc pas les propriétés intrinsèques du (des) gaz dans le matériau mais intègrent déjà les effets d'éventuels interactions avec l'humidité et/ou les autres composés présents dans l'air. Il en va bien sûr de même lorsque ces données sont extraites de mesures d'émissions par le matériau.

Dans ce contexte, nous nous sommes aussi engagés dans une démarche expérimentale visant à acquérir davantage de données, en essayant évidemment d'éviter les écueils auxquels nous venons de faire allusion. Ainsi, plutôt que de chercher à déterminer simultanément ou successivement plusieurs paramètres à partir d'une même série de mesure, nous avons pour notre part opté pour une stratégie d'expériences dédiées à la détermination des isothermes de sorption, des coefficients de diffusion et des teneurs en COV dans les matériaux (cette dernière composante expérimentale est abordée dans le paragraphe 4.2). D'un point de vue pratique, ce choix a bien évidemment nécessité la mise en œuvre de moyens importants et de gros efforts de mise au point. Il se justifie toutefois pleinement par le fait qu'il garantit à la fois une plus grande finesse des résultats et une totale indépendance des données les unes par rapport aux autres.

3.1- EXPERIENCES DE SORPTION

3.1.1- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Conformément aux principes présentés dans le paragraphe 2, les expériences de sorption doivent avoir pour but de définir les quantités de polluant absorbées ou adsorbées dans le matériau pour différentes concentrations en phase gazeuse, ainsi que le déplacement de ces états d'équilibre en fonction de la température. En accord avec les restrictions que nous pu émettre concernant certaines données publiées dans la littérature, le dispositif expérimental développé au LEPTAB a pour ce faire été conçu de manière à ce que :

- Le système puisse permettre de tracer de véritables isothermes de sorption, sans préjuger a priori de leur linéarité ;
- Les résultats obtenus ne dépendent ni de la manière dont est obtenu l'équilibre de sorption, ni de la manière dont est représenté le transport de masse dans le matériau ;
- Les données de sorption reflètent véritablement le comportement intrinsèque du système gaz / matériau, c'est-à-dire qu'elles ne puissent en aucun cas intégrer les effets de perturbations induites par la présence de vapeur d'eau ou d'autres composés dans l'air comme dans le matériau.

Par ailleurs, dans un souci de précision et de contrôle optimal des paramètres expérimentaux, nous avons choisi de réaliser les essais dans un environnement clos, c'est-à-dire non ventilé (Figure 6). Il s'agit en l'occurrence d'une enceinte cylindrique de 350 mm de diamètre et de 600 mm de longueur (soit un volume de 46 litres) en acier inoxydable réputé chimiquement inerte. Cette enceinte est équipée d'un support d'échantillon (grille porte-échantillons), en acier inoxydable lui aussi, qui permet de fixer plusieurs échantillons de matériau et donc de maximiser la surface disponible pour l'adsorption.

Afin de s'affranchir de l'influence de l'humidité, le gaz choisi pour alimenter l'enceinte est un mélange azote/oxygène (80% d'azote, 20% d'oxygène) contenant moins de 5 ppm par volume d'eau et moins de 2 ppm par volume de résidus d'hydrocarbures. Un système de pales rotatives installées à l'intérieur de l'enceinte permet de brasser l'air et de prévenir ainsi tout problème d'hétérogénéité des concentrations en gaz dans l'enceinte. Ces pales sont reliées à leur moteur d'entraînement par une traversée magnétique qui protège l'enceinte d'une possible contamination par les huiles lubrifiantes.

La régulation en température est assurée par une double paroi dans laquelle circule de l'eau contrôlée en température entre -20°C et +120°C. Le dispositif expérimental est de plus muni d'un système de pompage à vide destiné à nettoyer les échantillons de matériaux avant les essais (séchage et désorption des COV). Le cas échéant, il permet également de faire diminuer la concentration dans l'enceinte par dilution si les isothermes de sorption doivent être déterminées dans le sens des concentrations décroissantes (voir paragraphe suivant).

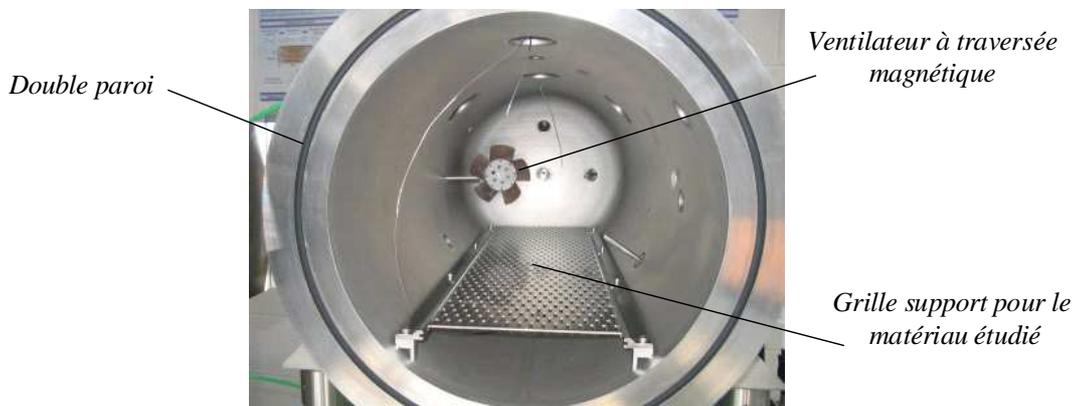
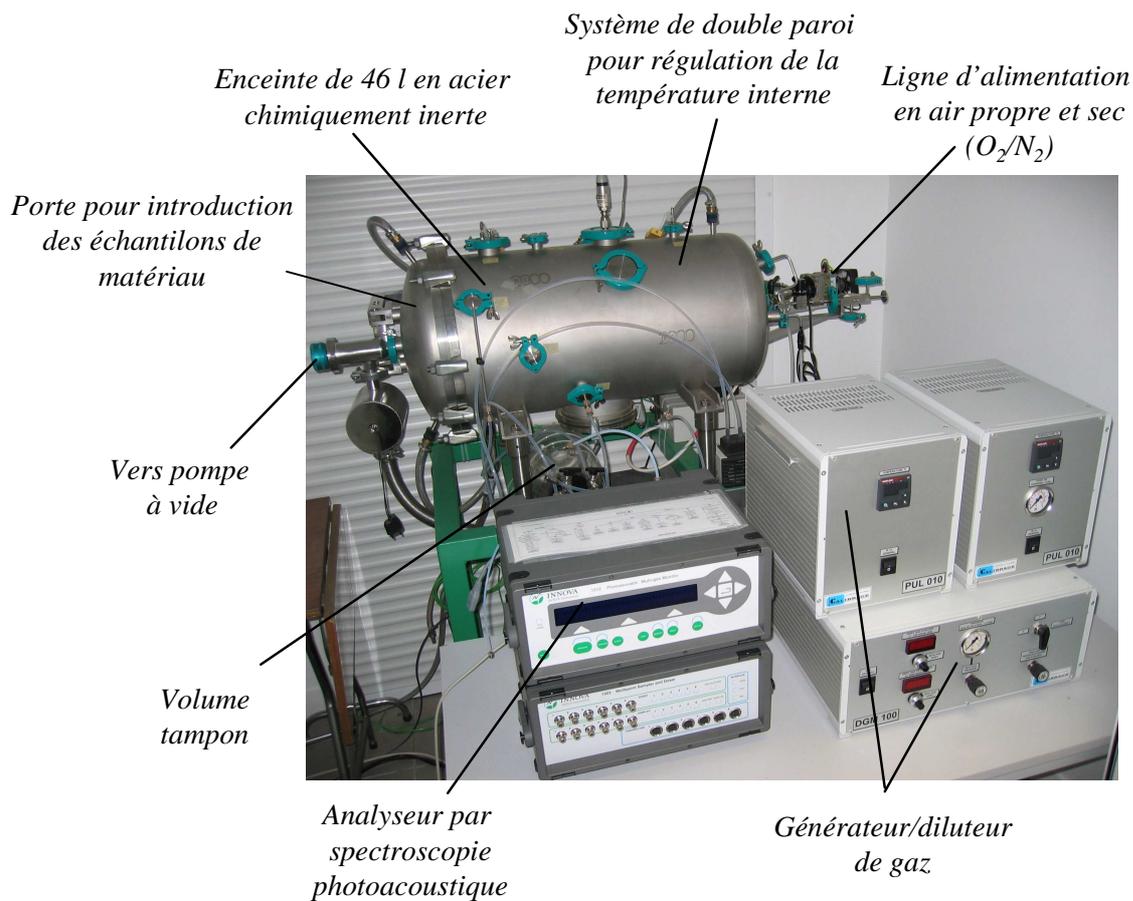


Figure 6 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des isothermes de sorption

Au cours des premières années qui ont suivi l'installation du matériel, l'injection de gaz (COV) dans l'enceinte était réalisée avec une micro-seringue contenant le composé liquide à travers des ouvertures prévues à cet effet. Ce dispositif d'injection a ensuite été remplacé par un système de four thermostaté (PUL 100) alimenté en air propre et relié à l'enceinte par des tubes en téflon. Suivant la quantité de gaz qui doit être injectée dans l'enceinte, le four est garni de tubes à diffusion, à perméation ou à saturation préalablement remplis avec le composé liquide et étalonnés en débit pour différentes températures. Si nécessaire, un module diluteur installé à la sortie du four permet en outre de réduire d'un facteur allant jusqu'à 100 la concentration en gaz générée. Enfin, un volume tampon en verre intercalé entre le module diluteur et l'enceinte permet de mesurer la concentration en amont de l'enceinte, garantissant

ainsi que la masse de gaz qui y est injectée est correcte. Il convient de noter que le système de génération de gaz utilisé comprenant deux fours pouvant recevoir chacun jusqu'à cinq tubes à diffusion, il est en théorie possible de générer un mélange de dix gaz en concentrations contrôlées. Cette fonctionnalité n'a toutefois jamais été utilisée jusqu'à présent.

Après que le gaz ait été injecté dans l'enceinte, sa concentration est mesurée par un système de spectroscopie photo-acoustique. Ce système est constitué d'un multiplexeur permettant le prélèvement d'échantillons gazeux en différents points et d'un moniteur qui réalise l'analyse des échantillons de gaz prélevés à l'aide du filtre optique adapté à la détection des composés étudiés. Le choix de cette technique de mesure des concentrations a été motivé par deux raisons :

- La première est qu'elle permet une mesure fréquente et précise dans le domaine des faibles concentrations. Le seuil de détection avec la plupart des filtres optiques varie en effet entre 0,01 et 10 ppm selon le gaz étudié ; la gamme de mesurage se situe entre ce seuil de détection et 10^5 fois sa valeur. L'intervalle de temps entre deux mesures pouvant quant à lui être réduit jusqu'à 60 secondes, il est possible de visualiser l'évolution des concentrations vers leur état d'équilibre et de se rendre ainsi compte du temps nécessaire à son obtention.
- La deuxième est qu'elle constitue une analyse non destructive de l'échantillon d'air prélevé, condition sine qua non à l'obtention d'un état d'équilibre (l'échantillon d'air prélevé dans l'enceinte y est réintroduit après analyse).

3.1.2- PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La première étape de la phase préparatoire aux mesures consiste à faire subir au bâti un étuvage et un pompage en vide primaire. Après remplissage de l'enceinte par le mélange azote/oxygène, l'échantillon de matériau placé dans le bâti subit à son tour un étuvage doux et un pompage destinés à évacuer les gaz qu'il contient et qui pourraient interférer avec les mesures. Le bâti ayant été une nouvelle fois alimenté en air propre, les vannes de raccord au système d'analyse sont ouvertes pour permettre le suivi des concentrations.

La phase de mesures proprement dite se décompose de la manière suivante : lorsque la température dans l'enceinte est stabilisée à sa valeur de consigne, une masse m (kg) de gaz est injectée dans le bâti. Lorsque l'état d'équilibre de sorption est atteint - c'est-à-dire quand le profil de concentration en phase gazeuse C (kg/m^3) ne montre plus aucune variation - la concentration en phase adsorbée C_s ($\text{kg}/\text{kg}_{\text{mat}}$) est calculée à partir d'un bilan de conservation massique dans l'enceinte qui s'exprime par la relation :

$$C_s = \frac{m - CV}{m_{\text{mat}}} \quad (25)$$

où m_s (kg) et V (m^3) désignent respectivement la masse de l'échantillon et le volume interne de l'enceinte.

En répétant plusieurs fois cette procédure, il est possible d'obtenir un nombre de points d'équilibre suffisant pour tracer l'isotherme de sorption du couple polluant/matériau à la température étudiée. La Figure 7 montre le type de profil de concentration obtenu et les paliers correspondant aux différents états d'équilibre.

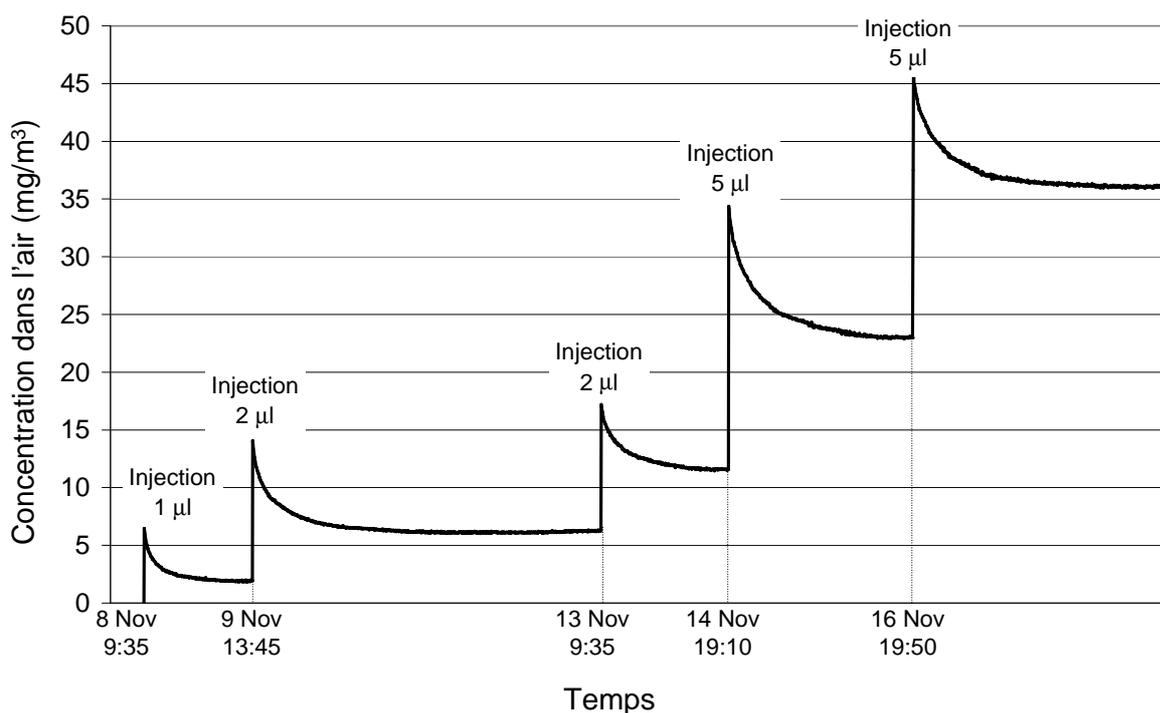


Figure 7 : Profil de concentration résultant d'injections successives de gaz dans l'enceinte

Pour juger de la réversibilité totale ou partielle du phénomène, c'est-à-dire pour vérifier si la courbe obtenue est la même dans le sens des concentrations croissantes et décroissantes, le dispositif expérimental permet également, à partir du dernier point d'équilibre atteint, de pomper un certain volume du mélange gazeux à l'intérieur du bâti et de le remplacer par de l'air propre. La dilution du polluant ainsi réalisée contribue à diminuer sa concentration en phase gazeuse et à inverser le sens de déplacement du point d'équilibre. En réitérant l'opération, il est possible de tracer l'isotherme de sorption dans le sens des concentrations décroissantes et de juger d'éventuelles différences avec la courbe obtenu dans le sens des concentrations croissantes.

3.1.3- RESULTAT DES TESTS

Les premiers essais de sorption ont été réalisés dans le cadre de la thèse d'Anne-Lise Tiffonnet (2000) sur la modélisation des émissions en COV par les matériaux du bâtiment (paragraphe 4.2), et se sont poursuivis dans le cadre de la thèse de Cristiana Bouilly (2007) sur la caractérisation de l'influence de l'humidité sur les interactions gaz/matériaux au sein des ambiances intérieures (paragraphe 4.4). La première thèse constituant une démarche exploratoire, les essais ont été ciblés sur le comportement d'un composé particulier, l'acétone (C_3H_8O), dans quatre matériaux différents (Tiffonnet et al, 2002): le bois aggloméré, le plâtre, le béton et une peinture acrylique (à l'état sec). L'idée était d'obtenir un minimum de données pour pouvoir simuler l'émission en acétone par le bois aggloméré et les effets de puits associés. Dans le cadre de la thèse de Cristiana Bouilly, la campagne de mesures a été définie dans l'optique de pouvoir identifier d'éventuelles corrélations entre les paramètres de sorption des gaz et leurs propriétés physico-chimiques, ce qui implique que les isothermes de sorption de différents composés soient déterminées pour un même matériau. Le programme expérimental prévoyait ainsi la réalisation d'essais pour quatre composés appartenant à des familles chimiques différentes (tétrachloroéthylène, formaldéhyde, benzène et 2-

butoxyéthanol) dans trois matériaux différents (plâtre, dalle acoustique et peinture). Pour des raisons d'ordres technique et sécuritaire (mise en conformité du dispositif expérimental), ce programme n'a malheureusement pu être mené à son terme, condamnant de fait l'étude de corrélation. Les paragraphes qui suivent présentent donc les isothermes mesurées à ce jour, sans exploitation supplémentaire des données.

3.1.3.1- COUPLE ACETONE / PEINTURE ACRYLIQUE

Les tests de sorption de l'acétone dans la peinture acrylique ont été réalisés en appliquant une couche de cette peinture sur les deux faces d'une plaque de verre de 416 x 31 mm. Après séchage, la masse de peinture constituant l'échantillon était de 96.2 g.

Les points d'équilibre de sorption correspondant aux mesures effectuées à 20, 25 et 30°C sont présentés en Figure 8. La première remarque qui s'impose au vu du graphe est l'existence de deux groupements de points bien distincts : pour chacune des températures, les 14 points d'équilibre correspondant aux concentrations en phase gazeuse les plus faibles, comme les 3 points d'équilibre correspondant aux concentrations les plus fortes, semblent alignés. Toutefois, ces trois derniers points apparaissent décalés vers la partie haute du graphe. Compte tenu du domaine de concentration étudié – la concentration maximale est 100 fois inférieure à la concentration de saturation - il serait illusoire de chercher à expliquer le décrochement des courbes par un quelconque phénomène physique. Il est assurément beaucoup plus raisonnable d'invoquer une erreur de manipulation qui se serait traduite par une fuite de polluant au moment de la 15^{ième} injection d'acétone dans l'enceinte. De par le principe de mesure (bilan de conservation massique dans l'enceinte), une telle fuite expliquerait en effet l'erreur de mesure au voisinage de $C = 0.7$ mg/g et sa propagation aux concentrations supérieures.

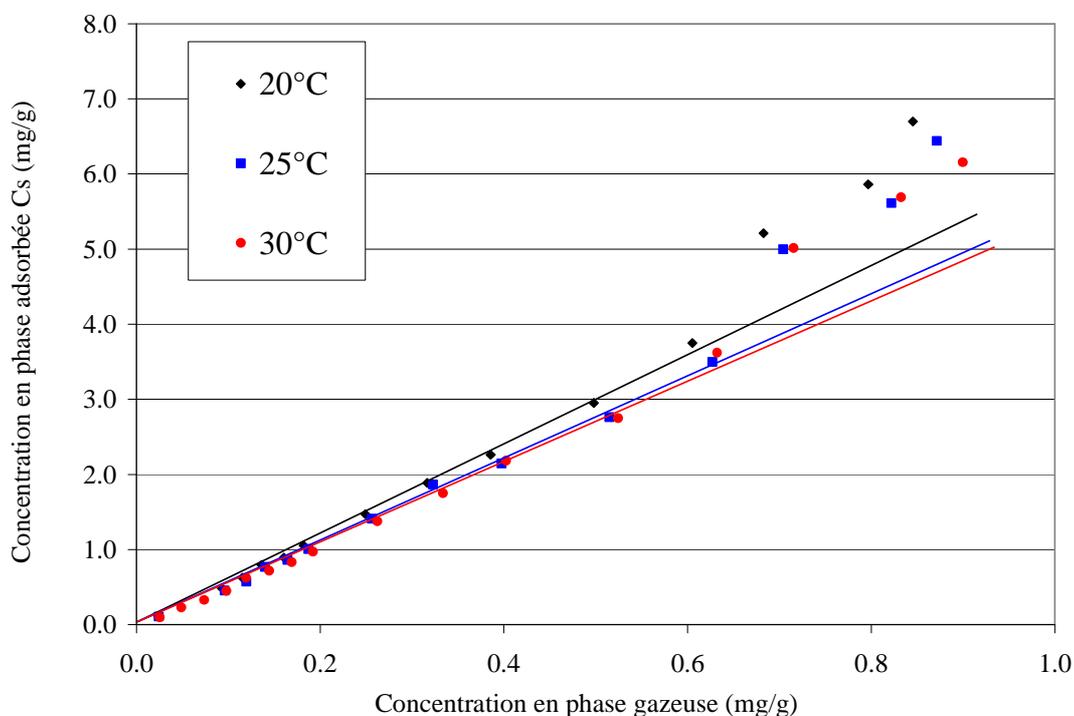


Figure 8 : Points d'équilibre et isothermes de sorption de l'acétone dans la peinture acrylique à 20, 25 et 30°C

En retenant cette hypothèse et en considérant la linéarité manifeste du phénomène, les isothermes de sorption ont été déterminées pour chacune des trois températures en traçant les droites de régression issues des 14 premiers points de mesure. Les valeurs de la pente des droites, qui correspondent ici aux coefficients K_H de la loi de Henry, sont regroupées dans le Tableau 1. L'incertitude sur ces valeurs est en pratique extrêmement délicate à évaluer et nous ne nous sommes pas hasardés à la chiffrer. Néanmoins, le fait que les coefficients de corrélation linéaire soient très proches de l'unité témoigne d'une certaine précision des mesures. L'autre gage de leur qualité réside dans la manière dont évoluent les droites d'équilibre en fonction de la température : les valeurs de K_H diminuent de façon non linéaire quand la température augmente, ce qui est conforme à l'évolution exponentielle exprimée par l'équation (18) appliquée aux coefficients d'absorption. L'ajustement mathématique des données à cette équation conduit ainsi à la forme d'Arrhenius suivante :

$$K_H = 28.37e^{\frac{927.7}{T}} \quad (26)$$

avec un coefficient de détermination r^2 égal à 0.967.

Tableau 1 : Coefficients de Henry correspondant aux isothermes de sorption de l'acétone dans la peinture acrylique

Température (°C)	K_H (kg _{air} /kg _{mat})	Coefficient de détermination r^2
20	2.80	0.9976
25	2.56	0.9975
30	2.53	0.9945

3.1.3.2- COUPLE ACETONE / BOIS AGGLOMERE

Les caractéristiques de sorption de l'acétone sur le bois aggloméré ont été déterminées avec un échantillon de masse $m_{mat} = 16.63$ g dans une large plage de concentrations en phase gazeuse ($0 < C < 80$ mg/g_{air} soit $0 < C/C_{sat} < 0.13$). Ce choix a été motivé par la nécessité de couvrir les points d'équilibre correspondant aux premières phases du processus d'émission par un échantillon de bois aggloméré supposé neuf (voir paragraphe 4.2).

La Figure 9 présente les isothermes d'adsorption obtenues à 20, 25 et 30°C. Comme dans le cas des essais réalisés avec la peinture, on peut en premier lieu noter que la relation de dépendance de l'équilibre de sorption à la température est vérifiée, à savoir que pour une même concentration en phase gazeuse, la concentration en phase adsorbée diminue quand la température augmente. Au vu des profils définis par les points d'équilibre obtenus et compte tenu du domaine de concentration étudié ($C \ll C_{sat}$ dans tous les cas), il est ensuite légitime de penser que les courbes obtenues puissent correspondre à la première partie d'isothermes de type V dans la classification de Brunauer (Figure 5). Dans l'impossibilité de trouver un modèle répertorié qui ajuste correctement les points expérimentaux, nous avons cependant dû nous résoudre à employer une loi empirique du type :

$$C_s = a_1C + a_2C^2 \quad (27)$$

comme modèle d'isotherme d'adsorption pour ce système. Les valeurs des coefficients a_1 , a_2 et r^2 pour chacune des températures d'équilibre sont reportées dans le Tableau 2.

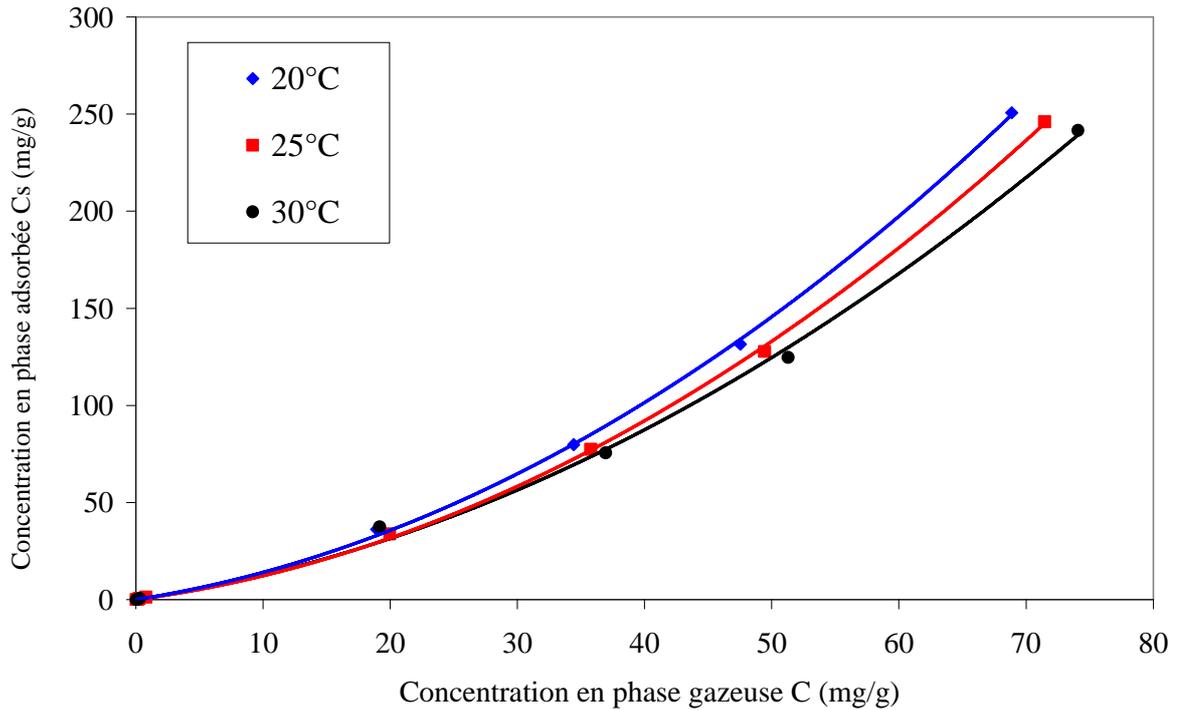


Figure 9 : Isothermes d'adsorption de l'acétone dans le bois aggloméré à 20, 25 et 30°C

Tableau 2 : Paramètres d'ajustement du modèle polynomial défini pour le couple acétone / bois aggloméré

Température (°C)	A_1	A_2	r^2
20	1.16	35.5	0.9995
25	1.06	32.8	0.9994
30	0.96	30.6	0.9981

3.1.3.3- COUPLE ACETONE / PLATRE

Les isothermes d'adsorption de l'acétone dans le plâtre ont été déterminées à partir de morceaux de placo-plâtre desquels ont été retirées les parties cartonnées. La Figure 10 présente les résultats obtenus pour des températures de 20, 25 et 30°C. Une nouvelle fois, les profils définis révèlent une non-linéarité de l'équilibre d'adsorption à l'intérieur du domaine de concentration testé, la forme des courbes s'apparentant ici à la première partie d'isothermes de type IV dans la classification de Brunauer. Bien que le modèle de Langmuir permette de reproduire correctement les données expérimentales, le meilleur ajustement a été obtenu avec le modèle de Freundlich :

$$C_s = K_F C^{n_F} \quad (28)$$

en prenant les valeurs reportées dans le Tableau 3 pour les constantes K_F et n_F .

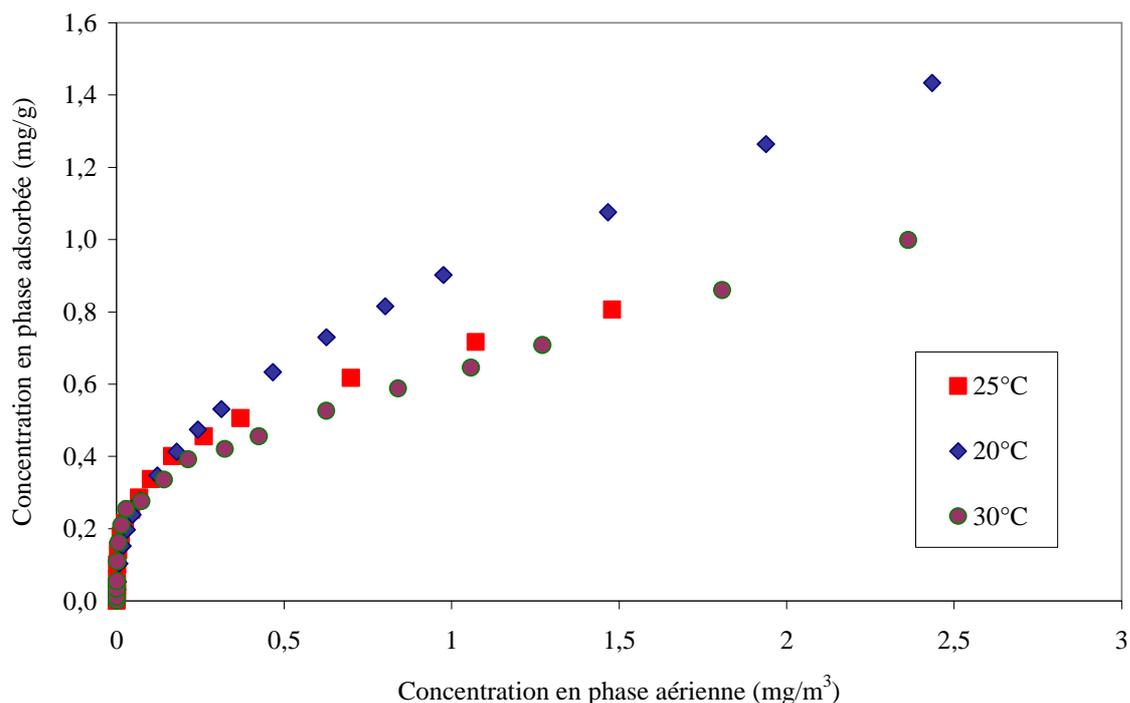


Figure 10 : Isothermes d'adsorption de l'acétone dans le plâtre à 20, 25 et 30°C

Tableau 3 : Paramètres du modèle de Freundlich pour le couple acétone / plâtre

Température (°C)	K_F (kg _{air} /kg _{mat})	n_F	r^2
20	0.921	0.472	0.9987
25	0.686	0.351	0.9945
30	0.676	0.353	0.9795

Les essais de sorption de l'acétone dans le plâtre ont également été pour nous l'occasion de comparer les profils obtenus dans le sens des concentrations croissantes et décroissantes. La Figure 11, qui présente les points d'équilibre obtenus en diminuant les concentrations dans l'enceinte à partir du dernier point d'équilibre obtenu dans le sens des concentrations croissantes, montre ainsi un phénomène d'hystérésis: conformément à la réalité des phénomènes physiques, pour une même concentration dans l'air, les concentrations en phase adsorbées mesurées dans le sens des concentrations décroissantes sont supérieures à celles mesurées dans le sens des concentrations croissantes. Bien que les origines du phénomène soient connues, ce résultat pose inévitablement la question de savoir quelle isotherme doit être considérée pour la modélisation des transports de masse dans le matériau, question à laquelle la réponse est bien difficile ...

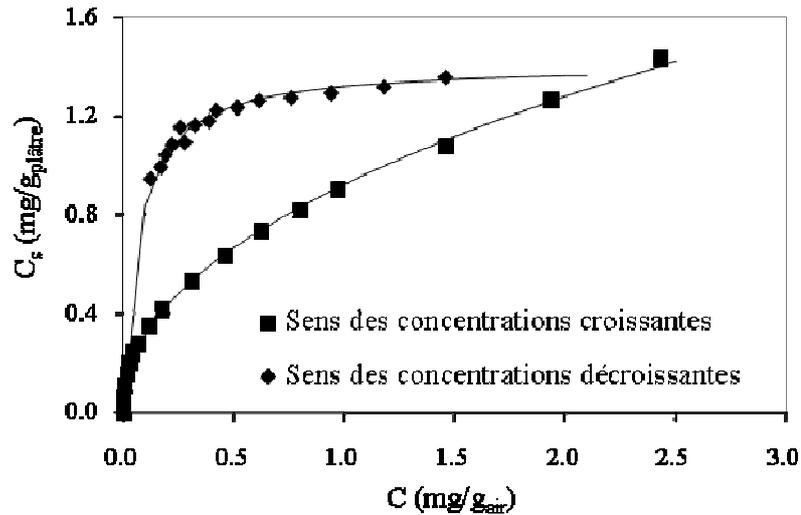


Figure 11 : Comparaison des points d'équilibre obtenus dans le sens des concentrations croissantes et décroissantes pour le couple acétone / plâtre

3.1.3.4- ISOTHERMES DE SORPTION DU TETRACHLOROETHYLENE

Les caractéristiques de sorption du tétrachloroéthylène dans des échantillons de plâtre et de dalle acoustique ont été déterminées à 20°C et 25°C dans le premier cas, et à 20°C uniquement dans le second (Figure 12). Ces deux matériaux étant poreux (et même très poreux dans le cas de la dalle acoustique puisque sa porosité a été évaluée à plus de 80%), les phénomènes observés constituent des équilibres d'adsorption / désorption que la linéarité des profils obtenus nous ont logiquement conduit à représenter par un modèle linéaire. Les valeurs de K_p correspondant à chacune des configurations sont reportées dans le Tableau 4.

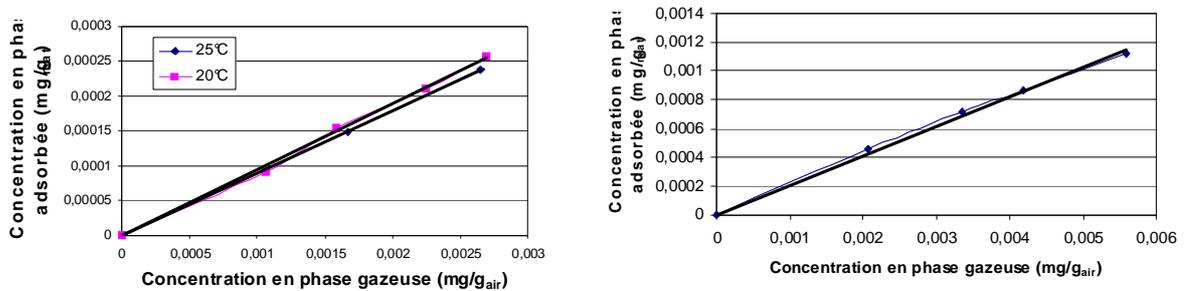


Figure 12 : Isothermes de sorption du tétrachloroéthylène dans les échantillons de plâtre (figure de gauche) et de dalle acoustique (figure de droite) testés

Tableau 4 : Coefficients de partition correspondant aux isothermes d'adsorption du tétrachloroéthylène dans le plâtre et la dalle acoustique

Matériau	Température (°C)	K_p ($\text{kg}_{\text{air}}/\text{kg}_{\text{mat}}$)	r^2
Plâtre	20	0.094	0.9995
Plâtre	25	0.089	0.9994
Dalle acoustique	20	0.206	0.9981

3.1.4- CLASSIFICATION DES MATERIAUX

Quelle que soit leur forme, les isothermes d'adsorption traduisent la propension des matériaux à capter les polluants présents dans l'air, ou à retenir les polluants qu'ils contiennent si l'on se place dans le contexte de leur émission en COV. En comparant les concentrations en phase adsorbée (ou absorbée) données par les courbes pour une même concentration des espèces dans l'air, il est ainsi possible de comparer le pouvoir adsorbant de différents composés sur un même matériau ou, de manière corollaire mais plus intéressante pour les concepteurs de bâtiments, de hiérarchiser les matériaux vis-à-vis de leur capacité à capter un polluant déterminé (Figure 13). Du fait de la non-linéarité de certaines isothermes, cette classification peut dépendre du niveau de concentration en phase aérienne considéré : à concentration très élevée ($C=1 \text{ mg/g}_{\text{air}}$), le bois aggloméré présente par exemple une capacité de sorption de l'acétone nettement supérieure à celle du plâtre. A même température ($T=25^\circ\text{C}$) mais à concentration dans l'air plus faible ($C=0.1 \text{ mg/g}_{\text{air}}$), le rapport est inversé avec une capacité de sorption du plâtre près de trois fois supérieure à celle du bois aggloméré (Figure 13a). Ces propriétés étant également plus ou moins sensibles à la température, la classification peut, dans une moindre mesure il est vrai, varier en fonction de la température de référence choisie (Figure 13b). Quoi qu'il en soit, il est important d'insister sur le fait que la discussion porte bien ici sur la capacité de sorption intrinsèque des matériaux. La capacité de sorption réelle d'un matériau ou d'une couche de matériau constituant une paroi dépend de la profondeur de pénétration du gaz ; cette dernière dépend également de la fréquence des sollicitations et des caractéristiques de diffusion du gaz dans le matériau (voir paragraphe 4.1.1).

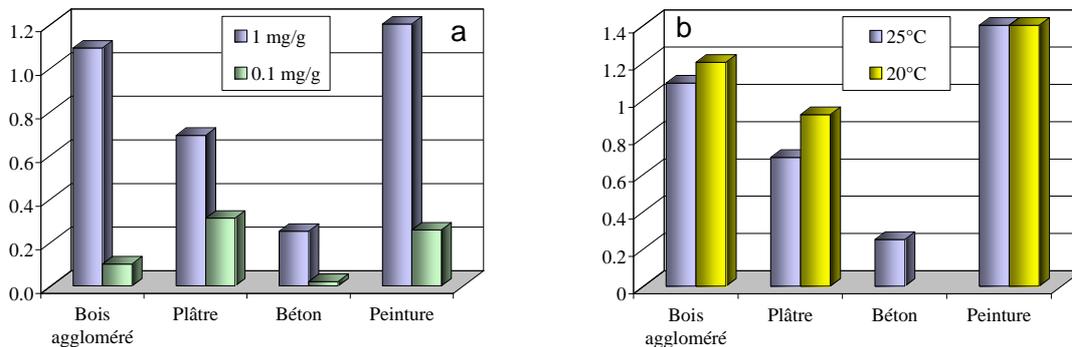


Figure 13 : Classification des matériaux vis-à-vis de leur capacité à adsorber (ou absorber) l'acétone (en mg par kg de matériau)

3.2- DETERMINATION EXPERIMENTALE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

3.2.1- METHODOLOGIE

Le coefficient de diffusion effectif D_e qui caractérise le plus souvent la diffusion dans les matériaux poreux du bâtiment est défini par la relation :

$$D_e = D_{\text{moy}} \frac{\varepsilon}{\tau}, \quad (29)$$

Dans cette expression, le terme de porosité ε ($\text{m}^3_{\text{air}}/\text{m}^3_{\text{mat}}$) prend en compte le fait que la section de passage offerte à l'élément diffusant correspond à la « fraction poreuse » de la

surface totale de matériau exposée à l'air ambiant. Le facteur de tortuosité $\tau (\geq 1)$ caractérise pour sa part l'allongement de la distance à parcourir par l'espèce diffusante pour joindre deux points séparés par une certaine distance rectiligne, allongement résultant précisément de la tortuosité du réseau poreux. Enfin, D_{moy} (m²/s) est le coefficient de diffusion moyen dans l'air des pores, le terme de moyen se justifiant par le fait qu'il intègre la contribution potentielle des mécanismes de diffusion moléculaire et de Knudsen.

Le point de départ de notre démarche expérimentale a été de considérer que ces trois grandeurs dépendent directement ou sont étroitement liées aux caractéristiques poreuses des matériaux. Plutôt que de chercher à mesurer directement les valeurs de D_e par des méthodes classiques de cellules de diffusion, nous avons ainsi dans un premier temps procédé à des tests de porosimétrie par intrusion de mercure pour déterminer le spectre de distribution en taille des pores des matériaux. Combinées à la connaissance d'un certain nombre de propriétés physico-chimique des gaz, ces données ont ensuite été utilisées pour calculer chacun des trois termes qui définissent leur coefficient de diffusion effectif dans le matériau testé :

- Le spectre de distribution en taille des pores, $V(r)$ en m³/kg, indiquant le volume spécifique poreux du matériau dans chaque intervalle de rayon de pore, la porosité volumique totale correspond à la somme des volumes poreux sur l'ensemble du spectre, soit :

$$\varepsilon = \rho_{mat} \int_0^{\infty} V(r) dr \quad (30)$$

- Le coefficient de diffusion moyen dans les pores du matériau, D_{moy} (m²/s), a été calculé à partir de l'équation :

$$D_{moy} = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k(r)} \right) V(r) dr, \quad (31)$$

les variations du coefficient de diffusion de Knudsen en fonction du rayon des pores étant représentées par la relation (Treybal, 1981; Do, 1998):

$$D_k = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (32)$$

où M (kg/mol) est la masse molaire du gaz.

- Enfin, le facteur de tortuosité τ a été calculé par la méthode de Carniglia (Carniglia, 1986). Constituée de relations empiriques, cette méthode a été développée pour estimer les coefficients de diffusion dans les oxydes de métaux. Elle utilise comme paramètres d'entrée la porosité totale du matériau, ε , sa distribution en taille des pores, $V(r)$, ainsi qu'une loi décrivant l'évolution du coefficient de diffusion du gaz dans les pores en fonction de leur rayon. Nous avons en l'occurrence retenu pour cela ce que Baroghel-Bouny (1994) désigne comme la loi de Knudsen qui a pour expression:

$$D(r) = \frac{D_m}{1 + \frac{\lambda}{2r}} \quad (33)$$

λ (m) étant le libre parcours moyen des molécules gazeuses, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par les molécules qui diffusent entre deux chocs avec d'autres molécules.

Il est intéressant de remarquer que l'équation (33), destinée à l'origine à calculer des coefficients de diffusion dans le domaine des faibles rayons de pores (d'où sa dénomination), est en réalité applicable dans un domaine beaucoup plus vaste : comme l'illustre la Figure 14, elle renvoie un coefficient de diffusion inférieur à D_m si le diamètre des pores est petit comparé à λ - c'est à dire dans le domaine de la diffusion de Knudsen - mais restitue $D = D_m$ pour $d \gg \lambda$, c'est à dire dans le domaine de la diffusion moléculaire.

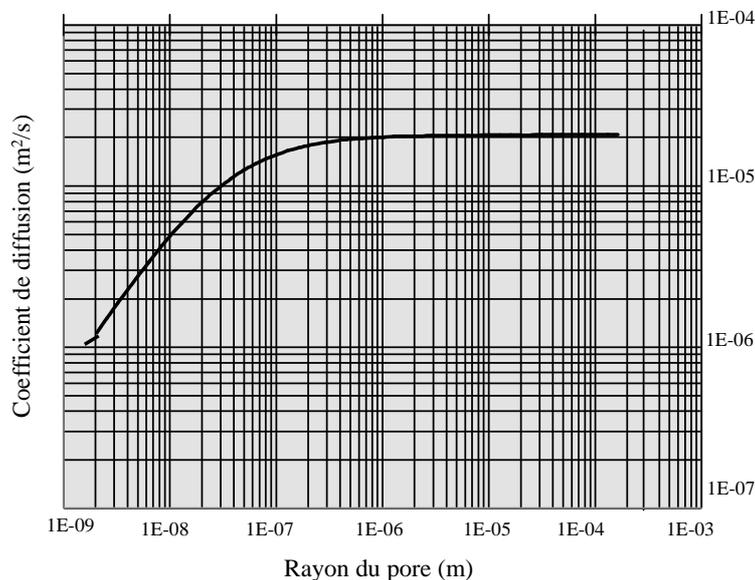


Figure 14 : Exemple d'évolution du coefficient de diffusion en fonction du rayon de pore obtenue par l'équation 33

3.2.2- VALIDATION DE LA METHODE

Dans le cadre du projet européen MATHIS (MATerials for Healthy Indoor Spaces and more energy efficient buildings), trois équipes avaient pour charge de mesurer les coefficients de diffusion de 4 COV (n-octane, n-dodécane, acétate d'éthyle et TXIB) dans 8 matériaux ou assemblages de matériaux : papier peint avec colle, peinture acrylique sur papier peint, placo-plâtre, béton cellulaire, béton plein, revêtement de sol PVC, moquette et brique. Chacune des équipes se devait de tester l'ensemble des systèmes COV / matériaux, un des objectifs du projet étant de pouvoir comparer les résultats obtenus par des dispositifs expérimentaux différents. Ainsi, le CSTB (France) et le VTT (Finlande) ont utilisé une méthode dite de la coupe ou de la micro-balance (Haahtela et al, 1999), tandis que le SBI (Danemark) a opté pour une méthode basée sur l'utilisation d'une cellule de diffusion baptisée CLIMPAC

(Meininghaus et al, 1998). Sur le fond, les deux techniques présentent cependant beaucoup de similarités : elles consistent toutes deux à établir un gradient de concentration entre les deux faces de l'échantillon de matériau étudié, à mesurer le flux de COV qui le traverse, et à identifier les résultats obtenus à la loi de Fick qui caractérise le transport de masse dans le matériau pour déterminer le coefficient de diffusion adéquat. Les différences résident dans la manière d'établir le gradient de concentration en COV et d'évaluer le flux de matière qui traverse l'échantillon.

Il est important de noter que les échantillons de matériau utilisés dans chacun des laboratoires avaient tous la même origine. A l'issue des tests, ces échantillons nous ont été expédiés afin que nous les caractérisions par porosimétrie à mercure (Figure 15) et que nous puissions comparer les coefficients de diffusion effectifs calculés par notre méthode (désignés ci-dessous par l'appellation LEPTAB) avec les résultats enregistrés au CSTB, en Finlande et au Danemark. Les méthodes d'évaluation par analyse porosimétrique ne s'appliquant qu'aux matériaux homogènes, la comparaison n'a porté que sur les systèmes gaz/matériau formés par le n-octane et l'acétate d'éthyle d'une part, le béton plein, le béton cellulaire, le placo-plâtre et la brique d'autre part (Figure 16).

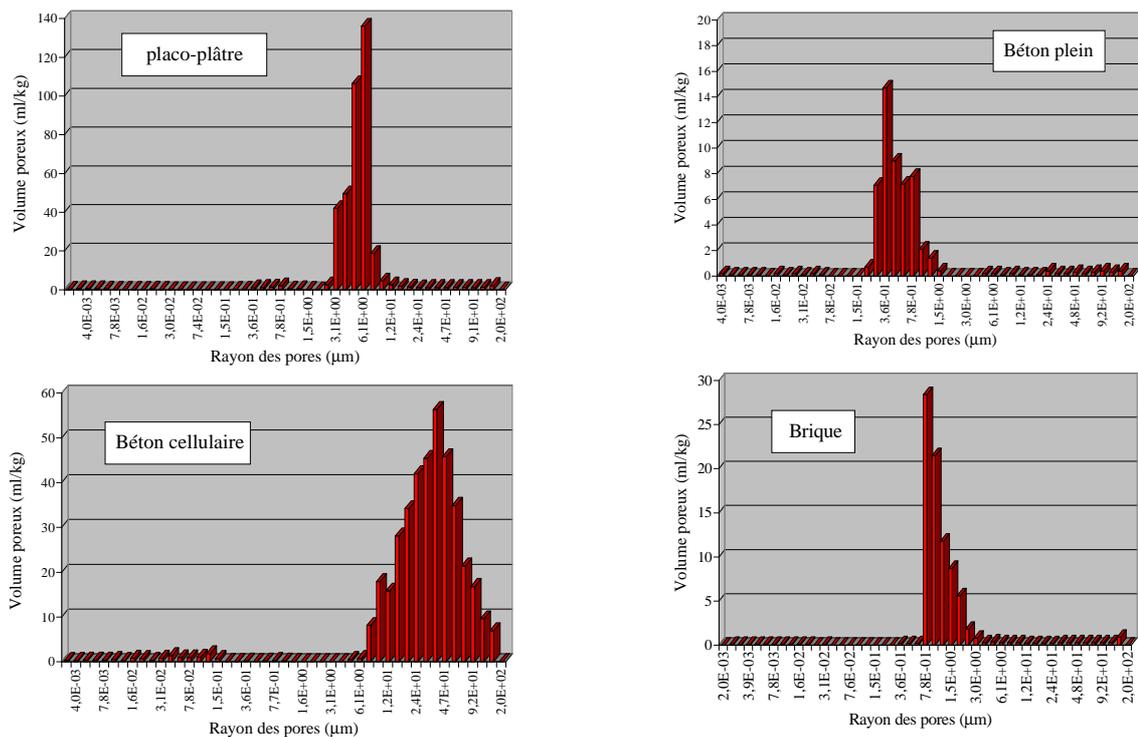


Figure 15 : Distribution en taille des pores des matériaux étudiés

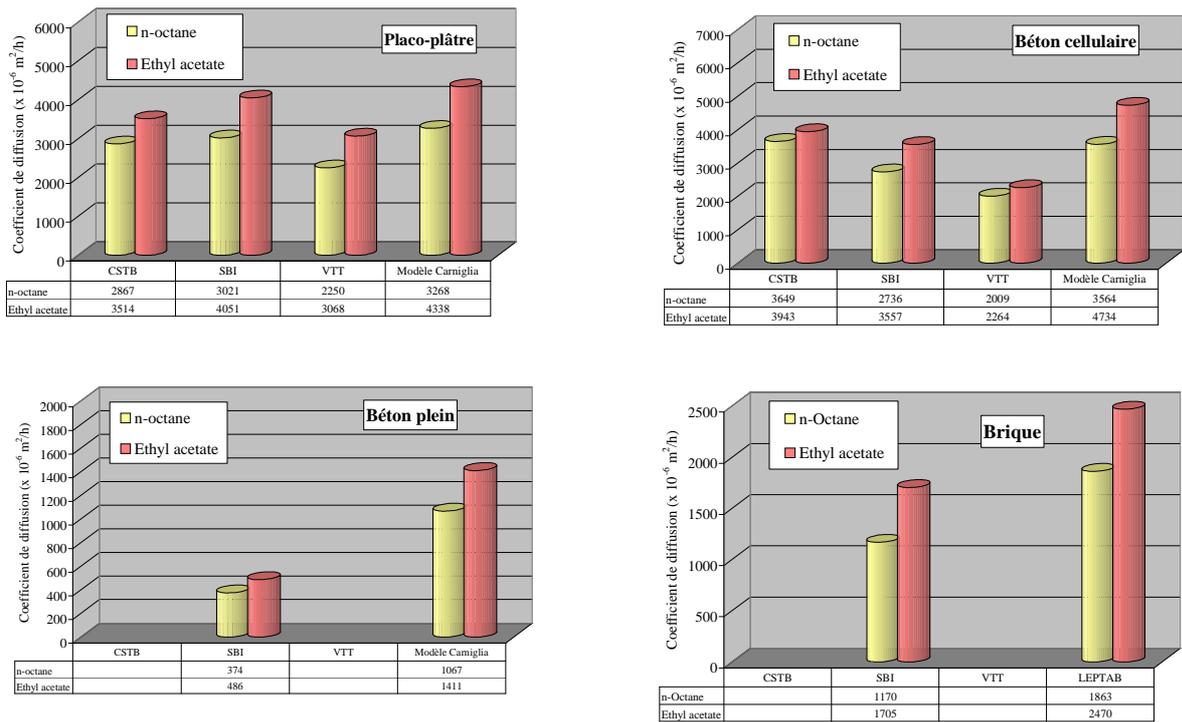


Figure 16 : Comparaison des coefficients de diffusion mesurés par la méthode de la micro-balance (CSTB et VTT) et par la méthode CLIMPAQ (SBI) avec les valeurs déterminées à partir des tests de porosimétrie à mercure (LEPTAB)

En préambule à l'analyse des résultats obtenus par chacune des méthodes, il convient de préciser que d'une manière générale, les mesures de diffusivités à partir de cellules de diffusion se caractérisent souvent par une forte incertitude et une piètre répétabilité des résultats. Cela se vérifie sur la Figure 16 où l'on note parfois de grandes disparités entre les coefficients mesurés par le VTT, le CSTB et le SBI pour un même système COV / matériau. Pour le couple n-octane – béton cellulaire, les valeurs obtenues varient par exemple du simple à plus du double entre le VTT et le CSTB alors que la méthode et le matériel utilisés sont strictement identiques.

Concernant la comparaison des valeurs mesurées et calculées par notre méthode, on note que ces dernières sont finalement du même ordre de grandeur et se situent dans le domaine d'incertitude des valeurs mesurées. Le fait que les coefficients de diffusion effectifs déterminés par nos soins soient systématiquement supérieurs aux valeurs mesurées par les trois autres laboratoires montre que les différences ne peuvent en aucun cas résulter de caractéristiques d'adsorption des systèmes qui feraient de la diffusion de surface le phénomène diffusif dominant et signifieraient par la même que les diffusivités mesurées ne sont pas des diffusivités effectives mais des diffusivités apparentes. En pareille situation, nos valeurs tendraient en effet à être plus faibles que les diffusivités mesurées, ce qui n'est donc pas le cas. De plus, les coefficients de partition mesurés parallèlement aux expériences de diffusion par le SBI (Meininghaus et al, 2000) tendent à indiquer que le flux de matière diffusé à la surface des pores est manifestement très inférieur au flux transporté en phase aérienne.

En réalité, la principale raison aux différences observées entre nos valeurs d'une part, et celles mesurées par le CSTB, le VTT et le SBI d'autre part, est probablement liée à l'approximation faite par ces trois équipes sur la valeur du gradient de concentration à travers les matériaux. Les valeurs de ΔC qui ont été retenues pour déterminer les coefficients de diffusion correspondent en effet à la différence de concentration entre la chambre et l'ambiance (pour les essais avec la micro-balance) ou entre la première et la seconde chambre (pour les essais avec la méthode CLIMPAQ), alors que les valeurs adéquates correspondent en fait à la différence de concentration entre les deux faces du matériau. Cette approximation constitue une surestimation du gradient de concentration et conduit finalement à une sous-estimation du coefficient de diffusion réel. Dans le cas spécifique du placo-plâtre, les mesures de coefficients de diffusion ont été réalisées en conservant le papier sur l'échantillon de matériau, ce qui peut également expliquer la différence observée entre les valeurs calculées et mesurées.

Globalement, l'analyse comparative que nous venons de livrer et les quelques commentaires qui l'agrémentent tendent donc à démontrer la pertinence de la procédure que nous avons utilisée. Elle souligne aussi l'intérêt que peut susciter l'utilisation d'essais porosimétriques pour l'évaluation des coefficients de diffusion dans les matériaux du bâtiment. Outre le fait qu'elle ne nécessite pas de dispositif expérimental spécifique et qu'elle permette de s'affranchir des problèmes de métrologie, les principaux avantages de cette méthode sont sa rapidité et une certaine forme d'universalité : une analyse porosimétrique ne nécessite typiquement que 1 à 2 heures, ce qui est dérisoire comparé aux temps de mesure avec un dispositif expérimental du type de ceux utilisés dans le cadre du projet MATHIS. Par ailleurs, la méthode permet d'accéder au coefficient de diffusion effectif de n'importe quel gaz à l'intérieur du matériau ayant fait l'objet d'une analyse porosimétrique, et même éventuellement de caractériser sa dépendance vis-à-vis de la température (à partir d'une loi décrivant les variations du coefficient de diffusion dans l'air en fonction de la température). Par opposition, dans le cas des expériences présentées ci-dessus, toute variation d'un paramètre d'étude implique que soit mise en œuvre une nouvelle campagne de mesures.

L'ensemble des résultats présentés dans ce paragraphe a fait l'objet d'un article récompensé du prix de la meilleure publication dans la revue *Indoor Air* pour la période 2003-2005 (Blondeau et al, 2003).

4. APPLICATIONS

4.1- DYNAMIQUE DE SORPTION ET CONSEQUENCES SUR LA GESTION DE LA VENTILATION DANS LES BATIMENTS

La première application des modèles d'interaction polluant/paroi a été effectuée dans le cadre d'un programme de recherche national baptisé « Groupe de Pilotage de la Qualité des Ambiances Intérieures » (GPQA) lancé à l'initiative du Plan Construction et Architecture (PCA) du Ministère de l'Équipement, du Transport et du Logement. Sur la base des données de sorption et de diffusion disponibles, l'étude proposée visait à vérifier l'aptitude des modèles élémentaires sélectionnés à reproduire les dynamiques d'adsorption / désorption induites par les matériaux de revêtement intérieur et à analyser quelles pouvaient être leurs conséquences sur la gestion de la ventilation des bâtiments (Blondeau et al, 2000). Plus que la simulation de situations réelles ou la préconisation de solutions directement applicables, cette première contribution avait donc une vocation à la fois fondamentale et prospective centrée sur la compréhension des phénomènes et le questionnement quant à un certain nombre de

principes établis définissant le concept de qualité de l'air intérieur et les moyens d'y accéder via la ventilation.

L'étude a été menée en utilisant un code nodal monozone développé en langage fortran sur la base des équations présentées dans le paragraphe 2. Les données de sorption disponibles à la période de l'étude étant pour le moins éparpillées, les simulations ont été conduites en choisissant l'acétone comme traceur de la pollution et en ne considérant que deux types de matériaux de revêtements intérieurs différents : une couche de 1 mm de peinture acrylique (matériau polymérique fin) ou 20 mm de bois aggloméré (matériau épais et poreux). L'acétone n'étant pas connu comme faisant partie des composés les plus réactifs en phase aérienne, aucune transformation homogène dans l'ambiance n'a été considérée. Par ailleurs, en référence aux résultats expérimentaux obtenus, la sorption de l'acétone sur les deux matériaux de référence a été considérée comme étant de type physique (le terme r de l'équation (8) a été pris égal à 0). Dans ces conditions, le phénomène d'interaction polluant / paroi ciblé dans l'étude était clairement l'effet de puits réversible.

4.1.1- ANALYSE PHENOMENOLOGIQUE

Les premières études de cas ont été dédiées à la mise en évidence des effets induits par la présence des parois à partir de configurations du bâtiment et de sollicitations environnementales extrêmement simples. Elles ont consisté à comparer les profils de concentration obtenus en tenant compte ou en ignorant les transferts dans les matériaux, ceci afin de pouvoir évaluer l'importance de la contribution des parois au transport de polluants et juger de l'influence de paramètres tels que la température, la nature ou l'épaisseur du matériau de revêtement sur la qualité de l'air intérieur.

A titre d'illustration, les deux graphiques qui composent la Figure 17 présentent les profils de concentration obtenus avec un revêtement peinture, avec un revêtement en bois aggloméré et en considérant qu'il n'existe aucune interaction entre l'acétone et les parois (dans ce dernier cas, les coefficients de transfert convectif sont imposés à 0 dans le programme). Ils correspondent à une configuration où la perturbation environnementale est une source interne dont le profil d'émission en acétone est de type harmonique (0 à 10 mg/s sur une période de 24h). Les deux situations simulées ne se distinguent que par le taux de renouvellement d'air présumé du bâtiment : 0.1 vol/h dans le premier cas, 1 vol/h dans le second.

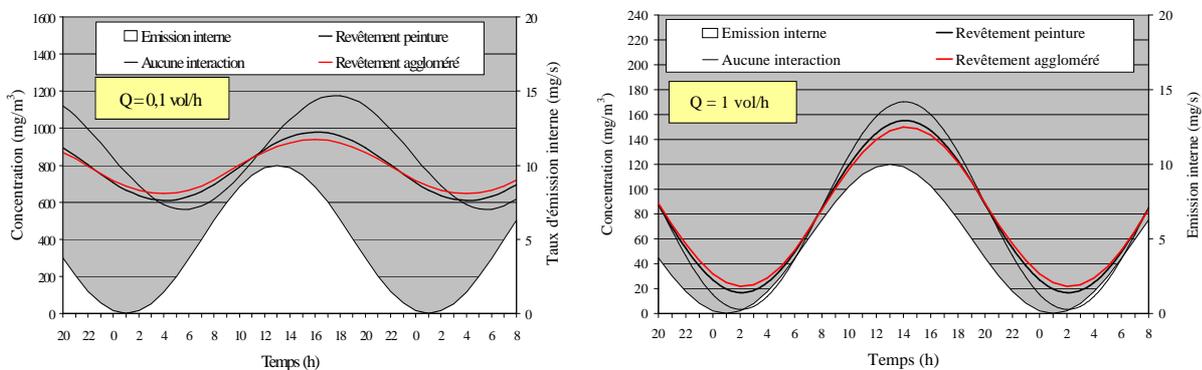


Figure 17: Comparaison des profils de concentrations intérieures correspondant aux cas de figure « revêtement bois aggloméré », « revêtement peinture » et « aucune interaction avec les parois » (concentrations en régime périodique établi)

Outre les différences de niveau moyen des concentrations entre les deux graphes qui s'expliquent aisément par une plus forte dilution de l'acétone par la ventilation lorsque le taux de renouvellement d'air augmente, les éléments d'analyse les plus intéressants viennent de la comparaison des courbes obtenues pour un même taux de renouvellement d'air : quel que soit le matériau de revêtement testé, on note un déphasage temporel et un amortissement des profils de concentration par rapport à ce que l'on obtiendrait s'il n'y avait aucune interaction entre l'acétone et les parois.

Concernant le déphasage, qui en l'occurrence est ici une avance de phase, les différences notoires qui apparaissent entre les deux graphiques soulignent la forte influence du taux de renouvellement d'air : alors qu'il atteint près de 2 heures pour $Q = 0.1$ vol/h, le déphasage devient quasiment imperceptible pour $Q = 1$ vol/h. En revanche, à taux de renouvellement d'air égal, on ne note pas de différences significatives quant aux effets engendrés par chacun des deux matériaux de revêtement sur les concentrations ambiantes: le déphasage induit est sensiblement le même pour la peinture et le bois aggloméré, et l'amortissement n'est que légèrement plus prononcé pour le bois aggloméré que pour la peinture.

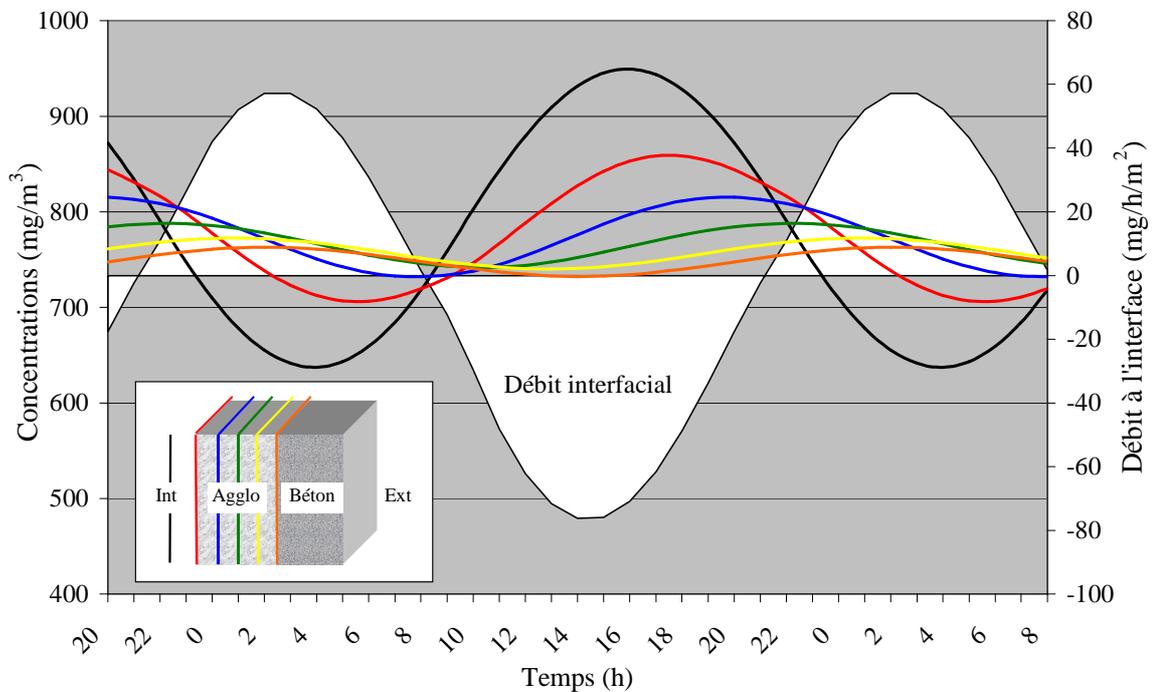


Figure 18: Profils de concentrations à l'intérieur des matériaux et débit à l'interface ambiance/parois pour un taux de renouvellement d'air de 0.1 vol/h

Pour aller plus loin dans l'analyse, tenter d'expliquer les similitudes de comportement observées entre des matériaux aussi différents que ceux testés, et par suite se donner les moyens d'évaluer l'impact sur la qualité de l'air des matériaux utilisés en fonctions de leurs propriétés environnementales, nous avons dans un second temps analysé les évolutions des concentrations à l'intérieur des matériaux de revêtement et du flux massique d'acétone à l'interface avec l'ambiance (Figure 18). Sans grande surprise par rapport aux phénomènes observés à partir des concentrations ambiantes, les profils de concentration dans les pores montrent eux aussi un déphasage et un amortissement avec l'augmentation de la distance à la

surface libre. Ces résultats caractéristiques d'un système capacitif expliquent l'effet d'inertie solutale que confère au bâtiment la combinaison des phénomènes de sorption et de diffusion dans les matériaux. Comme l'illustre le profil de flux interfacial, les parois jouent un rôle de tampon vis-à-vis de la pollution intérieure: elles contribuent à limiter le pic de concentration dans l'air en accumulant une certaine quantité d'acétone émise dans l'ambiance, mais restituent la majeure partie de la masse adsorbée lorsque le gradient de concentration entre l'ambiance et les parois s'inverse. En fait, la différence sur une période entre les quantités transférées de l'ambiance vers les parois et des parois vers l'ambiance correspond au débit de fuite vers le milieu extérieur.

Bien entendu, les notions qui viennent d'être évoquées pour caractériser les effets de la présence des parois sur la qualité de l'air intérieur sont aussi celles utilisées pour caractériser le rôle des parois dans le comportement thermique des bâtiments, et l'analogie entre transferts de chaleur et de polluant dans les matériaux est évidente. En comparant la loi de Fourier qui régit les transferts de chaleur par conduction et les équations (4) et (11) qui décrivent respectivement le transport des polluants dans les matériaux poreux et non poreux, il est d'ailleurs possible d'établir une correspondance directe entre les grandeurs caractéristiques des transferts de chaleur et de masse (Tableau 5).

Tableau 5 : Correspondance entre les grandeurs caractéristiques du transfert de chaleur et du transfert de polluant dans les matériaux

Transfert thermique	Transfert de polluant	
	Matériau poreux	Matériau non poreux
Loi de Fourier $\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T$	Loi de Fick $\frac{\partial C}{\partial t} = D_{app} \nabla^2 C$	Loi de Fick $\frac{\partial C_{mat}}{\partial t} = D_{mat} \nabla^2 C_{mat}$
Diffusivité thermique du matériau $a = \frac{\lambda}{\rho_{mat} C_p} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	Diffusivité apparente du polluant dans le matériau $D_{app} = \frac{D_p}{\varepsilon + \frac{\rho_{mat}}{\rho_{air}} \frac{\partial f}{\partial C}} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	Coefficient de diffusion du polluant dans le matériau $D_{mat} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
Conductivité thermique du matériau $\lambda \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	Coefficient de diffusion du polluant dans les pores $D_p \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	
Capacité calorifique du matériau $c_T = \rho_{mat} C_p \text{ (J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	Capacité d'accumulation du polluant dans le matériau $c_m = \varepsilon + \frac{\rho_{mat}}{\rho_{air}} \frac{\partial f}{\partial C}$	

Compte tenu de l'étendue des connaissances développées depuis des années dans le domaine de la thermique des bâtiments, la démonstration de cette analogie se révèle être d'un grand intérêt pour la compréhension des phénomènes liés aux interactions polluants / matériaux. Ainsi, le Tableau 5 montre que la grandeur caractéristique du transport de polluant dans les matériaux poreux, D_{app} , fait intervenir les caractéristiques de diffusion intrinsèque de ce polluant à travers le terme D_p (ou D_e si la diffusion de surface est négligée) mais également ses caractéristiques de sorption à travers la pente de l'isotherme d'adsorption. Ici, la masse volumique mesurée pour le bois aggloméré est de $550 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et le coefficient de diffusion

effectif calculé à 25°C pour l'acétone est de $1.46 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Comme par ailleurs l'asymptote de faible concentration de l'isotherme d'adsorption a une pente de 0.70, mais que compte tenu de l'allure des isothermes (Figure 9), cette pente peut être de 1 à 2 ordres de grandeur supérieure dans le domaine des fortes concentrations, on note que le coefficient de diffusion apparent de l'acétone dans le bois aggloméré se situe vraisemblablement entre 10^{-9} et $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion D_m pris pour l'acétone dans la peinture.

Dans le cadre de la recherche de moyens de contrôle de la qualité de l'air intérieur par l'utilisation de matériaux adaptés au contexte environnemental du bâtiment, l'analogie entre transferts thermiques et de polluant oriente également l'analyse vers les notions d'épaisseur utile des matériaux de revêtement ou de profondeur de pénétration des polluants dans les matériaux. Ces notions sont fréquemment utilisées dans le domaine de la thermique du bâtiment pour caractériser l'inertie induite par la structure du bâtiment. Pour une sollicitation en température de type harmonique à la surface d'une paroi assimilable à un milieu semi-infini, $\theta(0,t) = T_0 e^{j\omega t}$, la profondeur de pénétration δ_T (m) est par exemple définie comme la distance à laquelle l'amplitude des variations de température n'est plus que de $e^{-1} T_0$ (Roulet, 1987). Elle se calcule par la relation :

$$\delta_T = \sqrt{\frac{aP}{\pi}}, \quad (34)$$

ou P (s) désigne la période du signal de sollicitation.

Le retard η_T (s) avec lequel le maximum de température apparaît à une profondeur x (m) de la surface se calcule quant à lui par la relation :

$$\eta_t = x \sqrt{\frac{P}{4\pi a}} \quad (35)$$

Par analogie, l'inertie solutale d'un bâtiment pourrait être caractérisée à partir des profondeurs de pénétration des polluants dans les parois, δ_m (m), et des retards de signaux enregistrés à une profondeur x , η_m (s), qui pour un matériau poreux seraient alors définis par les relations :

$$\delta_m = \sqrt{\frac{D_{app} P}{\pi}} \quad (36)$$

et

$$\eta_t = x \sqrt{\frac{P}{4\pi D_{app}}} \quad (37)$$

La seule condition à la validité de cette transposition de grandeurs thermiques et massiques est que le terme D_{app} soit une constante. Ceci implique que l'isotherme d'adsorption du polluant puisse être décrite par un modèle linéaire dans le domaine de concentration étudié, ce qui est généralement le cas dans le cadre des applications courantes puisque comme cela a

maintes fois été mentionné, les concentrations en phase gazeuse qui sont mises en jeu sont relativement faibles.

4.1.2- CONSEQUENCES SUR LA GESTION DE LA VENTILATION

Après avoir mis en évidence les effets que sont susceptibles d'induire les parois sur les concentrations en polluants, nous avons logiquement été amenés à nous poser la question de leurs conséquences sur la gestion de la ventilation des bâtiments. En dépit de la remise en cause d'un certain nombre de principes évoquée en introduction à ce document, la ventilation est toujours perçue comme le principal moyen d'action sur la qualité de l'air intérieur. Le problème est alors que la fonction de tampon solutal qu'exercent les parois nécessiterait que le bâtiment soit vu comme un système capacitif, alors que les règles de ventilation pour la qualité de l'air qui sont actuellement utilisées ne tiennent nullement compte des interactions avec les matériaux, et considère donc le bâtiment comme un système à transfert direct. Puisque tout climaticien qui se respecte ne saurait aujourd'hui concevoir une installation de chauffage ou de rafraîchissement sans intégrer les aspects liés à l'inertie thermique du bâtiment, la démonstration des analogies entre effets thermiques et solutaux induits par les matériaux amène légitimement à se demander si les pratiques actuelles de la ventilation ne conduisent pas à des solutions inadaptées aux problèmes posés.

Partant de là, l'idée a donc germé d'aborder le problème de la définition de stratégies de ventilation adaptées aux conditions environnementales, à l'usage, mais aussi et surtout aux dispositions constructives des bâtiments (matériaux utilisés). Evidemment, dans le contexte énergétique actuel, cette recherche n'a pu être dissociée des contraintes liées aux préoccupations d'économie d'énergie : avec le renforcement des exigences en matière d'isolation de l'enveloppe fixées par les dernières réglementations thermique, le renouvellement d'air en période hivernale comme estivale constitue désormais un paramètre très sensible de la charge climatique des bâtiments ; son maintien dans des limites raisonnables constitue donc un élément clé de la réussite des politiques énergétiques dans le secteur du bâtiment.

Cette composante énergétique confère d'ailleurs tout son intérêt au problème traité puisqu'elle induit la notion d'optimisation. Il n'est par exemple pas nécessaire de faire appel aux simulations pour comprendre que dans le cas où la charge de pollution du bâtiment résulte essentiellement d'une émission interne, la solution conduisant à la meilleure qualité de l'air intérieur consiste à le ventiler en permanence avec un débit d'air neuf maximum. En revanche, même dans ce cas simple, la prise en compte du critère énergétique modifie considérablement la donne dans le sens où elle implique un compromis entre qualité de l'air et consommation énergétique. Elle nécessite par ailleurs la définition de niveaux d'acceptabilité relativement aux deux composantes de l'évaluation, ce qui est à l'heure actuelle un sujet prioritaire : dans le cadre de la directive européenne sur la performance énergétique des bâtiments, l'élaboration d'échelles de consommations unitaires de référence consensuelles constitue un pilier des futurs décrets sur la classification énergétique des bâtiments ; de manière similaire, les institutions sanitaires nationales et internationales (AFSSET, OMS, US-EPA, ...) travaillent activement depuis quelques années à la proposition de valeurs guides (concentrations moyennes à ne pas dépasser) pour l'air intérieur.

L'étude ayant comme nous l'avons déjà évoqué davantage été axée sur le développement méthodologique que sur le traitement de cas directement transposables à la réalité, deux

visions de l'optimisation énergéto-sanitaire des bâtiments ont été développées à travers deux études de cas distinctes :

- La première a consisté à proposer une méthodologie de recherche du scénario de ventilation permettant d'obtenir un niveau de qualité de l'air intérieur maximal tout en satisfaisant une exigence fixée quant à la quantité d'air introduite quotidiennement dans le bâtiment.
- La seconde, complémentaire à la première, a vu le développement d'une méthodologie de conception de la ventilation permettant d'atteindre un niveau de qualité de l'air intérieur donné en introduisant une quantité d'air neuf minimale dans le bâtiment.

Dans les deux cas, les résultats des simulations ont été transcrits en termes d'exposition au polluant (acétone) des usagers du bâtiment. La procédure classiquement utilisée pour qualifier le risque sanitaire lié à la présence d'un polluant, ou d'un mélange de polluants, fait en effet intervenir une dimension temporelle destinée à prendre en compte le risque accidentel (résultant d'une concentration ponctuellement très élevée), mais également le risque chronique (inhalation répétée ou prolongée de polluant à concentration plus faible). Elle repose ainsi sur la mesure ou le calcul d'indices d'exposition qui correspondent aux concentrations moyennes pondérées par le temps des différents polluants auxquels sont exposés les populations d'individus étudiées. Pour que l'air soit considéré comme étant sain (ou tout du moins sans danger avéré), ces indices d'exposition doivent être inférieurs aux valeurs guides dont il a été fait mention ci-dessus.

Pour les polluants qui n'interagissent que physiquement avec les matériaux, cette dimension temporelle est d'ailleurs extrêmement importante puisque la dénomination d'effet de puits réversible qui caractérise les phénomènes observés traduit clairement s'il en est besoin que la charge de pollution du bâtiment n'est pas réduite par la présence des parois, mais simplement étalée dans le temps. Dès lors, par le fait que nombre de sources de pollution sont directement liées à l'activité des usagers - les polluants sont émis pendant les périodes d'occupation du bâtiment - mais que ces usagers ne sont pas nécessairement présents en permanence dans le bâtiment (cas des bâtiments tertiaires par exemple), l'utilisation de matériaux idoines peut contribuer à amortir et déphaser suffisamment les profils de concentrations ambiantes pour que l'impact sur le taux de renouvellement d'air à mettre en œuvre pour garantir une qualité de l'air satisfaisante aux usagers (et par suite la réduction des déperditions journalières par renouvellement d'air) soit significatif.

Les études de cas ont été élaborées dans cette optique de bâtiment à occupation discontinue: l'émission d'acétone a été supposée constante et égale à 10 mg.s^{-1} tout au long de la période présumée d'occupation des locaux (plage horaire 8h-12h et 14h-18h) et trois temps d'exposition ont été définis : 1 h pour caractériser l'exposition de pointe, 8 h pour caractériser l'exposition chronique journalière des individus sur leur lieu de travail, et 24h pour illustrer les différences qu'occasionneraient une occupation continue par rapport à la configuration d'occupation partielle considérée.

4.1.2.1- SCENARI DE VENTILATION POUR UNE QUALITE D'AIR MAXIMALE

Le premier problème que nous nous sommes proposé de résoudre se résumait à la question suivante : quel schéma de ventilation du bâtiment, défini par la spécification du taux de renouvellement d'air à chacune des heures de la journée, permet d'obtenir la meilleure qualité

de l'air intérieur, c'est-à-dire la plus faible exposition sur 1h, 8h ou 24h, compte tenu des hypothèses et contraintes suivantes :

- Le bâtiment est équipé d'une VMC à deux vitesses : la première permet d'obtenir un taux de renouvellement d'air du bâtiment égal à 0.5 vol/h et la seconde un taux de renouvellement d'air égal à 1 vol/h. Dans le cas où la VMC ne fonctionne pas, le taux de renouvellement d'air correspond aux infiltrations par les façades et vaut 0.1 vol/h.
- Le taux de renouvellement d'air peut être modifié toutes les heures.
- Pour des raisons énergétiques, la quantité totale d'air neuf introduite ne peut excéder 13 fois le volume du bâtiment, cette valeur correspondant à une ventilation permanente avec un taux de renouvellement d'air moyen (24 x 0.54 vol/h).

Cette formulation du problème définit plus de 10^{24} solutions potentielles qui correspondent en théorie à autant de configurations à simuler. Heureusement, en pareil cas, la théorie des plans d'expérience permet de réduire significativement le nombre de cas à traiter en identifiant les zones du domaine des solutions potentielles qu'il convient d'explorer pour en extraire la meilleure. Leur application nous a ainsi permis de réduire à 154 le nombre de simulations à effectuer.

Les Figure 19 et Figure 20 présentent les résultats obtenus pour chaque type de revêtement de paroi. Elles montrent que la stratégie de ventilation optimale est la même pour atteindre les niveaux d'exposition minimale sur 1 heure et sur 8 heures, ceci quel que soit le matériau de revêtement intérieur (ce qui n'est pas surprenant compte tenu des similitudes de comportement relevées précédemment) ; elle conduit à un volume total d'air neuf introduit équivalent à 11.6 volumes du bâtiment. Il est intéressant de noter que si la période où le taux de renouvellement d'air le plus élevé (1 vol/h) est le plus largement utilisé correspond globalement à la période où se produit l'émission (8h-12h et 14h-18h), la relation émission / commande de la ventilation maximale n'est pourtant pas systématique. D'une certaine manière, ces premiers résultats ont donc confirmé nos présomptions quant à la possibilité de réduire le renouvellement d'air des bâtiments par un choix judicieux de matériaux.

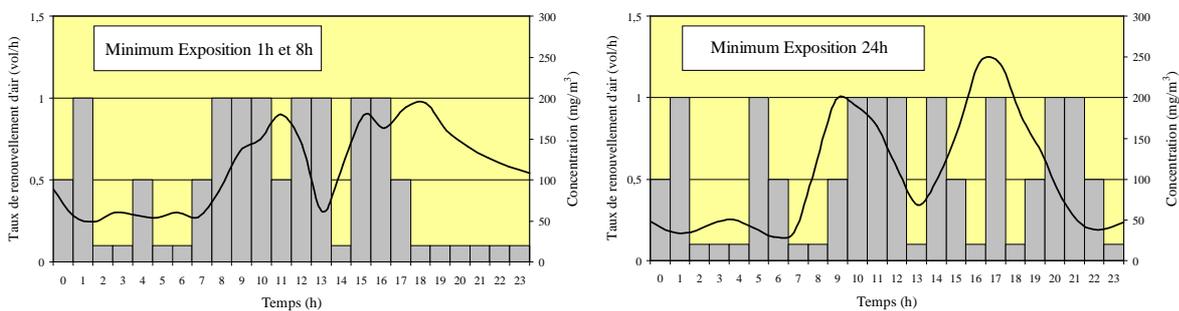


Figure 19: Scenarii de ventilation permettant d'obtenir les plus faibles valeurs d'exposition dans le cas d'un revêtement intérieur en bois aggloméré

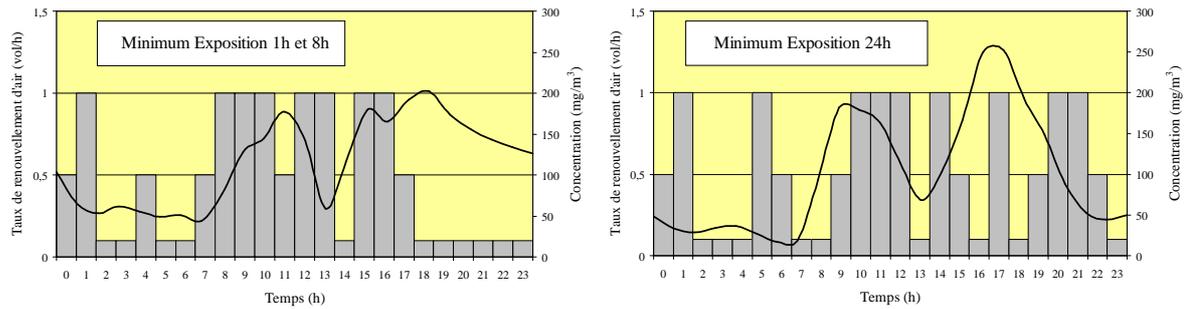


Figure 20: Scénarii de ventilation permettant d’obtenir les plus faibles valeurs d’exposition dans le cas d’un revêtement intérieur en peinture acrylique

4.1.2.2- SCENARII DE VENTILATION POUR UN RENOUVELLEMENT D’AIR MINIMAL

La seconde approche utilisée pour appréhender la question de l’optimisation de la ventilation relativement aux critères de qualité de l’air et d’économie d’énergie a été formalisée par la problématique suivante : comment doit être commandée la ventilation pour que le volume d’air neuf introduit quotidiennement dans le bâtiment soit le plus faible possible tout en garantissant des expositions inférieures à des seuils d’exposition déterminés ?

La réponse à cette question suppose la mise en œuvre de méthodes d’optimisation plus ou moins complexes qui nous ont amené à transférer notre outil de simulation de la qualité de l’air intérieur dans l’environnement MATLAB/Simulink.

Concernant la ventilation, le bâtiment a une nouvelle fois été supposé équipé d’une VMC à deux vitesses, sa commande automatique s’effectuant par le biais de deux relais. Le premier enclenche le fonctionnement à allure réduite : il contribue à faire passer le taux de renouvellement d’air du bâtiment de 0.1 à 0.5 vol/h. Le second relais enclenche le fonctionnement à plein régime du ventilateur : il fait passer le taux de renouvellement d’air de 0.5 à 1 vol/h. Comme par ailleurs certaines contraintes technologiques imposent que les moteurs de ventilateur ne soient pas actionnés plus de 3 fois par heure, il a été imposé comme contrainte supplémentaire que le régime de ventilation ne pouvait être révisé que toutes les 10 minutes (ce qui n’autorise que 3 démarrages et 3 arrêts du moteur au maximum).

Finalement, le problème d’optimisation proposé consistait à déterminer les niveaux de concentration intérieure devant faire office de consigne des deux relais pour que soient respectées les conditions de qualité sanitaire de l’air ambiant ; ces dernières ont été exprimées comme l’établissement d’une exposition de pointe (1h) inférieure à 237 mg/m^3 et d’une exposition sur les 8 heures d’occupation du bâtiment inférieure à 178 mg/m^3 , soit $1/10^{\text{ième}}$ des valeurs guides établies par les organisations sanitaires pour des individus physiquement robustes.

Pour des parois revêtues de bois aggloméré, l’application de la procédure de minimisation utilisée a ainsi conduit à des niveaux optima de déclenchement des relais 1 et 2 valant respectivement 122 mg/m^3 et 218 mg/m^3 . La Figure 21 présente le profil de taux de renouvellement d’air, l’évolution temporelle des indices d’exposition et le débit cumulé d’air introduit dans le bâtiment au cours des 4 premiers jours de la semaine (le cinquième jour est identique au quatrième). Pour davantage de détails, la Figure 22 cible pour sa part la

visualisation sur le quatrième jour qui est celui sur lequel a été opérée l'optimisation. Il correspond en effet au début de la phase de régime périodique établi et la satisfaction des contraintes d'exposition au cours de cette journée implique nécessairement leur respect au cours des jours précédents.

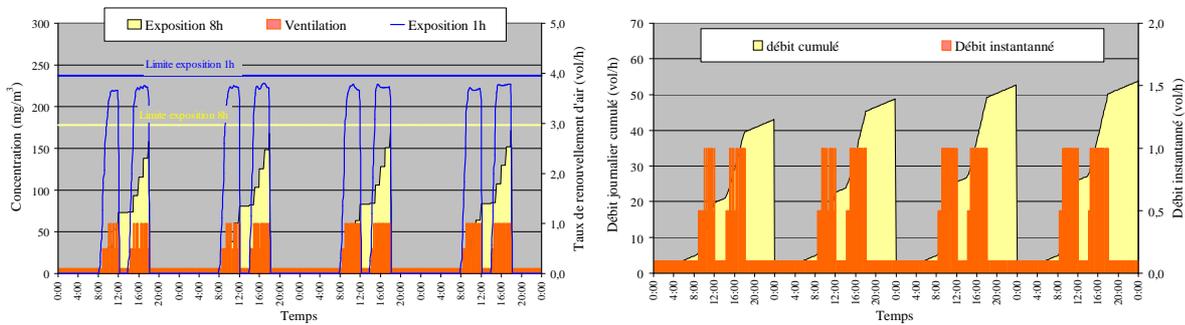


Figure 21: Représentation du schéma de ventilation optimal sur les 4 premiers jours de la semaine – Expositions et débits cumulés correspondants

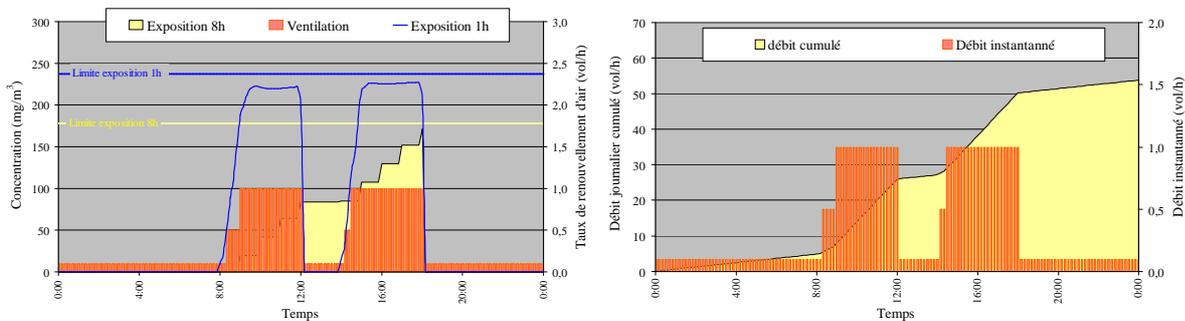


Figure 22: Détail du schéma de ventilation optimal sur le 4^{ème} jour de la semaine – Expositions et débits cumulés correspondants

4.2- MODELISATION DES EMISSIONS EN COV PAR LES MATERIAUX DE CONSTRUCTION

Alors que l'étude menée dans le cadre du GPQA était exclusivement centrée sur la caractérisation de l'effet de puits réversible, la thèse de doctorat d'Anne-Lise Tiffonnet (2000) a pour sa part été dédiée prioritairement à l'étude des émissions en COV par les matériaux de construction et de revêtement du bâtiment.

Co-encadrée à 50% du temps avec le Professeur Francis Allard, et financée par la Communauté d'Agglomération de La Rochelle, cette thèse a également fait l'objet d'un partenariat entre le LEPTAB et la Direction des Etudes et Recherche d'EDF, pour qui l'enjeu était à moyen terme d'implémenter des modèles physiques d'émission dans le logiciel de simulation CLIM2000.

Pour comprendre les motivations qui ont présidé à ces travaux entamés dès 1996, en même temps que l'originalité de la vision que nous avons développée par notre culture des transferts, il convient de rappeler que les très nombreuses études menées sur le sujet dans les années 1990 ont le plus souvent été conduites suivant une même approche à forte connotation empirique. Basée en premier lieu sur des mesures en environnement contrôlé (température,

humidité, taux de renouvellement d'air), cette approche qui a certes perdu en crédibilité mais est toujours d'actualité, considère le taux d'émission en COV par les matériaux comme la grande caractéristique du phénomène. Les tests réalisés sur les matériaux (ou pire des assemblages de matériaux !) consistent ainsi à proposer des valeurs de taux d'émission à différentes échéances à partir de la date de début des essais, qui constitue par voie de fait l'origine des temps pour l'émission, voire de spécifier les coefficients de modèles empiriques ou semi-empiriques traduisant la décroissance des taux d'émission mesurés en fonction du temps.

Bien que parfois difficile à intégrer par la communauté scientifique d'obédience chimique, les limites, voire la caducité de cette démarche, deviennent évidentes si le problème est abordé sous l'angle des transferts. Transposée en terme de transfert de chaleur, elle reviendrait par exemple à caractériser le pouvoir isolant d'un matériau (ou d'une paroi) par la spécification d'un flux de chaleur échangé avec l'ambiance. Or, chacun sait que ce flux de chaleur n'est que le résultat des conditions environnementales à la surface du matériau qui, dans le contexte de bâtiments existants, varient en permanence ; les grandeurs d'intérêt, qui permettent à la fois de hiérarchiser les matériaux vis-à-vis de leurs propriétés thermiques et de caractériser leur comportement en régime variable, sont la conductivité thermique et la capacité calorifique, des caractéristiques intrinsèques au matériau.

Par analogie directe, la réflexion a été orientée d'une part sur la possibilité de caractériser le potentiel d'émission des matériaux par la spécification de paramètres physiques intrinsèques aux systèmes COV/matériau ciblés, et d'autre part sur la nécessité de recourir à des modèles physiques couplant transferts dans les matériaux et dans l'ambiance pour prédire la dynamique d'émission et ses conséquences sur la qualité de l'air intérieur (Tiffonnet et al, 2001a et 2001b). Fort logiquement, l'analyse des phénomènes élémentaires de transport présentée dans le second paragraphe de ce chapitre nous a rapidement amené à conclure que les mécanismes de transfert de polluant entre l'ambiance et les profondeurs des matériaux étaient les mêmes que l'on traite de l'effet de puits réversible suscité par la présence d'un matériau en contact avec l'ambiance, ou de son émission en COV : dans les faits, le sens et le flux des échanges de matière sont dictés par le gradient de concentration, et la modélisation de l'un ou l'autre des phénomènes n'est numériquement qu'un problème de définition des conditions initiales du modèle. En imposant comme concentrations au temps $t = 0$ les concentrations en COV mesurées par analyse chimique dans les matériaux, le modèle doit prédire une émission vers l'ambiance, émission qui décroît au fur et à mesure que le gradient de concentration matériau / ambiance s'estompe. Si les COV contenus dans le matériau proviennent également d'autres sources dans le bâtiment, la transition entre la fonction émettrice et la fonction de puits des matériaux s'effectuera automatiquement dès lors que ce gradient de concentration s'inverse. Ainsi, alors que l'effet de puits et l'émission en COV avaient jusque là été traités comme des phénomènes de nature différente, et représentés en tant que tels par des modèles spécifiques, la démarche développée dans le cadre de la thèse d'Anne-Lise Tiffonnet, basée sur l'utilisation d'un même modèle de transfert ambiance/matériaux, est apparue à la fois novatrice et physiquement consistante. Par la volonté d'un petit groupe de scientifiques de faire valoir ce concept, et en dépit des intérêts particuliers ou des lobbies industriels qui prônent encore trop souvent pour le conservatisme, la progression de l'idée que la mesure de paramètres de transport (coefficients de sorption, coefficients de diffusion, contenu en COV des matériaux) se substitue un jour aux mesures de taux d'émission ne fait aucun doute.

Les paragraphes qui suivent présentent quelques résultats qui illustrent à la fois le principe et le potentiel de la méthode proposée pour caractériser finement l'impact des émissions en COV sur la qualité de l'air intérieur. Pour mettre en évidence l'importance de la juste interprétation des phénomènes élémentaires de transport, mais aussi les limites de la démarche et le champ de connaissances restant à explorer dans ce domaine, nous décrivons avant cela les hypothèses qui ont servi de support à toutes les simulations.

4.2.1- HYPOTHESES DE MODELISATION

Les simulations des émissions en COV par les matériaux ont été réalisées avec l'outil numérique développé pour les besoins de l'étude précédente, c'est-à-dire en considérant des conditions d'air sec et en excluant toute représentation des possibles interactions entre les polluants ciblés et les autres espèces gazeuses contenues dans l'air ou identifiées comme constituants des matériaux étudiés. Il s'agit assurément là d'une hypothèse simplificatrice dont les effets sur les résultats obtenus sont difficiles à évaluer.

Il est également important de préciser que dans le cas de matériaux émissifs poreux neufs, les très fortes teneurs en COV qui peuvent être mesurées dans les pores confèrent tout de même quelques spécificités au problème de la modélisation des émissions. La première tient au fait que les modèles considèrent des équilibres d'adsorption locaux à la surface des pores, ce qui implique que pour une représentation correcte des différentes phases du processus d'émission, les isothermes d'adsorption doivent être définies par un modèle permettant de les ajuster au mieux de leur origine jusqu'aux concentrations maximales relevées dans les pores. Cet élément a notamment justifié que nous procédions à la caractérisation expérimentale des isothermes de sorption dans un domaine de concentration en phase aérienne qui peut au premier abord paraître très large si l'on se réfère aux concentrations classiquement mesurées dans l'ambiance.

La deuxième spécificité résultant des fortes concentrations dans les pores des matériaux concernent la représentation des transports par diffusion. Pour les simulations, les coefficients de diffusion dans les pores des matériaux, D_p , ont une nouvelle fois été pris égaux aux coefficients de diffusion effectifs calculés par la méthode de Carniglia. Si l'on se fie aux résultats de l'analyse d'ordre de grandeur évoquée dans le paragraphe 2.2.2 d'une part, et à la forme concave des isothermes d'adsorption de l'acétone dans le bois aggloméré d'autre part (la pente $\partial C_s / \partial C$ augmente avec la concentration C), il apparaît néanmoins tout à fait possible que la diffusion de surface puisse constituer le phénomène diffusif dominant, au moins au cours des premières phases du processus d'émission. Une fois encore, si tel est le cas pour les configurations que nous avons simulées, l'erreur commise n'en demeure pas moins difficile à apprécier en raison du manque de données précises sur les valeurs que peuvent prendre les coefficients de diffusion de surface D_s .

4.2.2- DETERMINATION DES TENEURS EN COV DANS LES MATERIAUX

A l'inverse de l'industrie alimentaire où la transparence sur la composition des produits commercialisés est une contrainte incontournable pour les fabricants, l'affichage de la composition chimique des produits de construction, de revêtement ou de décoration se heurte toujours au sacro-saint secret industriel brandi par le lobby chimique dès lors que ce thème est abordé. A l'exclusion des centres anti-poisons, la législation ne fixe aucune obligation d'information sur le sujet, ne serait-ce que qualitative, contraignant ainsi les scientifiques à développer eux-mêmes leurs propres moyens d'analyses sur la base de suppositions plus ou

moins crédibles. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour accéder aux teneurs en COV dans les matériaux du bâtiment. Les méthodes d'extraction par solvant ou par désorption thermique à haute température (Tichenor, 1996) ont été les plus utilisées dans les années 1990 ; elles présentent néanmoins le risque que certaines espèces contenues dans le matériau soient transformées par ces procédés relativement violents. Pour les matériaux secs, une alternative intéressante basée sur un concassage cryogénique du matériau suivi d'une désorption thermique douce par lit fluidisé a été proposée par Cox et al (2001). Enfin, la troisième méthode qui peut être utilisée consiste à intégrer dans le temps les profils d'émission mesurés dans une chambre environnementale, puis à rapporter les quantités de COV calculées à la masse ou au volume de matériau pour en dériver leur teneur (Elkilani et al, 2003; Little et al, 1994). Elle permet d'une certaine manière de valoriser les nombreuses données d'émission qui existent mais peut dans le même temps contribuer à sous-estimer les teneurs réelles si le profil d'émission s'étale sur une longue période.

En lien avec l'étude précédente, des analyses chimiques ont été conduites sur des échantillons des deux matériaux précités, à savoir la peinture acrylique (Tableau 6) et le bois aggloméré (Tableau 7), pour déterminer leur composition en composés organiques volatils. Ces analyses ont été effectuées par couplage entre chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC/MS) d'une part, chromatographie en phase gazeuse et détection à ionisation de flamme (GC/FID) d'autre part. L'extraction a été réalisée par voie chimique pour ce qui concerne la peinture (extraction à l'acétone), et par voie thermique (à 150°C) pour ce qui concerne le bois aggloméré.

Tableau 6 : Concentration des 3 COV identifiés dans la peinture acrylique

Composé	Masse volumique (g/l)	Concentration (g/g)
1,2-propanediol	1040	0.047
2-butoxyéthanol	900	0.001
2-(2-butoxyéthoxy)-éthanol	950	0.037

Tableau 7 : Concentrations en COV mesurées dans le bois aggloméré

Composé	Densité (g/l)	Concentration (x10 ⁸ g/g)
Acétone	790	70.7
Butanal	801.6	41.4
1,4-dioxane	1033.7	84.5
Acide acétique	1049.2	25.3
Hexanal	833.5	21.8
α-pinène	859	602
Acide butanoïque	957.7	32.1
β-pinène	860	81.0
d-limonène	840.2	2.51
Benzaldéhyde	1041.5	4.79
Octanal	821.1	68.1
Acide hexasanoïque	927.4	11.8
Nonanal	826.4	24.0
Bicyclo [221] heptan-2-ol 1,3,3-triméthyl	942	14.9
Bicyclo [221] heptan-2-ol 1,7,7-triméthyl	1011	26.7
Décanal	830	19.9
Longifolène	931.9	110
Caryophyllène	907.5	16.8

La peinture acrylique étant un matériau polymérique non poreux, les valeurs présentées dans le Tableau 6 peuvent directement être utilisées comme conditions initiales des modèles pour reproduire le processus d'émission. En revanche, dans le cas de matériaux poreux, les teneurs en COV mesurées correspondent à la quantité totale de molécules contenues dans le matériau, C_{tot}^0 (kg_{species}/kg_{mat}), alors que les valeurs à définir comme conditions initiales sont les concentrations dans la seule phase aérienne des pores, C^0 (kg/kg_{air}). Ces dernières doivent donc être calculées en écrivant que la masse totale de matière dans l'échantillon de matériau testé se répartit entre la phase aérienne et la phase adsorbée suivant l'isotherme d'adsorption f du gaz, soit :

$$m_{mat} C_{tot}^0 = m_{air} C^0 + m_{mat} C_s^0 \quad (38)$$

ou

$$m_{mat} C_{tot}^0 = m_{air} C^0 + m_{mat} f(C^0) \quad (39)$$

Dans ces expressions, C_s^0 (kg/kg_{mat}) désigne la concentration initiale en phase adsorbée, m_{mat} (kg) la masse de l'échantillon de matériau, et m_{air} (kg) la masse d'air dans cet échantillon. Puisque les deux derniers paramètres sont corrélés par la relation :

$$m_{air} = \rho_{air} \varepsilon \frac{m_{mat}}{\rho_{mat}}, \quad (40)$$

en introduisant l'équation (40) dans l'équation (39), puis en réarrangeant, on obtient:

$$C_{tot}^0 = \frac{\varepsilon \rho_{air}}{\rho_{mat}} C^0 + f(C^0), \quad (41)$$

expression à partir de laquelle il est finalement possible d'extraire C^0 .

4.2.3- ETUDES DE CAS

Toutes les études de cas qui sont présentées ci-après ont été réalisées en considérant un local de 162 m³ ventilé avec de l'air non pollué (taux de renouvellement d'air égal à 0.5 vol/h). L'acétone a été choisi comme traceur de l'émission du bois aggloméré (épaisseur 20 mm) et le propanediol comme composé représentatif de l'émission par la peinture acrylique (couche de 1 mm d'épaisseur dans tous les cas). Pour pouvoir définir les conditions aux limites du problème, nous avons également introduit la notion de matériau inerte, qui se caractérise à la fois par une étanchéité totale aux polluants (aucune diffusion) et l'absence de tout phénomène de sorption. Enfin, comme précédemment, hypothèse a été faite de conditions isothermes dans l'ensemble du bâtiment (ambiance et parois).

4.2.3.1- ANALYSE DES PROFILS D'EMISSION – INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Pour mettre en évidence les différences de profils d'émission qui résultent de la nature des matériaux émissifs et caractériser l'influence de la température, nous nous sommes d'abord placés dans une configuration de parois extrêmement simple : la paroi émissive présente une surface de 20 m² et est constituée du matériau émissif (peinture ou bois aggloméré) appliqué

sur un matériau inerte. Toutes les autres parois de la pièce sont en matériau inerte (aucun transfert avec l'ambiance). La température a successivement été supposée égale à 20, 25 et 30°C, correspondant aux températures auxquelles ont été déterminées les isothermes d'adsorption des systèmes gaz / matériaux mis en jeu.

Dans ces configurations, les résultats obtenus montrent une évolution des concentrations ambiantes qui s'apparente dans les deux cas aux profils observés en chambre environnementale, à savoir un pic de concentration suivi d'une décroissance plus ou moins lente (Figure 23). En l'occurrence, il est intéressant de noter que de part leurs propriétés structurales et leur épaisseur de couche différentes, les caractéristiques d'émission du bois aggloméré et de la peinture sont elles aussi sensiblement différentes. L'émission en propanediol est rapide et massive, conduisant à un pic de concentration ambiante important après application, mais une décroissance rapide ensuite ; la moitié de la masse de propanediol contenue dans le matériau est évacuée en moins de 24h et le problème de l'émission quasi réglé au bout de 3 jours (Figure 24). L'émission en acétone par le bois aggloméré est quant à elle plus lente ; elle se traduit par la persistance de concentrations ambiantes d'un niveau significatif pendant une période beaucoup plus longue.

Les figures relatives à l'émission d'acétone par le bois aggloméré montrent également que l'augmentation de température se traduit par une intensification du processus d'émission, ce qui est cohérent avec les lois physiques décrivant l'évolution des coefficients de diffusion, et surtout de sorption, en fonction de ce paramètre environnemental (paragraphe 2) : les concentrations en phases adsorbées diminuant avec l'augmentation de la température, la libération de molécules liées à la surface des pores du matériau émissif contribue à augmenter les concentrations en phase aérienne des pores, à renforcer le gradient de concentration matériau / ambiance, et donc finalement à augmenter le taux d'émission vers la pièce.

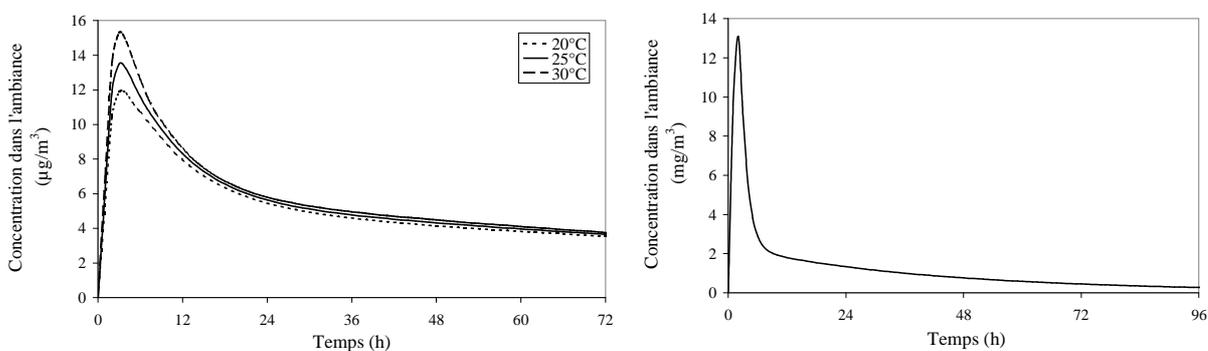


Figure 23 : Evolution des concentrations ambiantes en acétone et en propanediol (à 30°C) résultant respectivement de l'émission par le bois aggloméré (figure de gauche) et la peinture acrylique (figure de droite)

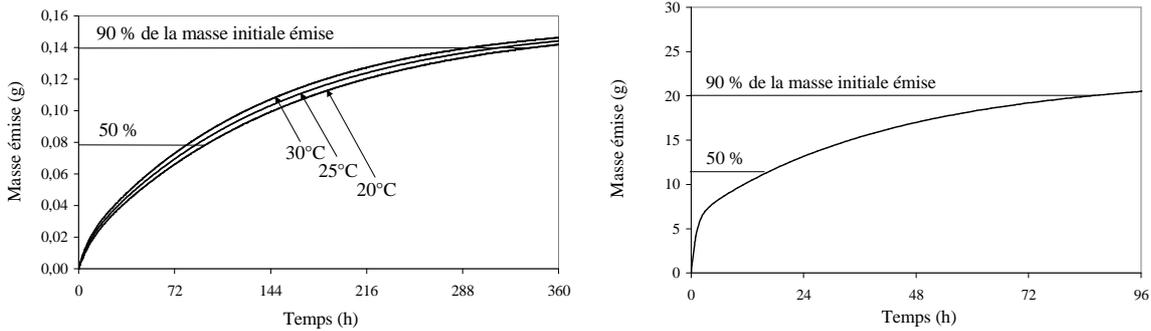


Figure 24 : Evolution temporelle de la masse d'acétone émise par le bois aggloméré (figure de gauche), et de la masse de propanediol émise par la peinture (figure de droite)

4.2.3.2- INFLUENCE DU SUPPORT ET DE LA POSITION DU MATERIAU EMISSIF

Après avoir vérifié dans une configuration simple que les profils d'émission étaient cohérents avec les phénomènes observés dans la réalité, les simulations ont été orientées vers l'étude du processus d'émission dans des configurations plus réalistes de parois multicouches.

La première étude de cas a consisté à comparer les profils d'émission en propanediol d'une peinture appliquée sur du plâtre (cas n°1), ou sur une première couche de peinture sèche (simulant un cas typique de rénovation, cas n°2). Dans les deux cas, la température a été fixée à 30°C et seule la couche de peinture exposée à l'ambiance a été considérée comme émissive (Figure 25). Par ailleurs, en l'absence de données sur l'équilibre de sorption du propanediol dans le plâtre, nous avons supposé que ce dernier était régi par une isotherme linéaire de pente $K_p = 5.5 \text{ kg}_{\text{air}}/\text{kg}_{\text{plâtre}}$ égale au coefficient de partition (élevé) mesuré par Silberstein (1989) pour le formaldéhyde.

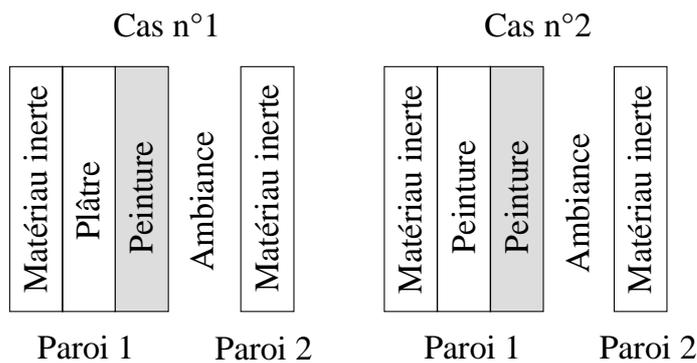


Figure 25: Configurations simulées pour l'étude de l'influence du support du matériau émissif

La Figure 26, qui présente les résultats obtenus, montre qu'à quantité totale de propanediol émise égale, la pointe de concentration ambiante est plus élevée, et la durée d'émission est plus courte, dans le cas n°2 que dans le cas n°1. L'explication à ces différences trouve son origine dans le fait que la couche de peinture intermédiaire limite considérablement la diffusion de propanediol vers l'intérieur de la paroi ; le transfert du polluant s'effectue donc

essentiellement en direction de l'ambiance et une proportion importante de la masse totale de propanediol est émise au cours des premières heures qui suivent le début du processus d'émission. Au contraire, les propriétés de transport supposées du propanediol dans le plâtre font que ce dernier adsorbe une quantité significative de propanediol initialement contenu dans la peinture, avec pour conséquence immédiate de limiter l'émission vers l'ambiance, et donc le pic de concentration dans la pièce. Aucune fuite de polluant par la face arrière de la paroi n'étant possible du fait de l'hypothèse de flux nul à travers le matériau « inerte », cette quantité de propanediol accumulée dans le plâtre est néanmoins réémise et diffusée à travers la couche de peinture aux temps plus longs, avec cette fois comme effet un temps de résidence du polluant dans l'ambiance plus long que dans le cas n°2.

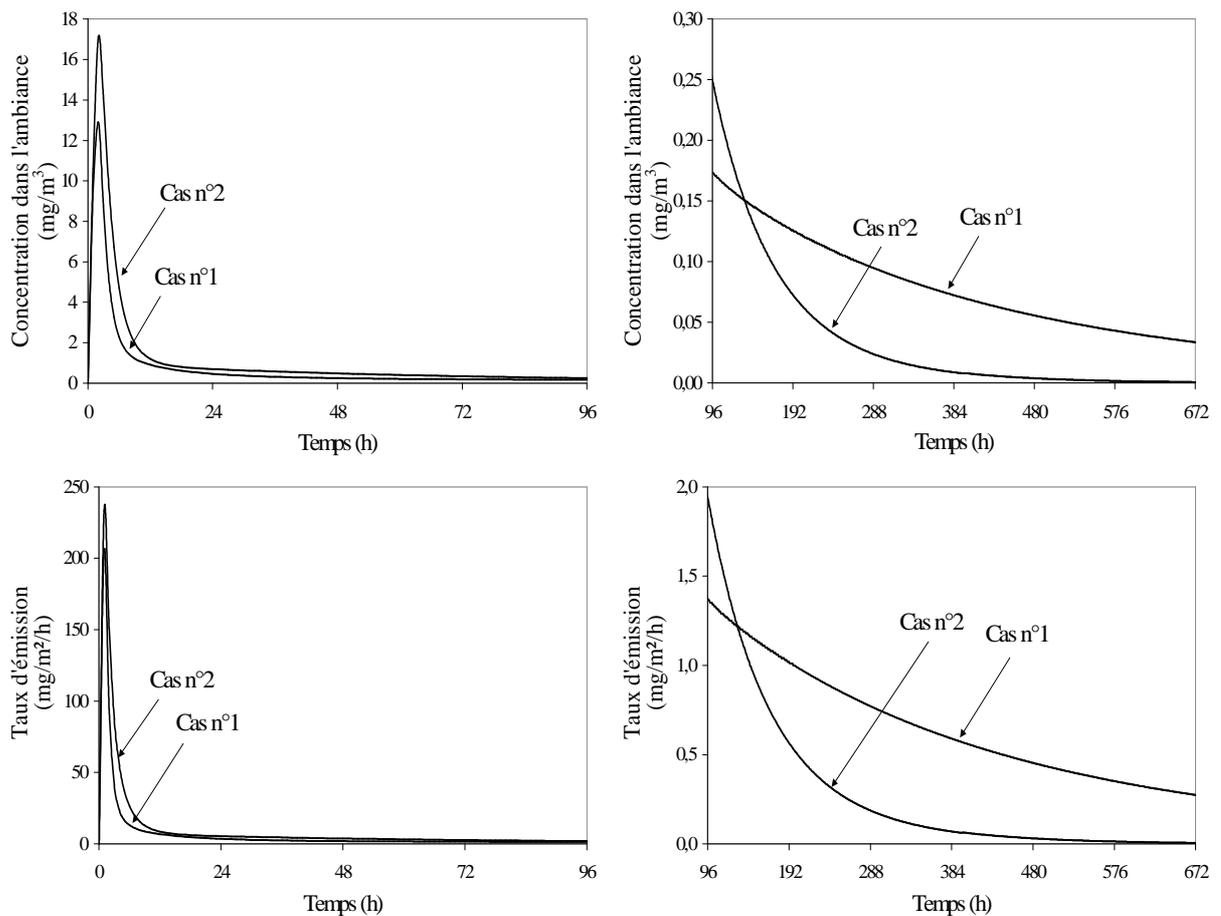


Figure 26 : Evolution des concentrations ambiantes et taux d'émission de la peinture vers l'ambiance dans les deux configurations de paroi simulées

En dehors des aspects scientifiques et pratiques liés à la compréhension des phénomènes et à la définition de stratégies de gestion des émissions pour la réduction de l'exposition des usagers, ces résultats numériques se sont avérés d'une grande valeur pour la suite de nos recherches dans la mesure où, d'un point de vue qualitatif, ils venaient également corroborer les résultats expérimentaux de Zhang et Niu (2003). Ils ont résonné comme un encouragement à poursuivre l'étude dans cette direction, en analysant cette fois l'influence sur la qualité de l'air intérieur de la position du matériau émissif au sein de la paroi. Pour ce faire, deux configurations mettant en jeu l'émission d'acétone par le bois aggloméré ont une nouvelle fois

été comparées : une paroi revêtue d'une couche de bois aggloméré en contact direct avec l'ambiance dans le premier cas, et une paroi revêtue d'une couche de bois aggloméré elle-même recouverte par une couche de peinture (non émissive en acétone) dans le second cas. Les résultats sont présentés en Figure 27.

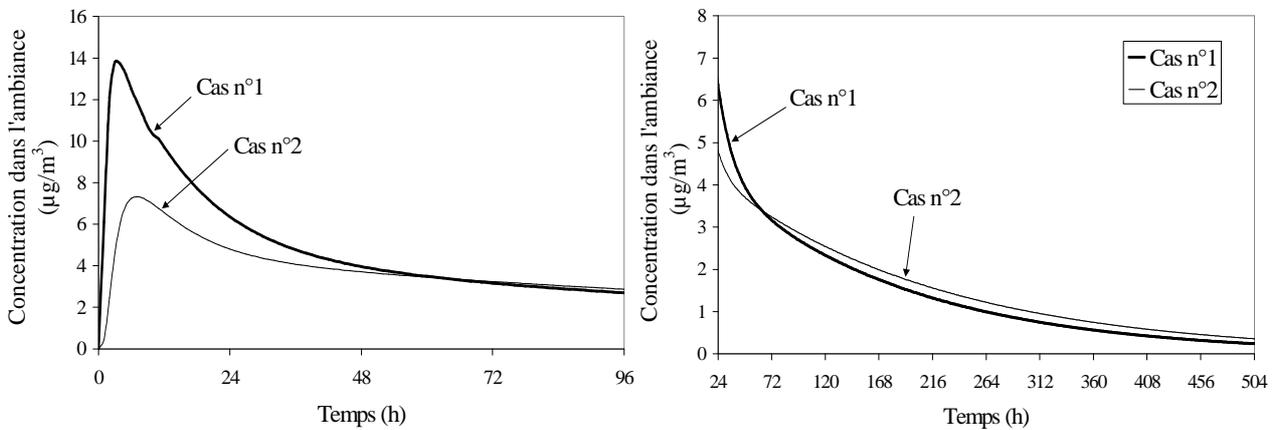


Figure 27 : Comparaison des profils de concentration ambiante en acétone avec ou sans revêtement de peinture sur le bois aggloméré (température 25°C)

En accord avec les résultats précédents, on note que l'application de la fine couche de peinture contribue à retarder et à étaler dans le temps l'émission d'acétone par le bois aggloméré ; le matériau polymérique joue en quelque sorte un rôle d'isolant vis-à-vis du transport de polluant.

4.2.3.3- INFLUENCE DU TAUX DE RENOUELEMENT D'AIR

Pour juger de l'influence de la ventilation sur la qualité de l'air intérieur résultant des émissions par les matériaux, une série de simulations a été effectuée en considérant une même configuration d'émission en acétone par une couche de bois aggloméré en contact direct avec l'ambiance, mais en faisant varier le taux de renouvellement d'air de 0.5 vol/h à 5 vol/h (Figure 28). Alors qu'intuitivement chacun tendrait à penser que l'augmentation du taux de renouvellement d'air ne se traduit que par un renforcement du phénomène de dilution, et par conséquent une réduction dans les mêmes proportions des concentrations ambiantes, la réalité apparaît plus complexe. Outre sa fonction de dilution, la ventilation détermine également le coefficient de transfert convectif à la surface du matériau et le gradient de concentration entre les parois et l'ambiance. En conséquence, l'augmentation du taux de renouvellement d'air s'accompagne d'une augmentation du taux d'émission en polluants vers l'ambiance. Dans le cas de figure traité, les profils de concentration ambiante montrent que cette augmentation ne compense pas les effets de la plus forte dilution du polluant dans l'ambiance. En revanche, il est clair que la résultante des deux phénomènes est fortement non linéaire : l'augmentation du taux de renouvellement d'air jusqu'à 1 voire 2 vol/h contribue à réduire de manière significative l'exposition des occupants au cours de la période de temps représentée (72h), mais ne se justifie pas véritablement au-delà.

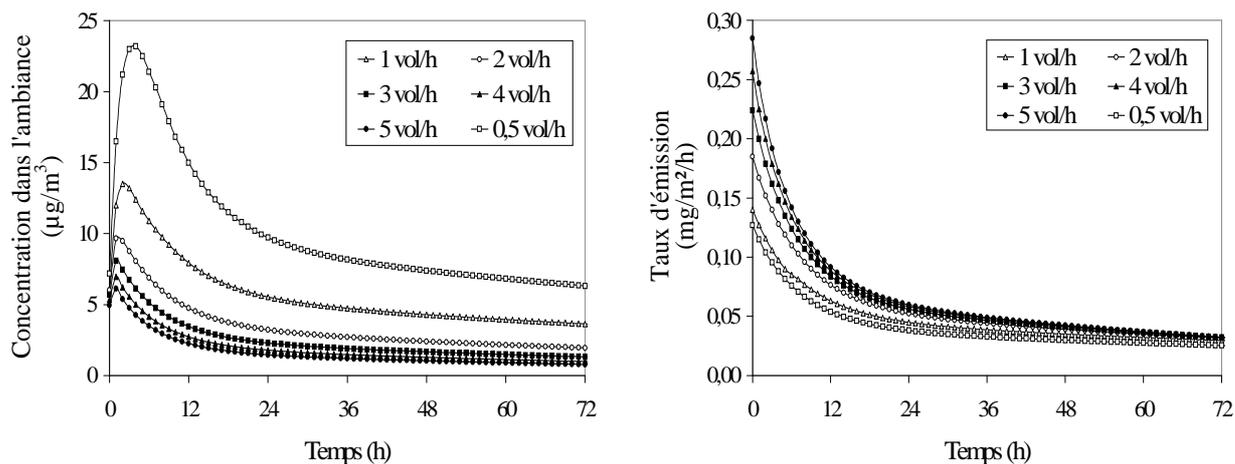


Figure 28: Evolution de la concentration ambiante et du taux d'émission en acétone en fonction du taux de renouvellement d'air de la pièce

4.2.4- CONTRIBUTION DE L'ETUDE A LA GESTION DES EMISSIONS PAR LES MATERIAUX

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus nous ont amené à deux types de réflexions d'ordre pratique concernant la gestion du problème des émissions par les matériaux de construction et leurs conséquences sanitaires.

La première est qu'il s'agit essentiellement là d'un problème ponctuel auquel il convient de remédier par des solutions temporaires dédiées. A l'échelle de la durée de vie d'un bâtiment, la notion de ponctualité présente néanmoins une certaine subjectivité, qui est souvent source de confusion et de solutions inadaptées. Comme nous avons tenté de le mettre en avant, les émissions en polluants peuvent s'étaler sur des périodes allant de quelques jours à plusieurs mois suivant la constitution des parois (ou du mobilier), l'agencement des produits émissifs (qui peuvent être les matériaux mais aussi les substances liantes telles que les colles), et la présence au contact de l'ambiance de matériaux à fort pouvoir adsorbant ou absorbant. Par ailleurs, les maxima de concentrations ambiantes n'apparaissent pas nécessairement au cours des premiers temps qui suivent la construction d'un bâtiment. Dans ces conditions, la solution de « baking out », qui consiste à chauffer et à ventiler autant que possible le bâtiment avant sa réception, et tend à devenir une pratique systématique en Amérique du Nord, n'est certainement pas une solution infaillible.

La deuxième réflexion, née des événements tragiques survenus au cours de l'été 2003, est que par la relation de dépendance exponentielle des coefficients de sorption à la température, les émissions en COV et les concentrations ambiantes qui en résultent, peuvent atteindre des niveaux extrêmement élevés, voire critiques, en période de canicule. En effet, alors qu'ils caractérisent dans le contexte de l'effet de puits la propension intrinsèque d'un matériau à capter la pollution de l'air, ces coefficients de sorption caractérisent ici la propension du matériau émissif à retenir les COV qu'il contient. En ajustant les données de sorption de l'acétone dans la peinture à la loi d'Arrhenius exprimant la dépendance du coefficient K_H à la température, nous avons pu montrer que ce dernier est trois fois plus élevé à 35°C qu'à 20°C, et donc que les émissions vers l'ambiance sont potentiellement trois fois plus importantes dans cette situation de paroi surchauffée qu'en conditions « normales » (le calcul vise ici simplement à illustrer l'ordre de grandeur des variations liées à la température puisqu'en

réalité la peinture ne contient pas d'acétone). Il serait assurément cavalier d'en conclure que la pollution de l'air intérieur ait pu être une cause ou simplement un facteur synergétique de la surmortalité enregistrée en Août 2003. Il n'en demeure pas moins vrai que ces résultats prêtent à réflexion et mettent en avant un lien fort entre comportement thermique du bâtiment et qualité de l'air intérieur : outre l'amélioration des conditions de confort des usagers, la limitation des périodes de surchauffe par une conception et une gestion climatiques judicieuses peut également avoir un impact sanitaire notoire.

4.3- CARACTERISATION DE L'HETEROGENEITE DE LA POLLUTION INTERIEURE PAR LA MODELISATION ZONALE

L'évaluation de risque sanitaire par le biais du calcul d'exposition globale nécessite que soient connues les concentrations en polluants à l'intérieur de chacun des microenvironnements où se déplacent les sujets étudiés, y compris bien sûr les environnements intérieurs. Dans les domaines de l'épidémiologie et de la toxicologie, les méthodes utilisées pour ce faire consistent pour la grande majorité à mesurer les concentrations en polluants dans les lieux fréquentés par les populations ciblées. Parallèlement au développement des capteurs passifs utilisés pour suivre la pollution de l'air en un endroit déterminé, la dernière décennie a ainsi vu la multiplication des études d'exposition réalisées à partir de micro-capteurs fonctionnant par piégeage que véhiculent les individus au cours de leurs déplacements avant d'être analysés en laboratoire. Bien qu'ayant largement contribué à développer les connaissances sur le sujet, et à affiner les propositions de valeurs guides, cette méthode trouve néanmoins ses limites dans le fait qu'elle ne livre en définitive qu'un résultat intégré, a posteriori et sans aucun moyen d'action rétroactive, alors que l'un des enjeux actuels de la maîtrise de la qualité de l'air est justement de prévoir pour anticiper.

Dans ce contexte, et en se fondant sur l'inaltérable mais au combien bon argument que les citoyens passent l'essentiel de leur temps dans des environnements confinés (notamment habitat et bureau), il nous est apparu que la modélisation du transport des polluants dans les bâtiments pouvait constituer un outil complémentaire intéressant pour l'analyse de l'impact sanitaire de la pollution. Moyennant des connaissances suffisantes sur les sources de polluant et les budgets espace-temps des occupants du bâtiment, la mise en œuvre de simulations peut en effet permettre de prédire l'exposition de ces individus, mais aussi d'évaluer l'impact de solutions destinées à la réduire. Cette réflexion a constitué le point de départ de la thèse de doctorat d'Andrei Manea Damian (2003), co-encadrée à 50% du temps avec le Professeur Francis Allard, et qui a fait l'objet d'une co-tutelle avec l'Université Technique de la Construction de Bucarest. La soutenance a d'ailleurs eu lieu dans les locaux de l'UTCB le 11 Juillet 2003.

En lien avec l'argumentaire développé ci-dessus, mais aussi avec les études présentées dans les paragraphes 4.1 et 4.2 auxquelles elles faisaient chronologiquement suite, les recherches ont été articulées autour de deux types de questions :

Les premières, d'ordre numérique, concernaient le niveau de discrétisation spatiale nécessaire à la représentation de l'hétérogénéité des concentrations en polluant qui peut exister à l'intérieur des bâtiments. Les outils de simulation nodale, tel que celui développé pour les deux précédentes études permettent de représenter des différences de pollution entre les différentes pièces d'un même bâtiment, mais considèrent des concentrations en polluant uniformes à l'intérieur d'une même pièce. Ces prédictions sont-elles véritablement

représentatives des concentrations auxquelles sont exposés les occupants, qui évoluent bien sûr dans la zone inférieure des pièces, et parfois même en un endroit bien précis de cette zone ? On sait par expérience que la configuration des pièces, le chauffage ou la ventilation peuvent induire une forte hétérogénéité des températures dans l'ambiance (stratification thermique, zones froides ou chaudes à proximité des bouches de soufflage ou des entrées d'air ...). Qu'en est-il des concentrations en polluants ? Pour répondre à ces questions, un outil de simulation thermique, aéraulique et de la qualité de l'air intérieur a été développé dans l'environnement SPARK⁴ suivant le principe de la modélisation zonale. Cet outil est né de la conjonction des connaissances développées au LEPTAB sur la thermo-aéraulique des bâtiments (caractérisation et représentation des écoulements dominants) et les transferts de masse couplés entre l'ambiance et les matériaux. A travers la possibilité offerte de diviser les volumes d'air ambiant en un nombre de zones variable (voir ci-après), nous avons pu d'une part caractériser le degré d'hétérogénéité de la pollution qui résulte de l'adéquation entre l'origine de la pollution et les moyens techniques mis en œuvre pour la traiter (conception de la ventilation par exemple), et d'autre part rechercher le meilleur compromis entre finesse de la discrétisation spatiale du bâtiment et capacités de traitement numérique requises pour évaluer l'exposition des usagers.

Le second type de questions que nous nous sommes posées, d'ordre techniques cette fois, concernaient la recherche de solutions pour limiter l'exposition des usagers. Alors que la ventilation est traditionnellement perçue comme le seul moyen d'action sur la qualité de l'air intérieur, nous avons évoqué et démontré à l'occasion de l'étude présentée dans le paragraphe 4.1 la possibilité de réguler naturellement le niveau de pollution intérieure par l'utilisation de matériaux de revêtement adaptés. La thèse d'Andreï Manea Damian a été l'occasion d'approfondir la réflexion sur ce point en abordant le problème de l'influence croisée entre ventilation, transferts de polluants dans les matériaux et qualité de l'air, non plus à l'échelle de la pièce, mais de la zone. En d'autres termes, par le niveau de détail supplémentaire que procure la modélisation zonale, l'idée était ici de rebondir sur les questions d'efficacité de ventilation et/ou d'extraction des polluants. Dans le sens de notre démarche, nous avons ainsi exprimé l'efficacité à travers l'exposition calculée des occupants, et étendu la notion d'extraction des polluants par le flux d'air à celle de réduction des concentrations ambiantes en période d'occupation par le biais de la ventilation, mais aussi de la dynamique de sorption dans les matériaux.

Après une brève description des simulations réalisées dans le cadre de l'étude, les paragraphes qui suivent présentent quelques résultats qui ont servi de support à la discussion, et permis dans certains cas de répondre, au moins partiellement, aux questions posées ci-dessus (Damian et al, 2002 et 2003).

4.3.1- DESCRIPTION DES ETUDES DE CAS

Les expérimentations numériques réalisées avec l'outil de simulation ont été ciblées sur le comportement estival d'un bureau de 25m², en étage courant d'un bâtiment virtuel situé à La Rochelle (conditions climatiques). Les sources thermiques internes, représentées par des modèles de panache, correspondent aux dégagements de chaleur pendant la période d'occupation (9h-18h) de deux personnes (puissance sensible = 105W/personne) travaillant

⁴ Le choix de cet environnement développé au LNBL a été dicté par une volonté de mutualisation des efforts de modélisation numérique entrepris à cette époque au LEPTAB par la réalisation de quatre thèses faisant appel à la simulation thermique, aéraulique et/ou solutale des bâtiments

chacune sur un poste informatique (puissance sensible = 150 W/poste) et d'une photocopieuse de 200 W. Leur positionnement dans la pièce est représenté en Figure 29.

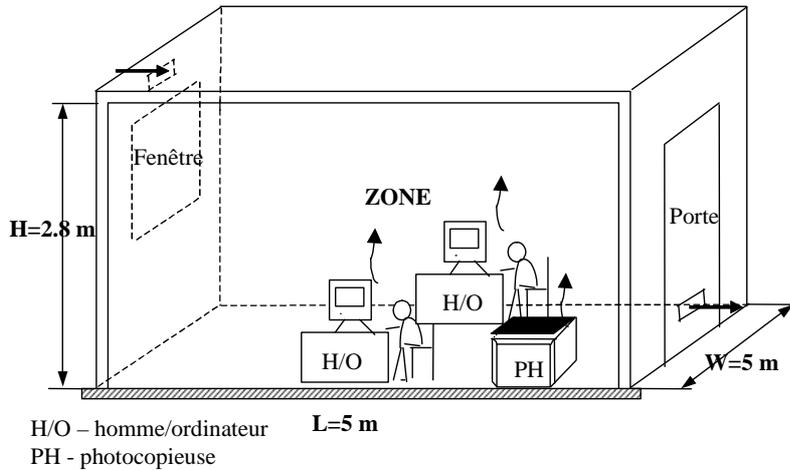


Figure 29 : Configuration de la pièce simulée

En relation avec les objectifs de l'étude et les données expérimentales disponibles au moment des faits (isothermes de sorption, coefficients de diffusion), quatre paramètres d'étude caractérisés chacun par trois variantes ont été définis pour constituer le plan d'expériences :

Structure des parois

- Parois monocouches en béton plein, épaisseur 15 cm (pour parois extérieures et planchers) et 12 cm (pour parois intérieures)
- Parois bicouches constituées de béton plein et d'un revêtement intérieur en bois aggloméré (épaisseur 2 cm)
- Parois bicouches constituées de béton plein et d'un revêtement intérieur en plâtre (épaisseur 2 cm)

Ventilation/rafraîchissement

- Ventilation mécanique contrôlée (VMC) simple flux avec entrée d'air correspondant à une ouverture de 1400 mm x 50 mm en partie basse de la fenêtre (zone d'occupation) et extraction par une bouche de 300 mm x 300 mm en partie haute sur le mur opposé. Le débit d'air extrait, équivalent au renouvellement d'air de la pièce, est égal à 0.7 vol/h (débit hygiénique fixé par la réglementation) tout au long de la journée.
- Ventilation/climatisation par brassage avec un taux de renouvellement d'air constant de 0.7 vol/h et un taux de brassage de 5 vol/h (recyclage 4.7 vol/h). L'air traité est insufflé par une fente longue (1200 mm x 30 mm) située sur la paroi extérieure à 2.70 m de hauteur (la Figure 30 montre, outre les trois panaches correspondant aux sources chaudes présentes dans la zone d'occupation, la première partie du jet pariétal créé à la sortie de la bouche de soufflage). La reprise d'air s'effectue par une bouche carrée (300 x 300 mm) située sur la paroi opposée, à 0.5 m au-dessus du sol.

Pendant la période d'occupation, la température est régulée à 22°C (bande passante de 1°C) par modulation de la température de soufflage à partir d'un régulateur proportionnel commandé par une sonde située à proximité des occupants (cellule 1_0_0 du modèle 18 zones, voir Figure 30). En dehors de la période d'occupation (18h-9h), la pièce n'est pas climatisée mais ventilée avec le taux de renouvellement d'air hygiénique de 0.7 vol/h (évolution libre des températures).

- Ventilation/climatisation par déplacement avec un taux de renouvellement de 17 vol/h imposé par le fait que la température de soufflage ne doit pas être inférieure de plus de 5°C à la température ambiante. L'air est introduit par trois bouches carrées de 0.36 m² de section positionnées sur la façade, au niveau du sol et à égale distance l'une de l'autre. La bouche de reprise est pour sa part située en partie haute de la paroi opposée. Comme dans le cas de la climatisation par brassage, la consigne de température est de 22°C entre 7h et 18h. Le reste du temps, la pièce est ventilée avec un taux de renouvellement d'air hygiénique (0.7 vol/h), sans contrôle de la température intérieure.

Nature de la source de polluant (acétone)

- Emission ponctuelle par le photocopieur de 6 µg/s d'acétone pendant les heures d'occupation du bâtiment, correspondant à la moitié du taux d'émission en COV totaux mesuré par Black et Worthan (1999) (l'acétone a réellement été identifié comme l'un des dix COV émis par les photocopieurs sans pour autant que son taux d'émission individuel n'ait été publié)
- Emission par la ventilation résultant de variations des concentrations dans l'air extérieur suivant un profil journalier sinusoïdal :

$$C_{ext} = 0.75 + 0.75 \sin\left(\frac{2\pi}{24}(t - 15)\right) \quad (\text{mg/m}^3) \quad (42)$$

- Emission diffuse par le bois aggloméré utilisé comme matériau de revêtement intérieur des parois ; le taux d'émission est déterminé par le modèle en imposant comme condition initiale la concentration en acétone mesurée dans le matériau (Tableau 7).

Finesse de découpage de la pièce

- Aucun découpage du volume de la pièce, ce qui revient à définir un modèle nodal complété au niveau aéraulique par la prise en compte du gradient de pression hydrostatique
- Découpage bizona suivant un plan horizontal situé à 1.80 m du sol ; la zone inférieure correspond à la zone d'occupation
- Découpage du volume ambiant en 18 zones correspondant à un redécoupage en 9 cellules des de la zone d'occupation et de la zone supérieure définies dans le schéma précédent; la taille et la position des cellules ont été déterminées de telle sorte qu'elles encadrent les écoulements particuliers (jet, panache) et/ou qu'elles englobent les régions correspondant au soufflage et à la reprise de l'air de ventilation (Figure 30).

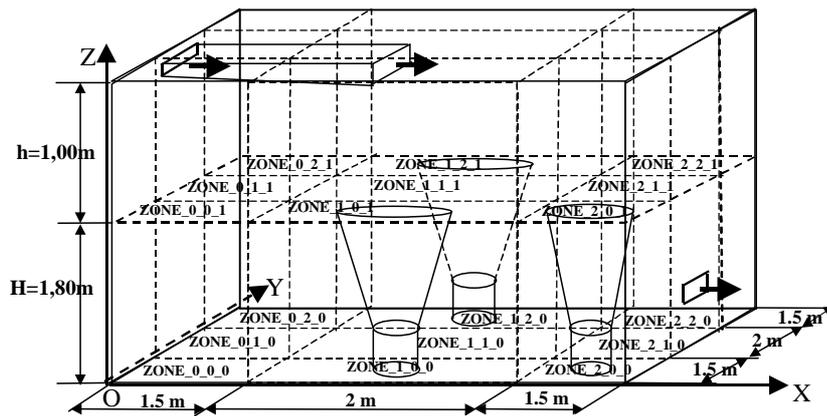


Figure 30 : Découpage en 18 zones du volume ambiant (position des bouches correspondant à la configuration de ventilation/climatisation par brassage d'air)

Pour toutes ces configurations, l'analyse des profils de température et le calcul des débits aux interfaces entre les cellules a permis de caractériser l'état thermique et l'écoulement d'air dans la pièce. La qualité de l'air intérieur a pour sa part été caractérisée à travers l'évolution spatio-temporelle des concentrations ambiantes et le calcul de l'exposition à l'acétone des occupants. Cette dernière a été prise égale à la concentration moyenne dans la pièce entre 8h et 18h dans le cas du modèle monozone, la concentration moyenne dans la zone d'occupation dans le cas du modèle bizone, et la concentration moyenne dans les cellules composant la zone d'occupation dans le cas du modèle 18 zones.

4.3.2- INFLUENCE DE LA FINESSE DU ZONAGE SUR LES EXPOSITIONS PREDITES

La Figure 31 présente les valeurs prédites de l'exposition journalière des occupants en fonction du système de ventilation/conditionnement d'air utilisé et de la finesse du zonage de la pièce. Les configurations simulées correspondant à une pollution d'origine extérieure, les expositions sont logiquement plus élevées dans le cas de la ventilation par déplacement, qui met en jeu un taux de renouvellement d'air beaucoup plus important que la climatisation par brassage ou la VMC. Le rapport entre les expositions calculées ne correspond cependant en rien au rapport entre les taux de renouvellement mis en jeu, l'écoulement d'air dans la pièce conduisant par ailleurs à des expositions sensiblement différentes pour un même taux de renouvellement d'air (comparaison VMC / climatisation par brassage).

L'intérêt des résultats présentés en Figure 31 réside toutefois avant tout dans la comparaison des expositions en fonction du zonage de la pièce. A ce sujet, on note que s'il existe effectivement une légère différence entre les valeurs relatives aux découpages bizone et zonal 18 zones d'une part, et les valeurs correspondants au modèle monozone d'autre part, ces différences sont insignifiantes dans le cadre d'une procédure d'évaluation du risque sanitaire. La principale conclusion à retirer des simulations est donc que pour les configurations testées, l'hypothèse de mélange parfait dans l'ensemble de la pièce est suffisante pour évaluer l'exposition moyenne des occupants. Il convient toutefois d'insister sur le fait que cette conclusion ne concerne que l'évaluation du niveau moyen de pollution dans la zone d'occupation, l'analyse des profils temporels de concentration ayant par ailleurs montré que le zonage permettait d'apprécier beaucoup plus finement les concentrations de pointe auxquelles sont exposés les occupants. Par ailleurs, le mode de calcul de l'exposition moyenne considère que les occupants évoluent de manière aléatoire à l'intérieur de la zone d'occupation, ce qui contribue à masquer les différences spatiales de concentrations au sein même de cet espace.

La Figure 32 indique qu'elles peuvent pourtant être très prononcées puisque dans la configuration simulée, les écarts d'exposition moyenne calculée atteignent 50 % suivant l'endroit de la pièce où les occupants exercent leur activité sédentaire.

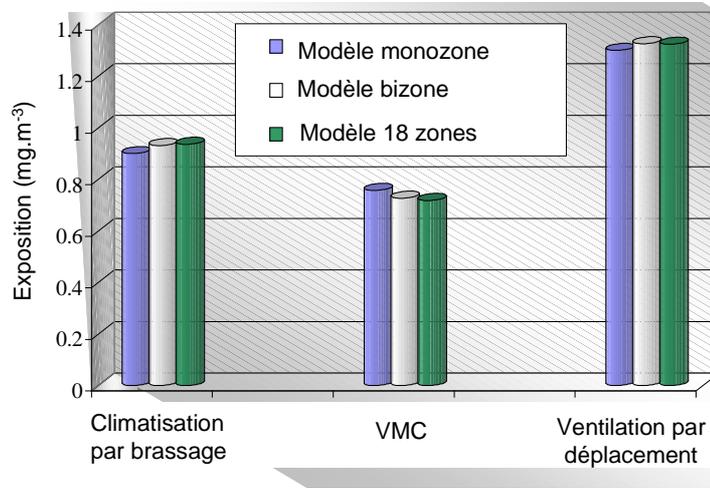


Figure 31 : Exposition journalière des occupants en fonction du système de ventilation/conditionnement et de la finesse du zonage Pollution d'origine extérieure et parois revêtues de plâtre

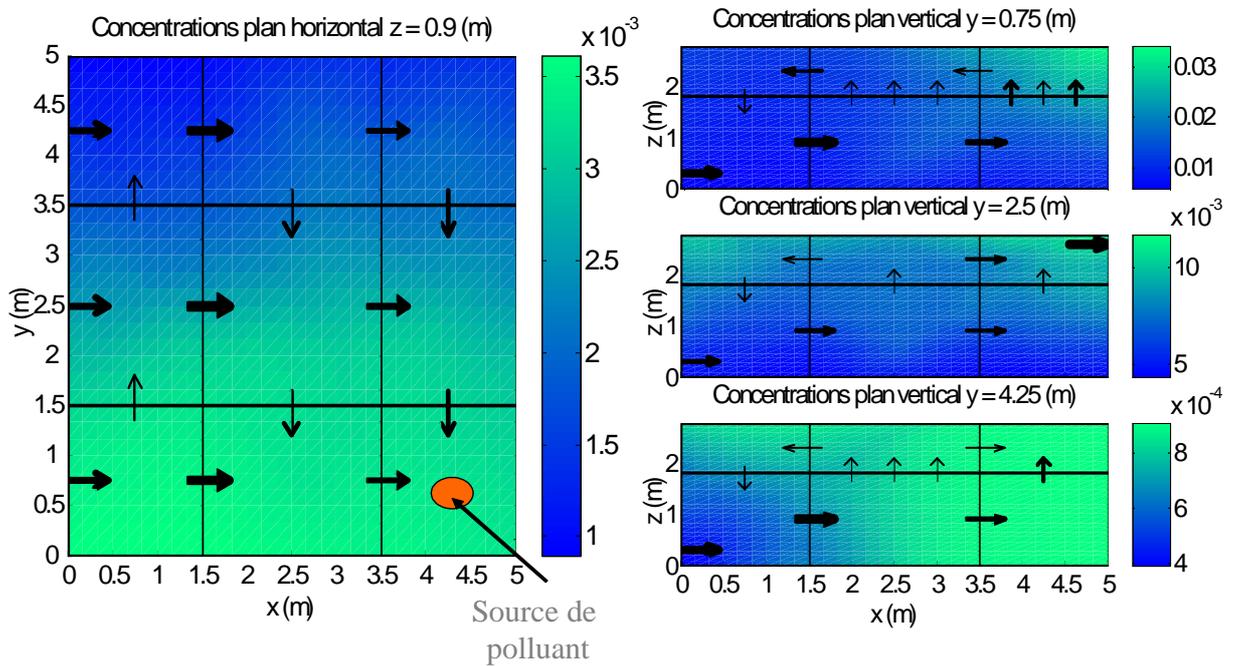


Figure 32 : Représentation de l'hétérogénéité des concentrations dans la pièce à partir du modèle zonal 18 zones- Ventilation par déplacement, émission en acétone par le photocopieur

4.3.3- EFFETS CROISES DE LA VENTILATION ET DES MATERIAUX DE REVETEMENT

La Figure 33 présente le résultat des effets conjugués de la ventilation et des interactions avec les parois sur la qualité de l'air intérieur dans le cas où l'acétone est émis par le photocopieur ; sont figurées pour chacun des systèmes de ventilation / conditionnement d'air les expositions moyennes journalières correspondant à chacun des matériaux de revêtement testés, ainsi que l'exposition relative au cas où les interactions acétone /paroi ne seraient pas modélisées.

Dans le cas de la ventilation par déplacement, les expositions sont sensiblement les mêmes quel que soit le matériau de revêtement, et diffèrent très peu de l'exposition qui serait prédite en considérant des parois chimiquement inertes : le taux de renouvellement d'air est si important que la contribution des transferts aux interfaces avec les matériaux en devient marginale. En accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la première application des modèles d'interaction polluants/matériaux (paragraphe 4.1), les expositions calculées varient en revanche de manière significative dans le cas de la climatisation par brassage et de la VMC : l'exposition est plus faible pour un revêtement en plâtre que pour un revêtement en bois aggloméré, cette dernière étant elle-même plus faible que pour des parois en béton. Par ailleurs, les effets des interactions polluants / paroi sont véritablement importants puisqu'ils contribuent à réduire l'exposition des occupants d'un facteur pouvant aller jusqu'à 2. L'élément nouveau que permet de mettre en évidence la modélisation zonale par rapport à la modélisation nodale utilisée pour la première étude sur le sujet, est la prépondérance dans cette réduction d'exposition des phénomènes de sorption/diffusion dans les éléments de paroi situés au voisinage immédiat de la source de pollution. Dans le cas de sources ponctuelles, la seule présence de matériaux offrant une capacité d'adsorption conséquente à proximité du point d'émission permet de capter les polluants avant qu'ils ne se dispersent dans l'ambiance, réduisant ainsi de manière importante l'exposition des occupants ; ceci a été démontré en comparant les flux de matière échangés aux interfaces ambiance/paroi des différentes cellules zonales. Finalement, les notions évoquées rejoignent le principe élémentaire de contrôle des sources, ou de prélèvement à la source, fréquemment présenté comme la première règle de ventilation à appliquer pour la maîtrise de la qualité de l'air intérieur. Ce principe est ici étendu par la spécification d'un autre moyen, ou d'un moyen complémentaire de prélèvement des polluants, à savoir un choix judicieux de matériaux.

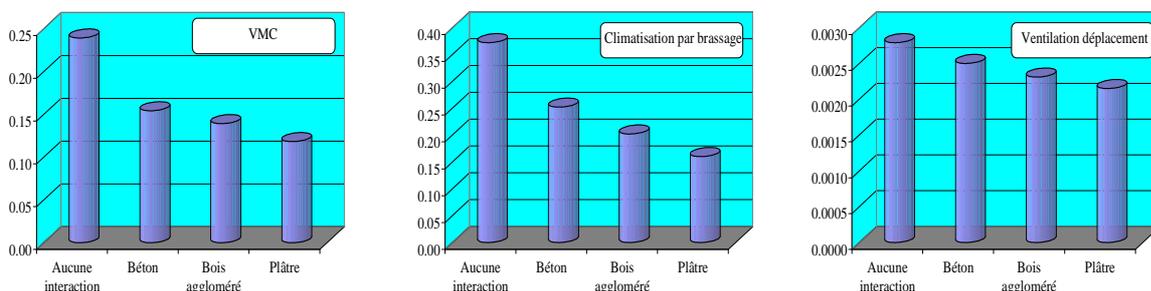


Figure 33 : Exposition moyenne des occupants (mg/m^3) en fonction de la nature des parois et du système de ventilation – Résultats du modèle zonal 18 zones pour le cas de l'émission en acétone par le photocopieur

4.4- ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LES INTERACTIONS GAZ/MATERIAUX

Après avoir montré que les effets de la température sur la dynamique d'émission en COV et l'effet de puits réversible pouvaient être caractérisés à travers les lois physiques déterminant l'influence de la température sur chacun des paramètres de transport (coefficients de sorption et de diffusion), la question de l'influence de gaz en mélanges, et notamment de la présence d'humidité, a été abordée dans le cadre de la thèse de Cristiana Bouilly (2007). Cette thèse, financée par une bourse ADEME/CSTB, a une fois de plus été co-encadrée à 50% du temps avec le Professeur Francis Allard.

D'une certaine manière, le sujet proposé en 2003 n'avait en lui-même rien de novateur, puisqu'ayant fait l'objet de nombreuses recherches au cours de la précédente décennie. En revanche, il a trouvé toute son originalité dans la manière de traiter le problème. Jusqu'à cette contribution, la question de l'influence de l'humidité avait en effet exclusivement été abordée sous l'angle expérimental, en répétant les expériences de sorption ou d'émission en chambre environnementale pour différents niveaux d'humidité. En compilant toutes ces études, nous avons pu constater qu'elles conduisaient le plus souvent à des conclusions divergentes sur les effets de l'humidité, sans pour autant qu'aucune explication rationnelle sur les phénomènes observés ne puisse être avancée. Par exemple, à partir de mesures des émissions en COV par une peinture acrylique à l'eau et un vernis de finition à base de polyuréthane, Haghghat et De Bellis (1998) ont montré qu'au cours des premiers temps, le taux d'émission total de la peinture était plus élevé à 32% d'humidité relative qu'à 62%, mais que celui du vernis augmentait avec le niveau d'humidité ambiante. Toutefois, dans ce dernier cas, l'étude a également révélé que les différents composés ne se comportaient pas tous de la même manière : les émissions en toluène, xylènes et tri-méthylbenzène étaient plus importantes à 32% d'humidité relative qu'à 62%.

De nombreuses autres études illustrant la confusion qui entoure la question de la caractérisation des effets de l'humidité et la perplexité dans laquelle elle laisse la communauté scientifique auraient pu être citées ici. En ce sens, plutôt que de suivre le sillon tracé par nos prédécesseurs, nous nous sommes délibérément positionnés sur une autre voie pour traiter ce problème, celle de la compréhension. Dans la continuité des études précédentes, nous avons ainsi dans un premier temps cherché à identifier les mécanismes élémentaires par lesquels les polluants gazeux interagissent entre eux, ou interagissent avec la vapeur d'eau, au cours de leur migration dans les matériaux poreux. En se basant sur les éléments de connaissance fondamentale présentés dans le premier chapitre, nous avons ensuite recherché les méthodes et les modèles élémentaires les plus appropriés pour représenter les effets de ces interactions dans les équations de transport des polluants établies pour un composé isolé dans l'air. Pour terminer, les modèles de transfert ambiance / matériau ainsi développés ont été implémentés dans l'environnement Matlab / Simulink pour simuler la dynamique des transferts d'humidité et de polluant en réponse à des sollicitations environnementales de nature variée.

4.4.1- IDENTIFICATION DES PROCESSUS ELEMENTAIRES D'INTERACTION POLLUANT/HUMIDITE

Alors que l'humidité est au même titre que la température souvent vue comme un paramètre environnemental, le point de départ de notre réflexion a été de considérer que la vapeur d'eau pouvait, et devait, être considérée comme une espèce (polluante) à part entière. Physiquement, rien en effet, si ce n'est une concentration dans l'air qui est généralement de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des autres polluants, ne justifie qu'il en soit autrement et que les transports d'humidité dans les matériaux ne puissent être décrits par les modèles de

sorption / diffusion proposés. Dans les faits, les niveaux de concentration en vapeur d'eau atteints dans l'air confèrent néanmoins quelques spécificités au problème de la représentation des transferts d'humidité dans les matériaux. Celles-ci résultent principalement du fait que l'adsorption de vapeur d'eau peut être de type monocouche, de type multicouche, ou correspondre à de la condensation capillaire, suivant l'humidité relative dans l'air et la taille des pores. Les matériaux du bâtiment présentant une structure poreuse polydispersée, ces trois formes de sorption peuvent d'ailleurs prendre place simultanément dans un volume élémentaire de matériau, comme l'atteste l'allure des isothermes d'adsorption qui est généralement bien reproduite par un modèle de type BET (type V dans la classification de Brunauer, Figure 5). Deux interprétations des phénomènes peuvent alors être faites, chacune d'elles orientant vers une analyse et une représentation différente des interactions humidité/polluants au sein du matériau poreux.

La première consiste à ne pas faire cas des différents processus de sorption qui prennent place dans le matériau, c'est-à-dire à considérer que l'équilibre d'adsorption de la vapeur d'eau est défini sur l'intégralité du domaine (0 à 100% d'humidité relative dans les pores) par l'isotherme mesurée. En pareil cas, la seule forme d'interaction avec les polluants à envisager est la compétition pour l'adsorption sur les sites actifs de surface, qui peut être représentée par un modèle d'isotherme d'adsorption multi-composés. Au moment de l'étude, nous n'entrevoions en la circonstance pas d'autres possibilités que de recourir à la théorie de l'adsorption idéale des solutions, seule méthode permettant de combiner des modèles d'isotherme d'adsorption individuels différents mais particulièrement difficile à implémenter numériquement (nous avons depuis trouvé un moyen détourné d'utiliser le modèle de co-adsorption de Langmuir dans ces conditions, voir chapitre II, paragraphe 1).

La seconde interprétation possible, qui est celle pour laquelle nous avons opté, consiste à considérer que du fait de la structure polydispersée du matériau, l'équilibre de sorption global donné par l'isotherme de la vapeur d'eau est en réalité la résultante de deux phénomènes que sont (Figure 34):

- l'adsorption monocouche ou multicouche des molécules d'eau dans les plus grands pores, dont la courbe caractéristique correspond à la première partie de l'isotherme d'adsorption mesurée et son prolongement jusqu'à la saturation ;
- et la condensation capillaire de l'eau dans les plus petits pores, la quantité condensée à une certaine concentration (humidité relative) étant donnée par l'écart entre l'isotherme mesurée et l'isotherme d'adsorption monocouche et multicouche.

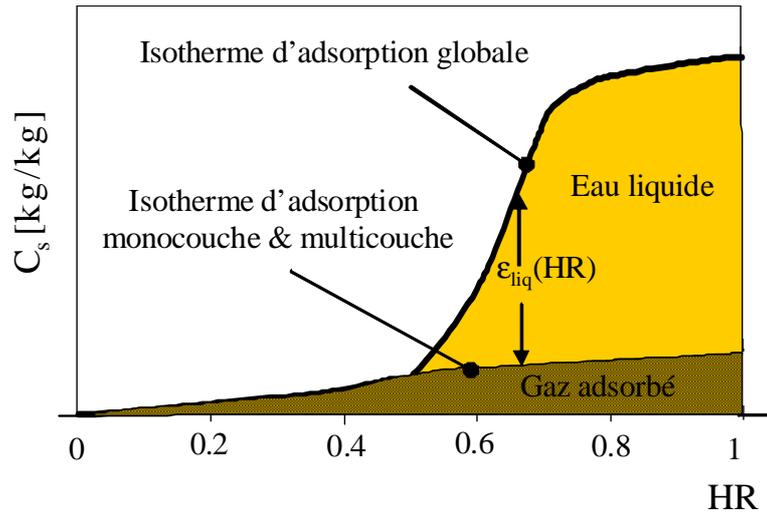


Figure 34 : Illustration du principe de décomposition de l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau

En d'autres termes, cette interprétation des phénomènes revient à fractionner chaque volume élémentaire de matériau poreux en un ensemble de pores de grande taille à l'intérieur desquels la diffusion des espèces est contrainte par les phénomènes d'adsorption/désorption monocouche ou multicouche, et un ensemble de pores de petite taille qui sont remplis d'eau. Pour une concentration locale en vapeur d'eau C_{H_2O} dans les pores, le rayon critique de pore $r_{crit}(C_{H_2O})$ délimitant les deux ensembles est déterminé par la loi de Laplace qui s'écrit ici :

$$\ln \frac{C_{H_2O}}{C_{sat}} = - \frac{2\gamma \cos \theta V^L}{r_{crit} RT} \quad (43)$$

- avec C_{sat} : Concentration de vapeur saturante à la température T
 γ : Tension de surface de l'eau dans le pore ($J.m^{-2}$)
 θ : Angle de mouillage de l'eau dans le pore
 V^L : Volume molaire du liquide ($m^3.mole^{-1}$)
 R : Constante universelle des gaz ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)
 T : Température (K)

Les variations de C_{H_2O} déterminent donc les phénomènes d'évaporation ou de condensation qui s'instaurent au sein du volume élémentaire de matériau.

Sur cette base, trois types d'interaction entre l'eau (liquide et vapeur) et les polluants ont été identifiés (Figure 35). Il s'agit de la compétition pour l'adsorption à la surface des pores libres, des phénomènes d'absorption/désorption gaz/liquide que suscite la présence de phase aqueuses, et des modifications des caractéristiques de diffusion des espèces qui résulte de l'obturation de certains pores par la présence d'eau liquide.

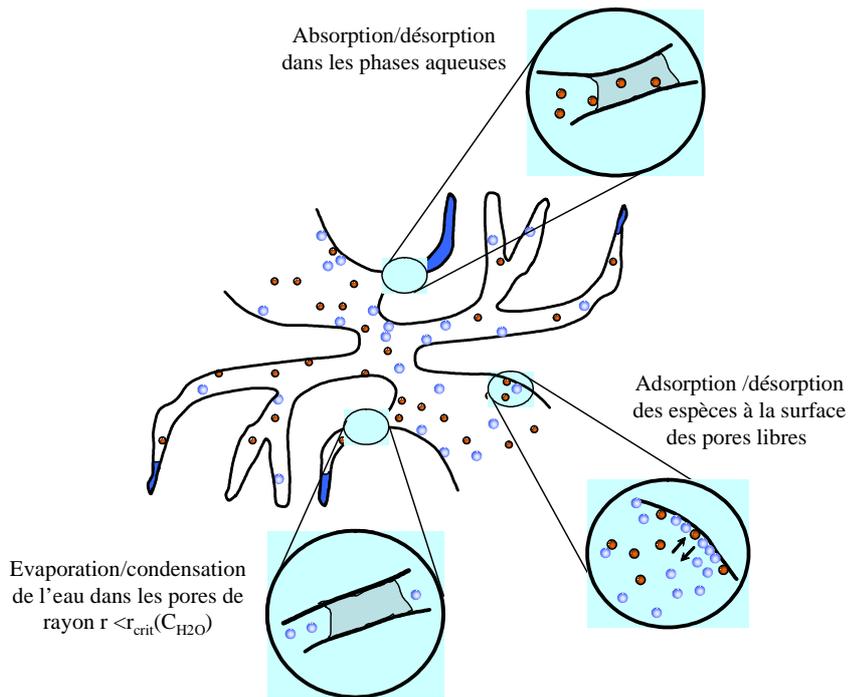


Figure 35 : Mécanismes élémentaires d'interaction entre l'humidité et les polluants gazeux au sein des matériaux poreux

Face au peu de possibilités offertes pour représenter l'équilibre de sorption d'espèces en mélange, nous avons pris le parti d'utiliser l'équation étendue de Langmuir, équation (23) comme modèle de co-adsorption. En ce sens, des procédures mathématiques ont été utilisées pour ajuster les isothermes d'adsorption des polluants et la première partie des isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau à un modèle de Langmuir (Figure 34).

Les perturbations occasionnées par la présence d'eau dans les pores sur les caractéristiques de diffusion des espèces ont quant à elles été évaluées en partant des hypothèses que la diffusion de surface était négligeable, et que les pores remplis d'eau ne contribuaient plus à aucune forme de transport par diffusion. Dans ces conditions, à une certaine humidité relative, les coefficients de diffusion effectifs des polluants peuvent être calculés par la méthode de Carniglia en introduisant comme donnée d'entrée de l'algorithme de calcul non plus la distribution porale complète du matériau, mais le spectre de distribution en taille des pores amputé des pores dont le rayon est inférieur au rayon critique calculé par la loi de Laplace pour l'humidité considérée (Figure 36).

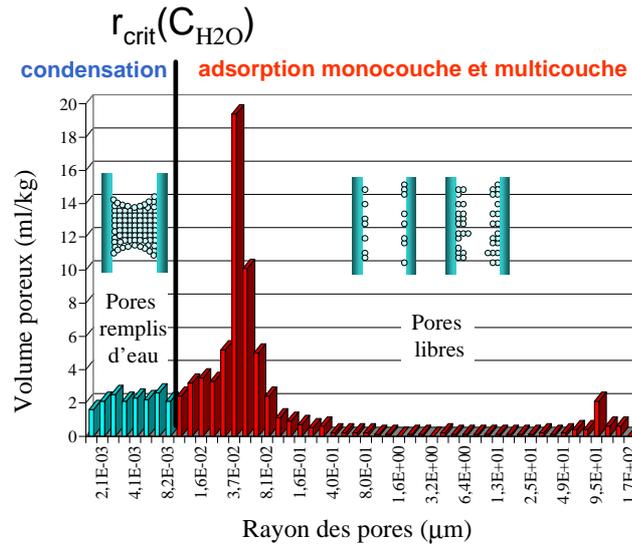


Figure 36 : Illustration du principe de calcul du coefficient de diffusion effectif et du volume unitaire d'eau liquide à partir de la distribution en taille des pores du matériau

Enfin, en faisant l'hypothèse que les concentrations en polluants dans les pores demeurent faibles dans l'absolu, les phénomènes d'absorption / désorption qui s'instaurent à l'échelle microscopique entre les phases aérienne et aqueuse des pores ont été représentés par la loi de Henry. Dans le cas de l'absorption gaz/liquide, cette loi établit qu'à une température donnée la quantité d'espèce i dissoute, $C_{liq,i}$ (kg/kg_{liq}), varie linéairement en fonction de la concentration C_i (kg/kg_{air}) du composé dans la phase gazeuse⁵ :

$$C_{liq,i} = K_{H,i} C_i \quad (44)$$

Dans cette expression, $K_{H,i}$ (kg_{air}/kg_{liq}), le coefficient de Henry, représente la solubilité de l'espèce dans le liquide. D'après Seinfeld (1986), la dépendance à la température des constantes d'équilibre de cette nature est correctement représentée par l'équation de Van't Hoff qui, intégrée en considérant l'enthalpie d'absorption ΔH_{abs} (>0) comme une constante, se réduit à la forme :

$$K_H(T) = K_H^0 e^{\frac{-\Delta H_{abs}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right)}, \quad (45)$$

où T^0 est la température de référence ($T^0=273.15K$) et K_H^0 la valeur du coefficient de Henry à la température de référence. L'équation (45) montre donc que les valeurs de K_H augmentent lorsque la température diminue, reflétant une plus grande solubilité des espèces à basse température.

4.4.2- IMPORTANCE RELATIVE DES DIFFERENTS PHENOMENES D'INTERACTION

Les trois formes d'interaction polluant/humidité citées ci-dessus ont été identifiées sur des critères purement phénoménologiques, sans se préoccuper de leur impact réel sur le transport

⁵ En toute rigueur, la grandeur déterminant la concentration en phase liquide n'est pas la concentration dans l'air mais la pression partielle du composé. K_H est par exemple alors défini en kg/m³/Pa

des polluants dans les matériaux. En conséquence, avant d'entamer la phase d'implémentation numérique et de simulation dynamique des transferts de polluant et d'humidité entre les matériaux et l'ambiance, il nous est apparu intéressant d'évaluer au préalable les perturbations que peuvent occasionner la présence d'humidité au travers de chacun des phénomènes élémentaires d'interaction. Pour cela, nous avons considéré des conditions environnementales stationnaires correspondant à des situations réalistes en nous appuyant sur des données publiées dans la littérature ou obtenues par nos propres moyens (Radulescu-Bouilly et al, 2006).

4.4.2.1- COMPETITION POUR L'ADSORPTION DANS LES PORES

L'influence de la compétition entre espèces gazeuses pour l'adsorption (monocouche ou multicouche) dans les pores libres des matériaux a été caractérisée par le biais de l'équation étendue de Langmuir en traçant l'évolution des concentrations en phase adsorbée de 12 COV en mélange dans un parquet en fonction de l'humidité relative dans les pores. Le choix de ces polluants et de leur niveau de concentration respectif a été opéré en relation avec les résultats des mesures réalisées à l'intérieur de différents bâtiments dans le cadre du projet européen EXPOLIS (Edwards et al, 2001). Les coefficients C_s^0 et K_L des isothermes de Langmuir ont été déterminés par différentes procédures d'ajustement mathématique à partir des coefficients de partition et des corrélations proposés par Bodalal et al (1999, 2001) pour ce qui concerne les COV, et des résultats expérimentaux de Hansen (1986) pour ce qui concerne la vapeur d'eau.

Globalement, les résultats de l'étude ont montré qu'en conditions d'air sec, les concentrations des COV étaient trop faibles pour modifier de manière significative les propriétés de sorption individuelles de chacune des espèces. En revanche, l'influence de la présence d'humidité est importante puisqu'à 80% d'humidité relative dans l'air des pores, les quantités de COV adsorbées sont près de 30% plus faibles qu'en condition d'atmosphère sèche (Figure 37).

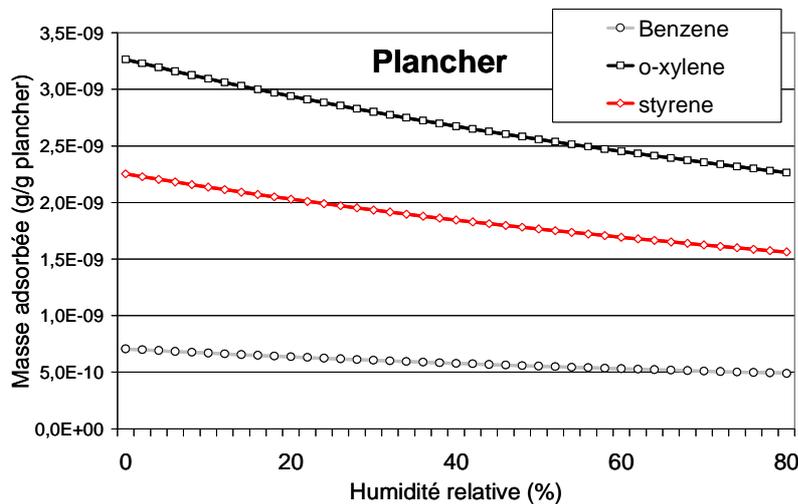


Figure 37 : Variation des concentrations en phase adsorbée des polluants en fonction de l'humidité dans le matériau

4.4.2.2- ABSORPTION DES POLLUANTS DANS LES PHASES AQUEUSES

Les quantités de polluants absorbées dans la phase aqueuse des pores dépendent à la fois de la quantité d'eau condensée et de la solubilité des espèces dans l'eau. Pour évaluer l'impact potentiel des phénomènes d'absorption/désorption sur le transport des polluants, nous avons ainsi travaillé sur chacune de ces composantes, en calculant d'abord le volume unitaire d'eau dans un certain nombre de matériaux pour lesquels nous disposions de données porosimétriques, puis en analysant les valeurs des coefficients de solubilité des polluants dans l'eau (coefficients de Henry). Ce travail préalable effectué, nous avons finalement pu préjuger de l'influence des phénomènes d'absorption/désorption en comparant les quantités de polluant absorbées et adsorbées dans les pores.

4.4.2.2.1- Volume unitaire d'eau liquide dans les matériaux

Le volume unitaire d'eau liquide dans les matériaux à une teneur en humidité (concentration en phase aérienne) donnée dans les pores du matériau, ε_{liq} (m^3_{eau}/m^3_{mat}), a été déterminé en calculant d'abord le rayon critique de pore correspondant à cette humidité par la loi de Laplace (équation (43)) puis en sommant les volumes élémentaires de pore de rayon inférieur à ce rayon critique (voir Figure 36). En définitive, ε_{liq} est donc défini par la relation :

$$\varepsilon_{liq} = \rho_{mat} \int_0^{r_{crit}(C_{H2O})} V(r) dr \quad (46)$$

La Figure 38 montre que le contenu en eau des matériaux augmente bien sûr avec l'humidité relative, mais surtout qu'à un même niveau d'humidité relative, ε_{liq} peut varier d'un ordre de grandeur en fonction de la distribution porale des matériaux. Le mortier, dont le spectre de distribution en taille des pores est centré autour d'un rayon moyen beaucoup plus faible que celui du plâtre et du panneau de particules, présente ainsi des volumes unitaires d'eau près de dix fois plus importants que ceux des autres matériaux.

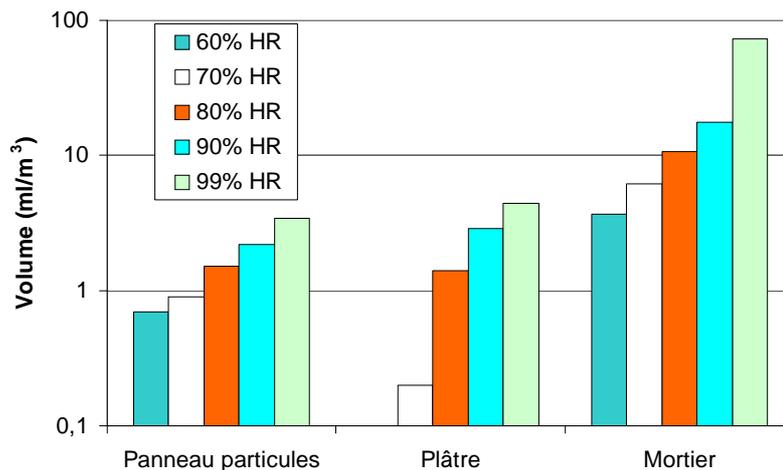


Figure 38 : Volume unitaire d'eau liquide dans les matériaux en fonction du niveau d'humidité relative dans les pores

4.4.2.2- Solubilité des polluants dans l'eau

Compte tenu de leur importance dans les processus de transport des polluants dans l'atmosphère, les phénomènes d'absorption / désorption dans l'eau ont été largement étudiés au cours des dernières décennies et la littérature regorge de valeurs de coefficients de Henry. La compilation qu'en a effectué Sander (1999) est à la fois riche et complète : pour plus de 900 espèces gazeuses différentes, elle fait à la fois apparaître les valeurs de K_H à 25°C (en mol.l⁻¹.atm⁻¹) et du terme $-\ln K_H/d(1/T)$ de l'équation de Van't Hoff qui caractérise leur dépendance à la température. En guise de synthèse, la Figure 39 présente la gamme de solubilité de ces espèces classées par famille chimique. Pour chaque famille, le point situé à l'intérieur du segment correspond à la médiane des valeurs de K_H mesurées pour les espèces appartenant à cette famille. Les extrémités du segment correspondent quant à elles aux coefficients K_H de l'espèce la plus soluble et la moins soluble dans l'eau à l'intérieur de cette même famille. La principale conclusion qui ressort du graphe est la grande variabilité de la solubilité des espèces suivant leur fonction chimique : en moyenne, la solubilité des alcools est par exemple de 5 ordres de grandeur supérieure à celle des hydrocarbures aliphatiques. Cette grande variabilité se trouve également retranscrite à l'intérieur d'une même famille chimique : la Figure 40, qui représente cette fois la valeur médiane et les valeurs extrêmes des valeurs de K_H mesurées pour les espèces appartenant à la famille des aldéhydes, indique par exemple que le formaldéhyde est 500 fois plus soluble dans l'eau que les autres composés de cette famille.

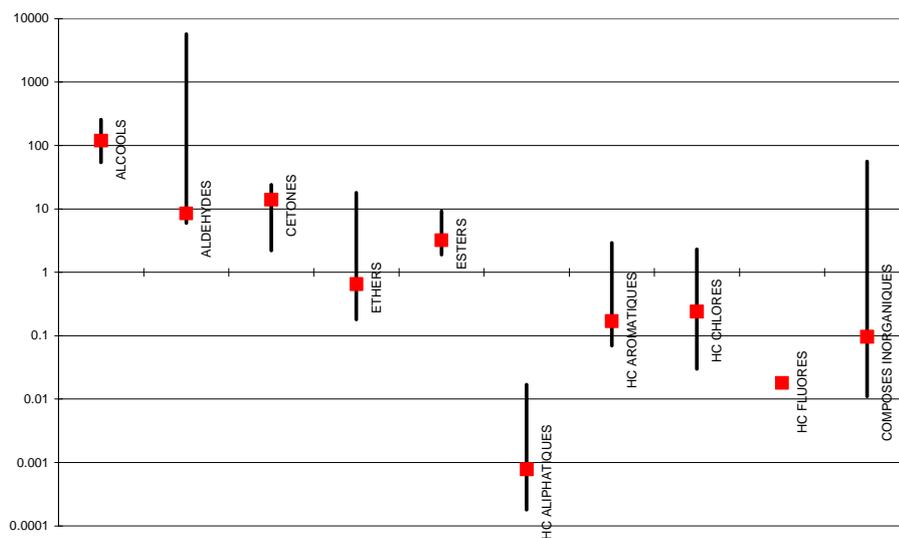


Figure 39 : Gamme de solubilité dans l'eau des espèces chimiques classées par famille, d'après la compilation de Sander (1999)

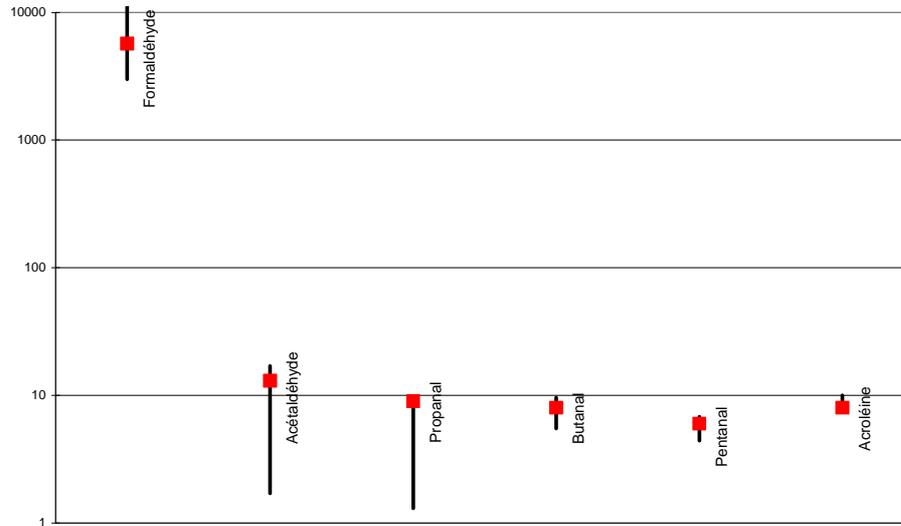


Figure 40 : Solubilité dans l'eau des aldéhydes, d'après la compilation de Sander (1999)

4.4.2.2.3- Répartition des quantités de polluants entre les différentes phases

D'après notre interprétation des phénomènes, en présence d'humidité dans l'air, les molécules polluantes se répartissent entre trois phases au sein d'un volume élémentaire de matériau poreux : la phase aérienne, la phase adsorbée et la phase aqueuse. Pour une concentration en polluant C (kg/kg_{air}) fixée, les masses unitaires de polluant accumulées dans chacune de ces phases (en kg par m³ de matériau) sont données par les relations suivantes :

$$M_{air} = \varepsilon \rho_{air} C \quad (47)$$

$$M_{ads} = \rho_{mat} f(C) \quad (48)$$

$$M_{abs} = \varepsilon_{liq} K_H C \quad (49)$$

En lien avec les résultats présentés dans les paragraphes précédents, ces dernières ont été calculées pour le formaldéhyde (composé le plus soluble dans l'eau) dans le plâtre et le mortier, c'est-à-dire dans les matériaux présentant respectivement les plus faibles et les plus fortes teneurs en eau liquide de notre panel. En l'absence de données sur les équilibres d'adsorption du formaldéhyde dans le mortier, nous avons supposé que l'isotherme était linéaire et de même coefficient de partition que dans le plâtre ($K_p = 5.5$ kg/kg_{air}, d'après Silberstein, 1989).

Dans le cas du plâtre, malgré la forte solubilité du formaldéhyde, les quantités d'eau liquide mises en jeu sont trop faibles pour que l'accumulation dans la phase aqueuse soit significative (Figure 41). En revanche, pour le mortier, en dépit du très fort pouvoir de sorption présumé du formaldéhyde, les quantités accumulées dans les phases aqueuses ne sont que d'un ordre de grandeur plus faible que les quantités adsorbées dans le domaine des humidités moyennes, et du même ordre de grandeur à humidité relative très élevée.

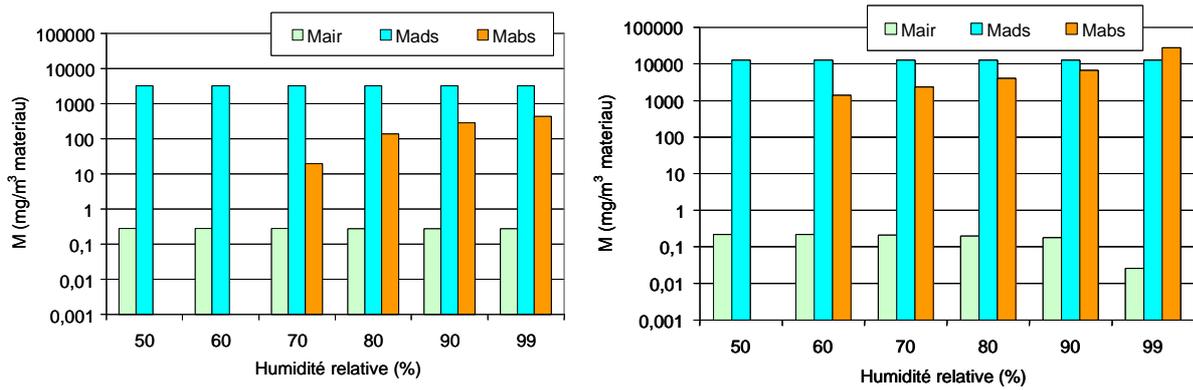


Figure 41 : Répartition du formaldéhyde entre les phases aériennes, adsorbées, et aqueuses à l'intérieur du plâtre (figure de gauche) et le mortier (figure de droite) en fonction de l'humidité relative

4.4.2.3- MODIFICATION DES CARACTERISTIQUES DE DIFFUSION

La Figure 42 présente l'évolution du coefficient de diffusion de l'acétone dans le mortier, le plâtre et le bois aggloméré en fonction de l'humidité relative de l'air (les valeurs ont calculées par la procédure décrite dans le paragraphe 4.4.1). Elle montre que l'influence de l'humidité n'est véritablement significative que dans le cas de matériaux présentant une fraction porale importante dans le domaine de taille inférieure à $0.1 \mu\text{m}$: le coefficient de diffusion effectif de l'acétone dans le mortier diminue ainsi de près de 30% entre 60 et 80% d'humidité.

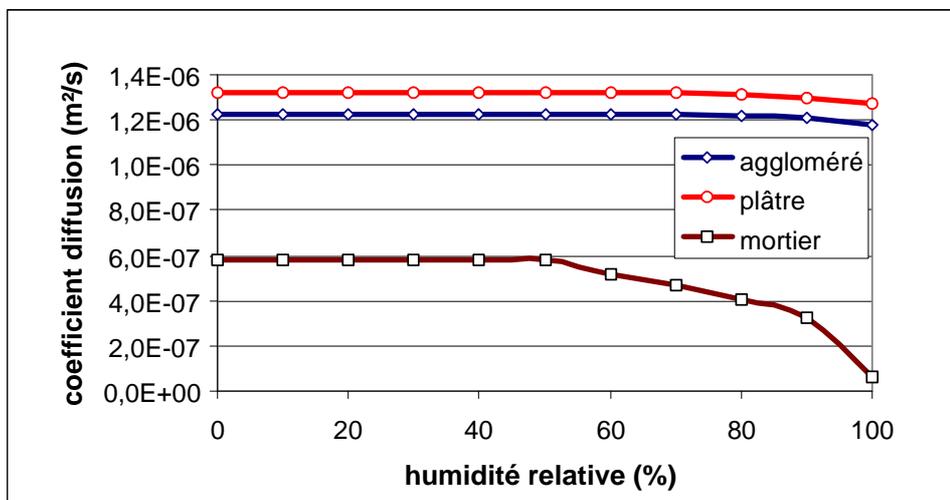


Figure 42 : Variation du coefficient de diffusion effectif de l'acétone dans différents matériaux en fonction de l'humidité

4.4.3- IMPLEMENTATION DES MODELES D'INTERACTION ET SIMULATIONS DYNAMIQUES

Bien qu'ayant été établie sur la base d'hypothèses parfois incertaines, la principale conclusion que nous avons tirée de l'analyse d'ordre de grandeur et qu'aucun des trois phénomènes d'interaction identifiés ne pouvait être considéré comme négligeable en toutes circonstances, et que chacun d'eux devait par conséquent être représenté dans les modèles. Au niveau

équationnel, la prise en compte de la présence d'espèces en mélange dans l'air (et dans les matériaux) implique en premier lieu que soient écrits les bilans de conservation dans l'ambiance et les équations élémentaires de transport dans les matériaux pour chacune des espèces. Aucune forme d'interaction entre ces espèces, humidité y comprise, n'ayant été identifiée au niveau des transports en couche limite ou dans les matériaux polymériques, le travail a essentiellement consisté à développer l'équation (9) pour que cette dernière puisse, en accord avec l'interprétation faite des phénomènes liés à la présence d'humidité, représenter les transports couplés de vapeur d'eau et de polluants dans les matériaux poreux. Pour des questions de concision et de simplicité d'écriture, le développement mathématique qui suit fait référence à un mélange binaire vapeur d'eau / polluant, situation qui correspond par ailleurs à la configuration traitée dans les études de cas présentées ci-après. Toutefois, hormis l'augmentation de la taille du système et les problèmes de capacité de traitement numérique qui peuvent en résulter, la prise en compte de davantage de polluants ne constitue fondamentalement pas une difficulté.

D'un point de vue formel, la représentation des interactions polluant/humidité ne modifie pas drastiquement la forme primaire des équations de transport écrites pour des composés isolés. Elle consiste essentiellement à faire apparaître une forme supplémentaire d'accumulation de la matière dans les pores, en l'occurrence la condensation (capillaire) / évaporation de la vapeur d'eau, et l'absorption / désorption dans les phases aqueuses qui en résulte. Concernant ce dernier point, la comparaison des temps caractéristiques de diffusion dans les pores et de transfert aux interfaces air/eau permet, à l'instar des phénomènes d'adsorption / désorption, de considérer que les phénomènes d'absorption/désorption sont instantanés et régis par la relation d'équilibre correspondant à la loi de Henry. Pour éviter toute confusion, il convient une nouvelle fois d'insister sur le fait qu'il s'agit bien là d'un équilibre local, à l'échelle du pore, et non d'un équilibre à l'échelle macroscopique, entre l'ambiance et les phases condensées dans les pores du matériau. En d'autres termes, cette hypothèse consiste à considérer qu'il y a équilibre d'absorption/désorption en tout point du matériau mais que cet équilibre est différent à différentes profondeurs puisque les concentrations en gaz dans l'air des pores ne sont pas homogènes (en régime dynamique l'existence de phénomènes de diffusion suppose l'existence de gradients de concentration dans le matériau). Partant de ce principe, et dans des conditions isothermes, les équations de bilan pour le polluant (indice p) et la vapeur d'eau (indice H_2O) s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{p,p} \nabla^2 C_p = \varepsilon \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\rho_{mat}}{\rho_{air}} \frac{\partial C_{s,p}}{\partial t} + \frac{\rho_{eau}}{\rho_{air}} \varepsilon_{liq} \frac{\partial C_{abs,p}}{\partial t} \\ D_{p,H_2O} \nabla^2 C_{H_2O} = \varepsilon \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} + \frac{\rho_{mat}}{\rho_{air}} \frac{\partial C_{s,H_2O}}{\partial t} + \frac{\rho_{mat}}{\rho_{air}} \frac{\partial C_{liq}}{\partial t} \end{array} \right. \quad (50)$$

où C_{liq} ($\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{mat}}$) désigne la teneur massique en eau liquide dans le matériau, définie comme ε_{liq} à partir de son spectre de distribution en taille des pores par la relation :

$$C_{liq} = \rho_{H_2O} \int_0^{r(C_{H_2O})} V(r) dr \quad (51)$$

Sous sa forme condensée, le système (50) ne fait pas explicitement apparaître les couplages entre les deux équations, qui sont cependant de trois ordres :

- Comme l'indique l'équation (46), la masse de polluant accumulée dans la phase aqueuse (dernier terme de la première équation) dépend de la teneur en eau ε_{liq} , cette dernière dépendant elle-même de la concentration locale en vapeur d'eau dans les pores C_{H_2O} .
- Les concentrations en phases adsorbées de la vapeur d'eau comme du polluant dépendent toutes deux des concentrations en phases aérienne de chacune des espèces. On a ainsi :

$$C_{s,p} = f_p(C_p, C_{H_2O}) \quad \text{soit} \quad \frac{\partial C_{s,p}}{\partial t} = \frac{\partial f_p}{\partial C_p} \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial f_p}{\partial C_{H_2O}} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} \quad (52)$$

et

$$C_{s,H_2O} = f_{H_2O}(C_p, C_{H_2O}) \quad \text{soit} \quad \frac{\partial C_{s,H_2O}}{\partial t} = \frac{\partial f_{H_2O}}{\partial C_p} \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial f_{H_2O}}{\partial C_{H_2O}} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} \quad (53)$$

où f_p et f_{H_2O} représentent les isothermes de co-adsorption du polluant et de la vapeur d'eau (isotherme d'adsorption monocouche et multicouche uniquement pour la vapeur d'eau).

En prenant l'équation étendue de Langmuir, équation (23), comme modèle d'isotherme de co-adsorption, on a donc :

$$\frac{\partial f_p}{\partial C_p} = - \frac{C_{s,p}^0 K_{L,p}}{(1 + K_{L,p} C_p + K_{L,H_2O} C_{H_2O})} - \frac{C_{s,p}^0 K_{L,p}^2 C_p}{(1 + K_{L,p} C_p + K_{L,H_2O} C_{H_2O})^2} \quad (54)$$

et

$$\frac{\partial f_p}{\partial C_{H_2O}} = - \frac{C_{s,p}^0 K_{L,p} K_{L,H_2O} C_p}{(1 + K_{L,p} C_p + K_{L,H_2O} C_{H_2O})^2}, \quad (55)$$

les expressions de $\partial f_{H_2O} / \partial C_{H_2O}$ et $\partial f_{H_2O} / \partial C_p$ étant obtenues par simple rotation des indices p et H_2O .

- Les coefficients de diffusion dans les pores du polluant comme de la vapeur d'eau, pris comme les coefficients de diffusion effectifs, dépendent tous deux de la quantité d'eau condensée dans les pores et donc de la concentration en vapeur d'eau dans la phase aérienne :

$$D_{p,p} = D_{e,p}(C_{H_2O}) \quad \text{et} \quad D_{p,H_2O} = D_{e,H_2O}(C_{H_2O}) \quad (56)$$

Les relations de dépendance à l'humidité de ces coefficients de diffusion ne peuvent toutefois être explicitées mathématiquement. En conséquence, comme cela a été évoqué ci-dessus, une procédure a été implémentée dans l'outil de simulation pour que les valeurs de $D_{e,p}$ et D_{e,H_2O} soient recalculées à chaque pas de temps par l'algorithme de Carniglia en se basant sur la valeur de C_{H_2O} au pas de temps précédent.

Outre les développements liés aux couplages, les équations (50) peuvent également être développées en écrivant que :

$$\frac{\partial C_{abs,p}}{\partial t} = \frac{\partial C_{abs,p}}{\partial C_p} \frac{\partial C_p}{\partial t}, \quad (57)$$

soit en utilisant la loi de Henry comme relation d'équilibre entre $C_{abs,p}$ et C_p :

$$\frac{\partial C_{abs,p}}{\partial t} = K_{H,p} \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (58)$$

De la même manière, en désignant par $h(C_{H_2O})$ la fonction intégrale correspondant au volume unitaire cumulé de pores remplis d'eau:

$$h(C_{H_2O}) = \int_0^{r(C_{H_2O})} V(r) dr, \quad (59)$$

le dernier terme de la deuxième équation (50) peut être explicité par :

$$\frac{\partial C_{liq}}{\partial t} = \rho_{H_2O} \frac{\partial h}{\partial t} = \rho_{H_2O} \frac{\partial h}{\partial C_{H_2O}} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t}, \quad (60)$$

expression dans laquelle $\partial h / \partial C_{H_2O}$ correspond donc à la pente au point $r(C_{H_2O})$ de la fonction décrivant le volume unitaire cumulé de pores dans le matériau.

Au final, en introduisant les équations (54), (55), (58) et (60) dans les équations (50), ces dernières peuvent être exprimées en fonction des seules concentrations en phase aérienne dans les pores, C_{H_2O} et C_p . La forme ainsi obtenue a constitué le modèle de transport d'humidité et de polluant dans les matériaux poreux qui, assemblé aux équations de bilan dans l'ambiance, aux équations de diffusion en couche limite, aux équations de diffusion dans les matériaux polymériques, et aux équations algébriques d'absorption/désorption a contribué à définir l'outil de simulation développé dans l'environnement MATLAB/Simulink. Les études de cas qui ont ensuite été réalisées avec cet outil pour étudier l'influence globale de l'humidité sur la dynamique de sorption (effet de puits) ou d'émission des matériaux ont été orientées dans deux directions :

- Les premières simulations, illustrées par la Figure 43, ont consisté à étudier la réponse d'une paroi mono-matériau ou composite à une sollicitation environnementale simple (source interne de polluant p présentant un profil d'émission dans l'ambiance de type échelon ou harmonique par exemple) dans des conditions d'humidité figée. L'objectif, clairement axé sur l'interprétation phénoménologique, était donc ici d'établir la liaison avec les résultats des premières études sur le rôle des matériaux dans la gestion de la qualité de l'air, en analysant l'impact de l'humidité sur les effets inertiels identifiés.

- La seconde série de simulations a pour sa part été dédiée à l'étude de configurations se voulant plus réalistes par la mise en jeu de variations de l'humidité ambiante et des sollicitations environnementales. Sur le principe d'une étude paramétrique considérant différents polluants (acétone, formaldéhyde, tétrachloroéthylène), différents matériaux de revêtement (peinture, enduit de mortier, bois aggloméré), différentes sources d'émission (matériaux ou photocopieur pour les polluants et activités de ménage pour l'humidité), et faisant varier la température comme le taux de renouvellement d'air, nous avons ainsi cherché à quantifier l'impact conjugué des sources de polluant et de l'humidité sur l'exposition des occupants, ou de manière corollaire, à définir les scénarii de ventilation intermittente à contrainte énergétique équivalente qui permettent de minimiser cette exposition. A titre d'exemple, la Figure 44 montre l'influence de l'humidité sur les profils de concentration ambiante en acétone dans le cas de l'émission par un photocopieur ; le bureau simulé est ici caractérisé par un revêtement des parois verticales en enduit de mortier.

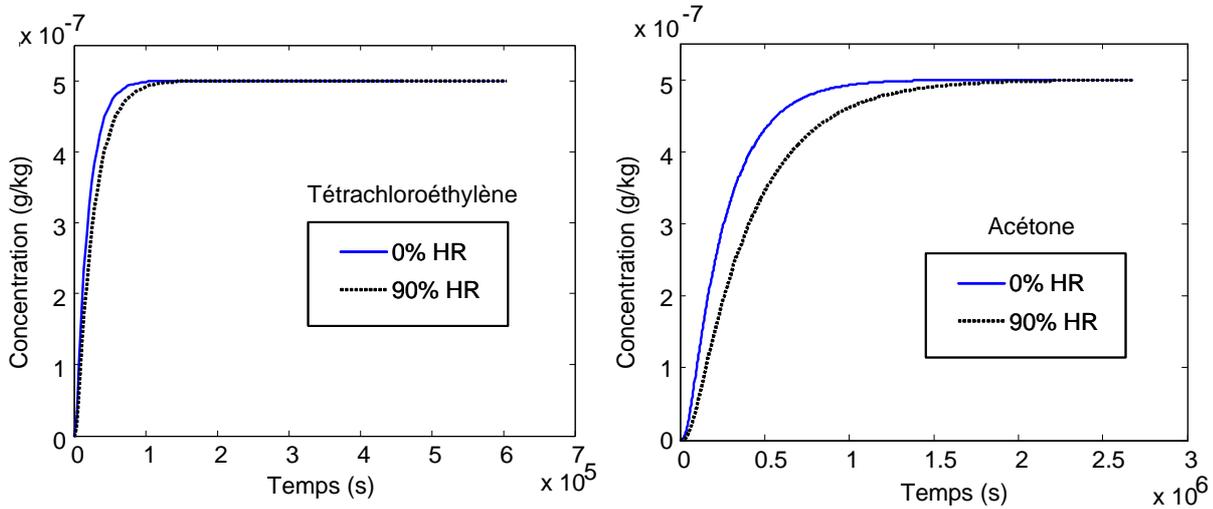


Figure 43 : Evolution de la concentration ambiante en tétrachloroéthylène et en acétone en réponse à une émission de type échelon et en présence de revêtements de paroi en enduit de mortier

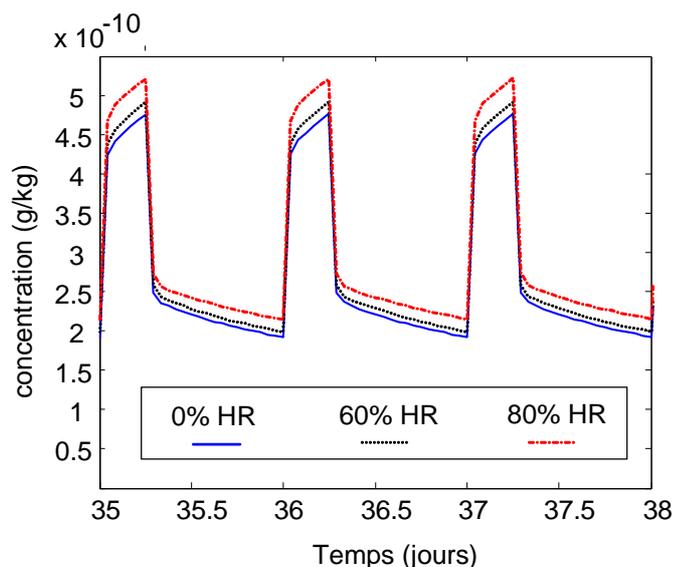


Figure 44 : Profil de concentration ambiante en acétone résultant de l'émission par un photocopieur tout au long de la période d'occupation du bureau – Parois revêtues d'enduit de mortier, taux de renouvellement d'air = 0.1 vol/h

D'une manière générale, il faut néanmoins reconnaître que la portée des résultats obtenus a été considérablement limitée par les aléas de différentes natures qui ne nous ont pas permis de réaliser le programme expérimental prévu en accompagnement des développements numériques. Suite aux conclusions de l'analyse d'ordre de grandeur, il avait en effet été décidé en accord avec le CSTB de procéder à la mesure des isothermes d'adsorption dans différents matériaux du formaldéhyde et d'autres composés identifiés par les autorités sanitaires comme étant particulièrement préoccupants dans le contexte de l'air intérieur (2-butoxyéthanol par exemple). L'utilisation dans les simulations de valeurs déterminées plus ou moins arbitrairement, ou entourées d'une très large incertitude, ne nous a ainsi pas permis d'apprécier quantitativement les effets possibles de l'humidité sur la qualité de l'air intérieur offerte aux usagers des bâtiments. L'apport de l'étude s'est en définitive situé au niveau de la compréhension des phénomènes et du potentiel de développements pratiques qu'elle suscite. Les résultats obtenus tendent en effet à démontrer qu'il ne peut exister de conclusion universelle quant aux effets de l'humidité sur les interactions entre COV et matériaux. La compétition pour l'adsorption induite par la présence de vapeur d'eau tend à diminuer (de manière non linéaire) la capacité d'accumulation des gaz par les matériaux, mais la présence d'eau liquide dans les pores les plus fins tend pour sa part à l'augmenter. Par ailleurs, la présence d'eau liquide dans les pores peut perturber de manière significative les caractéristiques de diffusion des espèces et ainsi modifier sensiblement la cinétique des phénomènes observés en conditions d'air sec. Ainsi, suivant les caractéristiques des gaz et des matériaux étudiés, un même niveau d'humidité peut contribuer à magnifier et accélérer un processus de transport comme à le marginaliser et le ralentir. Dans le même ordre d'idée, l'augmentation de l'humidité peut contribuer à faire basculer le transport de polluant d'un phénomène d'interaction dominant (compétition pour l'adsorption par exemple) à un autre (absorption en phase aqueuse), avec pour conséquence directe une non linéarité, et même éventuellement un changement de variation de la réponse de la paroi en fonction de l'humidité. En d'autres termes, et pour en revenir au constat qui a initié l'étude, nous trouvons en la combinaison non linéaire des trois phénomènes d'interaction humidité/polluant identifiés une explication rationnelle aux divergences de conclusion des expériences menées

en chambre environnementale sur les effets de l'humidité : la qualité des expériences n'est pas forcément à remettre en cause ; les différences de comportement observées peuvent tout simplement résulter du fait qu'elles ont été conduites avec des matériaux et des polluants différents, à des niveaux de température et d'humidité différents, et qu'une mesure de concentration ambiante ponctuelle ou intégrée sur une période de temps trop courte peut ne pas rendre compte des perturbations occasionnées par la modification des caractéristiques de diffusion des polluants.

4.5- MODELISATION DE L'ATMOSPHERE D'UN SOUS-MARIN

Si nos travaux sur le transfert des polluants dans les ambiances habitées ont essentiellement concerné les problèmes de qualité de l'air dans les bâtiments résidentiels ou tertiaires, l'angle fondamental sous lequel nous avons abordé la question de la modélisation leur confère un domaine d'application plus large, incluant notamment tous les environnements intérieurs fixes ou mobiles (locaux industriels, habitacle automobile, voiture ferroviaire....). Ainsi, le Centre Technique des Constructions Navales (CTSN) de la Direction Générale de l'Armement (DGA) nous a sollicité pour développer un modèle de prédiction de la qualité de l'air intérieur dans les sous-marins lanceurs d'engins de nouvelle génération (SNLE-NG). Cette étude a constitué le sujet de la thèse de doctorat de Sylvain Courtey (2007) dont j'ai assuré le co-encadrement à 50% du temps avec le Professeur Francis Allard.

Outre l'originalité que suscitent nécessairement les conditions opératoires et environnementales propres au sous-marin (forte densité d'occupation, régénération de l'air ambiant avec production d'oxygène par hydrolyse de l'eau, sources de pollution spécifiques, aucune infiltration d'air par les parois !), cette étude a été l'occasion pour nous de proposer une contribution originale à une autre thématique aux enjeux très importants: la compréhension de toutes les implications des phénomènes de réactivité homogène et de surface dans les environnements intérieurs.

D'énormes progrès ont été accomplis dans ce domaine au cours des vingt dernières années, suite aux études menées il faut bien le reconnaître d'abord aux Etats-Unis, puis plus récemment en Europe. Evidemment, ces recherches ont été grandement influencées par les découvertes et les connaissances développées en parallèle dans le domaine de la chimie atmosphérique. Sans aucune intention de dénigrer quelque étude que ce soit, il convient d'ailleurs de relever que les avancées significatives sur le rôle de la réactivité chimique dans les environnements intérieurs ont suivi celles réalisées dans le contexte de l'environnement extérieur ... avec dix ans de retard ! Ainsi, si l'on devait résumer en quelques lignes l'histoire de cette thématique, on noterait qu'en lien avec la forte pollution photochimique de certaines grandes villes et les problèmes qu'elle peut occasionner pour l'industrie et les matériels de pointe (micro-électronique par exemple), les premières études ont concerné l'étude des mécanismes de production/décomposition de l'ozone dans les ambiances intérieures. A l'issue de cela, les recherches ont d'abord été orientées vers la compréhension des mécanismes initiateurs des réactions d'oxydation des COV, puis vers la caractérisation de leurs produits de dégradation. Ces études ont principalement été instiguées par Weschler dont l'apport à cette thématique est absolument incontestable (Weschler et Shields, 1997 et 1999 ; Weschler, 2000 et 2004). A ce jour, leur point d'orgue demeure sans aucun doute la mise en évidence de la production dans l'air de nanoparticules acides à partir des réactions d'oxydation du *d*-limonène, mono-terpène émis dans les bâtiments par les matériaux (bois) ou par différents produits de consommation courante tels que les produits de nettoyage ou les déodorants d'ambiance. La caractérisation de tous les rouages de ces mécanismes, de l'initiation par

l'ozone ou d'autres oxydants à la condensation / nucléation des produits semi-volatils formés puis à l'accroissement en taille des aérosols, a en effet donné lieu à une myriade d'études à finalité physique (étude de la dégradation des mono-terpènes dans diverses conditions environnementales), sanitaire (exposition et risque sanitaire induit par la présence des aérosols) ou physiologique (ressenti olfactif des produits de dégradation).

Une fois encore, ces études ont très majoritairement été abordées sous l'angle expérimental, les quelques contributions numériques se limitant à l'analyse de situations en régime stationnaire (Nazaroff et Cass, 1986; Sarwar et al, 2002). Pourtant, à l'image de ce qu'elle représente dorénavant dans le domaine de la chimie atmosphérique, la modélisation dynamique de la cinétique chimique couplée aux autres formes de transports des polluants dans les environnements intérieurs constitue indéniablement un moyen efficace pour intégrer, appliquer et poursuivre le développement des connaissances sur ce sujet.

Il existe des modèles parfaitement établis pour représenter la contribution des réactions homogènes aux variations de concentrations en polluants dans l'ambiance ; quelle que soit la nature de ces réactions (thermique ou photolytique), les taux de production cinétique qui y sont associés sont définis par le produit du coefficient de cinétique, des concentrations en réactifs et des quantités stœchiométriques (équation (3)). D'un point de vue purement technique, la modélisation dynamique des effets de la cinétique chimique ne présente donc pas de difficulté majeure. Dans l'objectif de disposer à terme d'outils suffisamment généraux pour pouvoir traiter par la simulation de problèmes divers et variés, nous avons en revanche identifié deux points sur lesquels un travail conséquent devait être accompli, à savoir :

- le développement de procédures qui permettent d'intégrer les variations temporelles des coefficients de cinétique des réactions
- et la définition de mécanismes chimiques propres aux environnements intérieurs

Le premier point a été abordé dans le cadre de ma thèse de doctorat. A partir d'un mécanisme chimique simple, j'avais notamment étudié dans quelles proportions les variations journalières de luminosité pouvaient modifier l'équilibre chimique interne, c'est-à-dire les concentrations en oxydants et radicaux libres précurseurs des réactions de dégradation des polluants. On l'aura compris, le second point a pour sa part été développé dans le cadre de la thèse de Sylvain Courtey (2007) qui, en s'appuyant sur les connaissances, modèles et théories développées dans le domaine de la chimie troposphérique, et en y intégrant les spécificités environnementales présentées par les atmosphères confinées (domaine de température réduit, coupure du rayonnement solaire de courte longueur d'onde, ratio volume / surface de contact avec les matériaux beaucoup plus élevé qu'à l'extérieur, ...), a dans un premier temps développé un outil de simulation multizone nodal incluant une représentation de la contribution de la cinétique chimique au transport des polluants. Conçu dans l'environnement MATLAB, cet outil a ensuite été utilisé pour simuler des configurations d'ambiance de complexité croissante, l'objectif étant à chaque étape d'isoler la contribution des cycles chimiques ou des mécanismes physico-chimiques qui, outre les transports advectifs, déterminent les concentrations en polluants dans les environnements intérieurs.

La première étape a ainsi été centrée sur les seuls phénomènes de réactivité homogène (Courtey et al, 2006). Elle a consisté à comparer les concentrations d'équilibre (en régime stationnaire) prédites par le modèle pour une configuration de bâtiment monozone caractérisée par:

- un taux de renouvellement permanent de 0.5 vol/h,
- des concentrations en polluants dans l'air extérieur constantes et égales aux valeurs moyennes mesurées boulevard de la liberté à Lille,
- des taux d'émission en COV correspondant aux valeurs proposées par Sarwar et al (2002),
- une température intérieure de 25°C,
- un rayonnement lumineux de 500 lux et de spectre équivalent à celui de tubes fluorescents,

Les simulations ont par ailleurs été répétées pour trois mécanismes chimiques atmosphériques comptant parmi les plus récents:

- RADM (1997), qui considère 77 espèces chimiques et 237 réactions,
- SAPRC (1999) mécanisme condensé, qui met en jeu 81 espèces impliquées dans 215 réactions,
- CACM (2002), qui considère 191 espèces et 361 réactions.

Les résultats obtenus ont permis de montrer que si le choix du mécanisme chimique a très peu d'influence sur les concentrations prédites en ozone, monoxyde et dioxyde d'azote (Figure 45), il conduit en revanche à des différences de concentrations significatives pour les acides azotés, les acides organiques et un certain nombre d'autres espèces intermédiaires comme les radicaux hydroxyles (OH) ou hydroperoxydes (HO₂) qui jouent un rôle clé dans les cycles de décomposition des espèces primaires (Figure 46). En se basant sur les résultats de simulations complémentaires ciblées, nous avons pu montrer que ces différences résultaient pour part de différences quant aux réactions prises en compte dans les trois mécanismes chimiques, mais également de coefficients de cinétique différents pour de mêmes réactions. SAPRC-99 apparaissant comme le mécanisme le plus complet et le plus précis à ce niveau, il a été retenu comme mécanisme de référence pour la suite de l'étude.

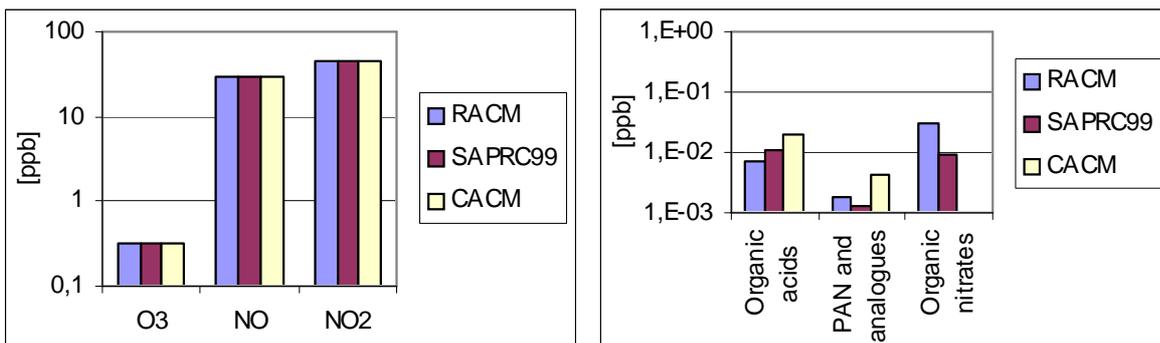


Figure 45 : Concentrations d'équilibre en ozone, oxydes d'azote, acides organiques, peroxy-acétyl-nitrates (PAN) et nitrates organiques prédites à partir des mécanismes chimiques RADM, SAPRC-99 et CACM

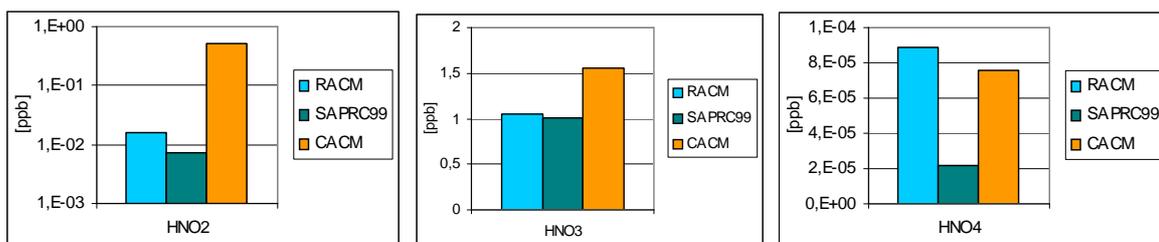


Figure 46 : Concentrations d'équilibre en acide azotés prédites à partir des mécanismes chimiques RACM, SAPRC-99 et CACM

La seconde étape du processus d'étude a ensuite consisté à étudier les effets de la prise en compte des phénomènes de réactivité de surface qui affectent les composés (inorganiques) impliqués dans le cycle photochimique initiateur des transformations homogènes (O_3 , NO_x , HNO_x , N_2O_5 , OH , HO_2 , H_2O_2). Pour cela, les données provenant de deux sources distinctes ont été ajoutées aux réactions définissant le mécanisme SAPRC-99 (Courtney et al, 2008):

- Les vitesses de dépôt proposées par Nazaroff et Cass (1986) pour O_3 ($V_d = 0.036 \text{ cm.s}^{-1}$), HNO_2 , HNO_4 , HO_2 , H_2O_2 , NO_3 , OH et N_2O_5 ($V_d = 0.07 \text{ cm.s}^{-1}$ pour chacune de ces espèces) ont été interprétées comme des réactions de dissociation unimoléculaires à la surface des matériaux ; elles ont été affublées d'un coefficient de cinétique calculé sur la base des valeurs de V_d données ci-dessus.
- Le mécanisme chimique homogène a également été complété par l'ajout des réactions correspondant au processus d'hydrolyse hétérogène du dioxyde d'azote tel que décrit par Ramazan et al (2004). Compte tenu des conditions particulières à partir desquelles ce mécanisme a été déterminé (réacteur chimique mettant en jeu des vitesses d'air très importantes), les coefficients de cinétique de quelques réactions ont été ajustés pour garantir leur cohérence avec les données de Nazaroff et Cass (1986).

En répétant les simulations effectuées au cours de la première phase avec le mécanisme ainsi obtenu, nous avons pu mettre en évidence qu'en dépit des nombreuses inconnues et de la forte incertitude qui entoure les réactions de surface, ces dernières jouent probablement un rôle crucial dans l'équilibre chimique ambiant. Le mécanisme chimique complet (incluant toutes les réactions homogènes et hétérogènes) a donc été conservé pour effectuer les premières simulations du SNLE-NG discrétisé en plus de 100 zones. Pour mettre en avant les potentialités de l'outil, et justifier une nouvelle fois l'intérêt de modéliser finement les processus de réactivité homogène et de surface, ces simulations ont été ciblées sur la dispersion de l'isoprène émis par l'équipage et la production de formaldéhyde qui fait suite à son oxydation par l'ozone. En dehors des conclusions spécifiques à l'application visée, le point le plus intéressant de l'étude a sans aucun doute été la mise en évidence de l'apparition furtive de pics de formaldéhyde dans des locaux contigus au local d'émission de l'isoprène, ce qui s'explique par les différences de cinétique entre réactivité chimique et transports par les flux d'air (Figure 47).

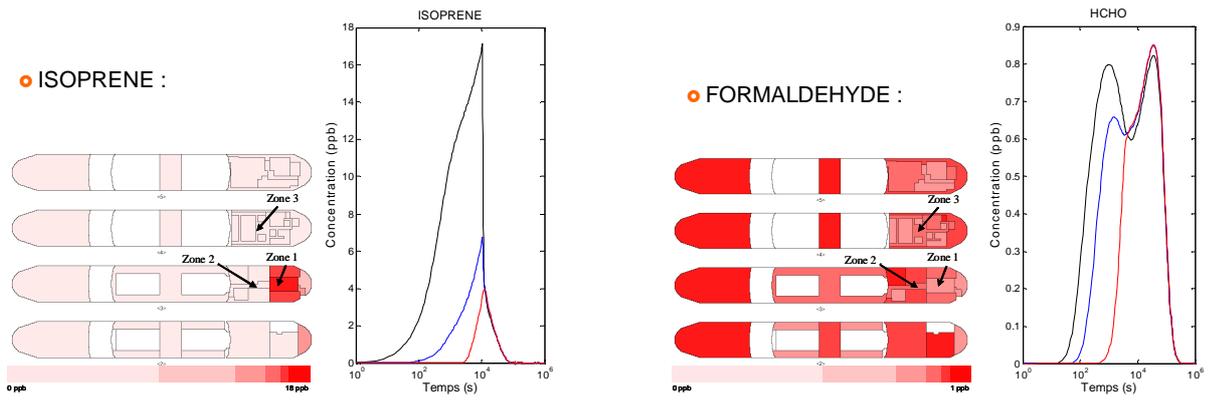


Figure 47 : Concentrations en isoprène et formaldéhyde faisant suite à l'émission d'isoprène dans la zone 1 (les cartographies correspondent au temps où apparaît le second pic de formaldéhyde)

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES SYSTEMES D'EPURATION DE L'AIR INTERIEUR

1- MODELISATION DYNAMIQUE DES FILTRES PAR ADSORPTION

Dans le cadre des projets présentés dans le 1^{er} chapitre, les phénomènes d'interaction gaz/matériaux ont été abordés et caractérisés dans le contexte d'échanges de polluants subis, ou tout au moins incontrôlés, entre l'ambiance et les matériaux qui la délimite (parois, mobilier). Il est toutefois un autre domaine du bâtiment dans lequel ces interactions gaz/matériaux, et d'une manière plus large les phénomènes de réactivité homogène et hétérogène, trouvent des applications et de très larges perspectives d'avenir. Il s'agit de l'épuration de l'air qui, dans le contexte énergétique, environnemental et sanitaire décrit en introduction à ce document, apparaît comme un substitut intéressant à la simple ventilation pour pouvoir répondre à des objectifs de qualité de l'air clairement définis sans interférer avec les exigences de maîtrise énergétique.

Parmi l'ensemble des techniques disponibles pour traiter la pollution gazeuse, il convient de distinguer les systèmes destructifs fonctionnant par oxydation des espèces polluantes (photocatalyse, plasmas froids) de ceux basés sur la simple captation des molécules dans un média adsorbant spécialement prévu à cet effet (voir 2^{ième} partie de ce chapitre). Dans le bâtiment, les promesses de développement des systèmes oxydants restent à ce jour suspendues à la mise sur le marché de technologies permettant d'obtenir une minéralisation complète des COV en toutes circonstances. L'épuration par adsorption offre en revanche des possibilités intéressantes qui n'ont à ce jour pas été optimisées, exploitées, voire même simplement explorées. La raison tient principalement au fait que les applications dans le domaine du bâtiment n'ont pour l'heure été envisagées que comme une simple transposition des systèmes et des méthodes utilisés depuis des années dans l'industrie pour le traitement des effluents thermiques ou la séparation des gaz. Aucun cas n'est fait des spécificités de l'environnement dans lequel sont amenés à opérer ces systèmes (mélanges de polluants en faible concentration et de composition variable dans le temps, température et humidité fluctuantes, ...), spécificités qui remettent pourtant en cause le principe de fonctionnement comme les règles de dimensionnement ou de maintenance afférentes à ces systèmes.

Fondamentalement, les mécanismes mis en jeu dans le processus de filtration par un lit de granules ou un média tissé d'adsorbant ne sont pas différents de ceux mis en jeu dans les processus de transfert de polluant entre l'ambiance et les matériaux : pour être captées, les molécules polluantes contenues dans l'air doivent d'abord traverser la couche limite qui s'instaure à la surface du filtre, puis pénétrer plus ou moins profondément le réseau poreux de l'adsorbant pour y être adsorbées. Les différences entre les deux processus résident essentiellement dans l'ampleur des phénomènes que permet le choix d'un matériau adsorbant spécifique, le contrôle du flux d'air véhiculé vers ce matériau, la maximisation de la surface de contact entre l'air et le matériau, et dans certains cas la maîtrise des conditions de température et d'humidité dans lesquelles s'effectuent les transferts (filtre installé dans une centrale de traitement d'air). Moyennant une écriture des équations de bilan qui soit en accord avec la géométrie du filtre, rien ne justifie donc que l'approche de modélisation élémentaire présentée dans le chapitre I ne puisse correctement reproduire le comportement dynamique d'un filtre adsorbant opérant soit en tant qu'unité de gainé dans le système de ventilation/conditionnement d'air du bâtiment, soit par recyclage de l'air intérieur (épurateur d'air de type unité mobile, console murale ou plafonnier). Telle a été la réflexion fondatrice

de la thèse de Razvan Stefan Popescu (2008), qui a fait l'objet d'une co-tutelle entre l'Université de La Rochelle et l'Université Technique de la Construction de Bucarest, et dont la soutenance a eu lieu à Bucarest au mois de Juin 2008. L'objectif des travaux était triple : 1) développer des modèles capables de reproduire finement le comportement dynamique d'un filtre dans des conditions représentatives de celles rencontrées dans les bâtiments, 2) identifier à partir de ces modèles les paramètres de l'efficacité du filtre (débit d'air, température, concentration ...) et 3) démontrer à partir de simulations réalistes l'intérêt de modèles couplés filtre/ventilation/bâtiment pour évaluer l'impact sur la qualité de l'air de systèmes existants ou dimensionner des systèmes adaptés au contexte environnemental des bâtiments. Pour les atteindre, les recherches ont été menées suivant une démarche (non aboutie à ce jour) alternant phases de développement numérique et phases de validation. L'accomplissement de cette démarche a une nouvelle fois été rendu possible par des convergences d'intérêt avec le CTSN de Toulon. Elles ont donné lieu à de fructueuses collaborations matérialisées par deux conventions de recherche successives pour le laboratoire. La mise à disposition par le CTSN de données expérimentales relatives au charbon actif utilisé dans les sous-marins (CECA NC 35) nous a en effet permis d'acquérir des valeurs représentatives pour les paramètres des modèles élémentaires, puis de tester le comportement des modèles complets qui ont été développés.

1.1- BASES EQUATIONELLES ET LOGICIELLES

1.1.1- BILANS MASSIQUES INTER ET INTRA GRANULAIRES

La représentation des transferts de polluant dans un filtre par adsorption repose sur l'écriture des bilans de conservation massique des espèces à l'intérieur du matériau adsorbant et dans l'air qui l'entoure. Pour des conditions sèches et isothermes, un polluant isolé et un filtre de type lit d'adsorbant, ces équations de bilan font appel aux modèles élémentaires de diffusion et d'adsorption/désorption décrits dans le premier chapitre auxquels s'ajoute la représentation des transports advectifs par le flux d'air qui traverse le filtre. Le bilan de masse à l'intérieur d'un volume élémentaire de pores s'écrit ainsi:

$$\rho_{air} D_e \left(\frac{d^2 C_p}{dr^2} + \frac{n}{r} \frac{dC_p}{dr} \right) + \rho_s D_s \left(\frac{d^2 C_s}{dr^2} + \frac{n}{r} \frac{dC_s}{dr} \right) = \rho_s \frac{dC_s}{dt} + \rho_{air} \varepsilon \frac{dC_p}{dt}, \quad (61)$$

où ρ_{air} (kg/m^3) désigne la masse volumique de l'air, ρ_s (kg/m^3) la masse volumique de l'adsorbant, ε la porosité de l'adsorbant et r (m) la distance radiale. C_p (kg/kg_{air}) et C_s (kg/kg_{mat}) représentent respectivement la concentration de l'espèce considérée dans l'air des pores et dans la phase adsorbée. Enfin, le paramètre n vaut 2 dans le cas de grains sphériques, 1 dans le cas de grains cylindriques et 0 dans le cas de plaquettes. Comme pour les matériaux poreux du bâtiment, cette équation (61) peut par suite être exprimée en fonction de la seule variable C_p en introduisant dans sa formulation l'isotherme d'adsorption, $C_s = f(C_p)$. On obtient alors la forme suivante :

$$\rho_{air} D_e \left(\frac{d^2 C_p}{dr^2} + \frac{n}{r} \frac{dC_p}{dr} \right) + \rho_s D_s f' \left(\frac{d^2 C_p}{dr^2} + \frac{n}{r} \frac{dC_p}{dr} \right) = (\rho_s f' + \rho_{air} \varepsilon) \frac{dC_p}{dt} \quad (62)$$

où $f' = df/dC_p$ correspond à la dérivée première de la fonction isotherme par rapport à C_p .

En négligeant la dispersion radiale et en supposant que la concentration est uniforme dans cette direction, le bilan de conservation de matière dans l'air qui entoure les grains s'exprime quant à lui à travers l'équation :

$$\frac{dC}{dt} = D_x \frac{d^2C}{dx^2} - \frac{d(uC)}{dx} - \frac{1-\alpha}{\alpha} h_m a (C - C^*) \quad (63)$$

dans laquelle le premier terme du membre de droite, où D_x (m²/s) est le coefficient de dispersion axiale et x (m) la dimension axiale, représente les transports par dispersion turbulente axiale. Il est fréquemment omis, soit parce que la contribution de la dispersion axiale est négligeable devant les autres modes de transport, soit parce qu'elle est incluse dans la valeur du coefficient d'échange convectif à la surface du milieu adsorbant (h_m en m/s). Le second terme du membre de droite représente pour sa part les transports par advection ; u (m.s⁻¹) est la vitesse de passage de l'air dans le filtre. Enfin le dernier terme de l'équation (63) représente les transports par diffusion à travers la couche limite qui sépare l'air interstitiel des grains d'adsorbant ; a (m²/m³) est la surface extérieure des grains par unité de volume de garnissage du filtre, α la fraction volumique d'air inter-granulaire et C^* la concentration au niveau de la surface des grains. Pour des grains sphériques de rayon R , la condition $C^* = C_p$ pour $r = R$ établit donc la continuité entre les équations (62) et (63) qui sont par ailleurs couplées par le phénomène de diffusion en couche limite. On a :

$$D_e \left(\frac{dC_p}{dr} \right)_{r=R} = h_m (C - C^*) \quad (64)$$

1.1.2- DISCRETISATION DES EQUATIONS

Pour représenter le plus finement possible la dynamique des transferts dans le filtre, les équations (62) et (63) ont été discrétisées spatialement sur la longueur du filtre et à l'échelle d'un grain de charbon actif.

1.1.2.1- DISCRETISATION AXIALE

En régime transitoire, le comportement du filtre se caractérise par un gradient de concentration dans le sens de l'écoulement d'air. Pour être à même de le représenter de la manière la plus précise qui soit, le filtre a numériquement été représenté comme un ensemble de n cellules élémentaires connectées en série (Figure 48). Chaque cellule contient une masse d'air inter-granulaire M_a (kg) et une masse de charbon actif M_s (kg) égale à $M_{s,tot}/n$, $M_{s,tot}$ désignant la masse totale de charbon actif contenue dans le filtre. A l'intérieur d'une même cellule i , les concentrations dans l'espace inter-granulaire, C_i , comme dans les pores des grains, C_{pi} , sont considérées comme étant homogènes (mais C_i et C_{pi} sont différentes du fait du gradient de concentration qui résulte des phénomènes de diffusion, comme cela est expliqué dans le paragraphe suivant). Physiquement comme numériquement, le couplage entre deux cellules adjacentes s'opère par les transports advectifs, c'est-à-dire par les quantités de polluant véhiculées par le débit d'air w_a (kg/s) qui traverse le filtre, et éventuellement par les débits d'air recirculés entre cellules. Ces recirculations qui résultent des turbulences de grande échelle générées par la non uniformité de l'écoulement autour des grains de charbon actif sont caractérisées par un taux de recirculation entre les cellules ε_r ($0 < \varepsilon_r < \infty$). Le problème qui se pose alors est d'une part qu'il n'existe pas de méthode objective et rationnelle pour évaluer le brassage dans un filtre en fonction de ses

caractéristiques et du débit d'air, et d'autre part que la valeur de ε_r dépend en fait du nombre de cellules définies : pour obtenir le même effet de brassage global dans le filtre, ε_r doit être d'autant plus grand que le nombre de cellules utilisées est grand. Pratiquement, ε_r doit donc être vu comme un paramètre d'ajustement des données expérimentales censé prendre en compte les irrégularités de l'écoulement et les effets de recirculation du débit vers les zones amont du filtre. L'augmentation de sa valeur tend à uniformiser les concentrations prédites dans chacune des cellules et donc à réduire le gradient de concentration dans le sens de l'écoulement.

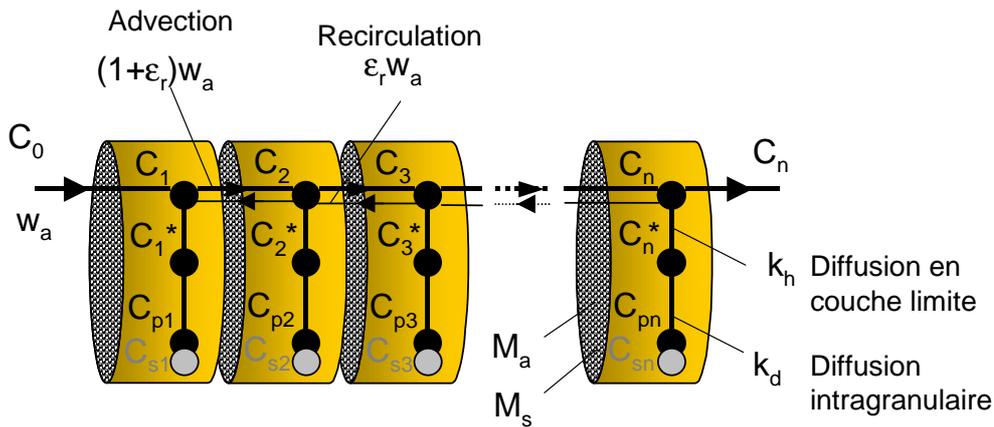


Figure 48 : Illustration du principe de découpage du filtre en cellules élémentaires

1.1.2.2- DISCRETISATION A L'ECHELLE DU GRAIN DE CHARBON ACTIF

La résolution de l'équation (62) implique en théorie que soient calculées les concentrations C_p à différentes profondeurs r à l'intérieur du grain d'adsorbant. Pour des raisons de facilité numérique, nous avons pour notre part utilisé un modèle simplifié basé sur l'hypothèse de force motrice linéaire ou linéarisée (« Linear Driving Force », LDF) pour représenter la cinétique d'adsorption dans les grains d'adsorbant (diffusion + adsorption/désorption). Cette hypothèse établit que le flux de matière véhiculé à l'intérieur des grains sphériques, J (kg/s), est proportionnel à la différence entre la concentration en phase adsorbée correspondant à la concentration dans l'air au niveau de la surface des grains, C_s^* , et la concentration en phase adsorbée moyenne dans le grain, $C_{s,moy}$:

$$J = \frac{15M_s D_e}{R^2} (C_s^* - C_{s,moy}), \quad (65)$$

Notons que l'utilisation dans cette expression de D_e comme coefficient de diffusion suppose implicitement que la diffusion de surface est négligeable par rapport à la diffusion en phase aérienne. Si tel n'est pas le cas, il est toutefois facile de substituer D_e par un coefficient de diffusion dans les pores intégrant les effets de la diffusion aérienne et de la diffusion de surface.

En introduisant l'isotherme d'adsorption f dans l'équation (65), cette dernière peut ensuite être en termes de concentrations en phase gazeuse :

$$J = \frac{15M_s D_e}{R^2} [f(C_s^*) - f(C_{p,moy})], \quad (66)$$

$C_{p,moy}$ (kg/kg_{air}) désignant la concentration moyenne dans l'air des pores. Or, comme le souligne Axley (1994), toute fonction isotherme peut être approximée par un développement en série de Taylor du premier ordre au voisinage de la concentration C , soit :

$$f(C) = K_T C + C_0 \quad (67)$$

où K_T (kg_{air}/kg_{mat}) correspond à la pente de l'isotherme au point d'abscisse C , et C_0 (kg/kg_{mat}) à l'ordonnée du point où la tangente coupe l'axe. En partant du principe que C^* et $C_{p,moy}$ restent du même ordre de grandeur quel que soit l'état du système, il est possible de considérer que les valeurs de K_T et C_0 correspondant à chacune de ces concentrations sont identiques. L'équation (66) prend alors la forme :

$$J = \frac{15M_s D_e K_T}{R^2} (C^* - C_{p,moy}) \quad (68)$$

L'avantage que confère l'hypothèse de force motrice linéaire est donc de ne pas nécessiter la représentation du gradient de concentration radiale à l'intérieur des grains d'adsorbant : les flux diffusés entre la surface et les profondeurs de ces grains sont déterminés sur la base du calcul de la seule concentration moyenne dans la phase aérienne des pores. Ainsi, en utilisant l'équation (68), les équations (62) et (63) peuvent être discrétisées à l'échelle d'un grain en établissant les bilans de conservation massique en trois nœuds discrets C , C^* , et C_p (ou $C_{p,moy}$) représentant respectivement l'espace inter-granulaire, le voisinage immédiat de la surface des granules de charbon actif et les pores du charbon actif (Figure 49). Toutefois, en considérant que les volumes de contrôle correspondant à la périphérie des grains et aux pores sont suffisamment faibles pour que l'accumulation de gaz y soit négligée (aucune capacité massique), il est possible d'éliminer C^* et donc de décrire le transport de polluant dans une cellule à travers un système de deux équations et deux inconnues (C et C_s) :

$$\begin{cases} M_a \frac{dC_1}{dt} = w_a C_0 - w_a (1 + \varepsilon_r) C_1 + w_a \varepsilon_r C_2 - \frac{K_d K_h}{K_d + K_h} [C_1 - f^{-1}(C_{s1})] \\ M_a \frac{dC_i}{dt} = w_a (1 + \varepsilon_r) C_{i-1} - w_a (1 + 2\varepsilon_r) C_i + w_a \varepsilon_r C_{i+1} - \frac{K_d K_h}{K_d + K_h} [C_i - f^{-1}(C_{si})] \\ M_a \frac{dC_n}{dt} = w_a (1 + \varepsilon_r) C_{n-1} - w_a (1 + \varepsilon_r) C_n - \frac{K_d K_h}{K_d + K_h} [C_n - f^{-1}(C_{sn})] \end{cases} \quad (69)$$

$$M_s \frac{dC_{si}}{dt} = \frac{K_d K_h}{K_d + K_h} [C_i - f^{-1}(C_{si})] \quad (70)$$

ou A_s (m²) est la surface périphérique totale des grains (aire de l'interface entre les grains et l'air contenu dans l'espace inter-granulaire), C_0 la concentration dans l'air à traiter et K_h et K_d (kg_{air}/s) caractérisent respectivement les transports par diffusion en couche limite et à l'intérieur des pores. On a :

$$K_h = \rho_{air} A_s h_m \quad (71)$$

et

$$K_d = \frac{15M_s D_e K_T}{R^2} \quad (\text{hypothèse de LDF}) \quad (72)$$

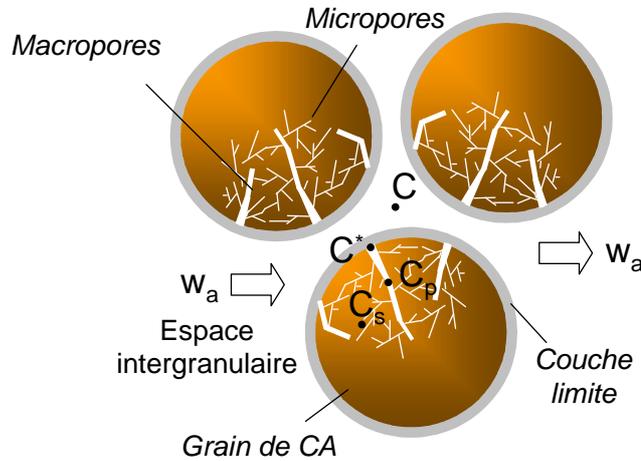


Figure 49 : Modélisation des transports de gaz à l'intérieur d'une cellule élémentaire

1.2- VALIDATION DES MODELES

Les équations (69) et (70) ont constitué la base des modèles développés pour traiter les diverses applications qui sont présentées par la suite. Ces développements ont notamment consisté à considérer différents modèles d'isotherme d'adsorption, le choix de ces derniers définissant à la fois les expressions de l'isotherme d'adsorption inverse (f^{-1}) et de la pente de l'isotherme d'adsorption (terme K_T de l'équation (72)). Dans le cadre de la première convention de recherche avec le CTSN, qui prévoyait la simulation des courbes de percée de six polluants isolés ou en mélange dans l'air sec (éthanol, $C_0 = 20 \text{ mg/m}^3$; acétaldéhyde, 1 mg/m^3 ; acétone, 1 mg/m^3 ; cyclohexane, 1 mg/m^3 ; toluène, 1 mg/m^3 et Fréon R134a, 4 mg/m^3), deux types de modèles ont ainsi été définis : le premier, dédié à l'étude des situations mettant en jeu des polluants isolés dans l'air, a consisté à introduire un modèle d'isotherme d'adsorption linéaire dans les équations (69) et (70). Le second, dédié aux applications mettant en jeu un mélange de polluants à pour sa part été obtenu en écrivant les équations de transport pour chacune des espèces, et en les couplant par l'implémentation de l'équation étendue de Langmuir comme modèle de co-adsorption. Le choix de ces modèles a été motivé par des considérations d'ordres physique, pratique et numérique sur lesquelles nous ne nous étendrons pas ici.

1.2.1- DETERMINATION DES PARAMETRES DES MODELES

1.2.1.1- COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Les coefficients de diffusion effectifs des gaz dans les grains d'adsorbant ont été déterminés à partir de la relation :

$$D_e = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \right)^{-1}, \quad (73)$$

qui est classiquement utilisée pour les médias en charbon actif. Les coefficients de diffusion moléculaire ont été pris dans la littérature tandis que les coefficients de diffusion de Knudsen ont été calculés sur la base de macropores de rayon r égal à 50 nm. Enfin le coefficient de tortuosité des pores variant classiquement entre 2 et 6 pour les charbons actifs, il a été pris égal à 4. Les valeurs des différentes diffusivités pour chacun des polluants sont regroupées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Diffusivités calculées pour chacun des gaz à $T = 20^\circ\text{C}$

	R134	Acétaldéhyde	Ethanol	Acétone	Cyclohexane	Toluène
D_m (m ² /s)	1.00×10^{-5}	1.28×10^{-5}	1.24×10^{-5}	1.21×10^{-5}	7.80×10^{-6}	8.04×10^{-6}
D_k (m ² /s)	2.60×10^{-4}	3.96×10^{-4}	3.87×10^{-4}	3.45×10^{-4}	2.86×10^{-4}	2.74×10^{-4}
D_e (m ² /s)	2.41×10^{-6}	3.10×10^{-6}	3.00×10^{-6}	2.92×10^{-6}	1.90×10^{-6}	1.95×10^{-6}

1.2.1.2- COEFFICIENTS DE SORPTION

Face au dénuement dans lequel nous nous sommes retrouvés pour obtenir les caractéristiques de sorption des six polluants dans le charbon actif testé, nous n'avons eu d'autre choix que d'intégrer dans le temps les profils de percée obtenus expérimentalement pour déterminer dans un premier la concentration en phase adsorbée C_{s0} (kg/kg) correspondant à la concentration uniforme dans l'air après la percée du filtre (la percée se traduit par l'obtention d'un même équilibre de sorption en tout point du filtre) ; le coefficient de partition a ensuite été pris comme la pente de la droite passant par l'origine et ce point d'équilibre (Figure 50). Le Tableau 9 présente les valeurs de K_p obtenues par cette méthode pour chacun des gaz et le charbon CECA NC35, les valeurs correspondantes du terme de transport par diffusion intragranulaire K_d , ainsi que les coefficients de l'isotherme de Langmuir équivalente utilisés pour alimenter le modèle multi-polluants.

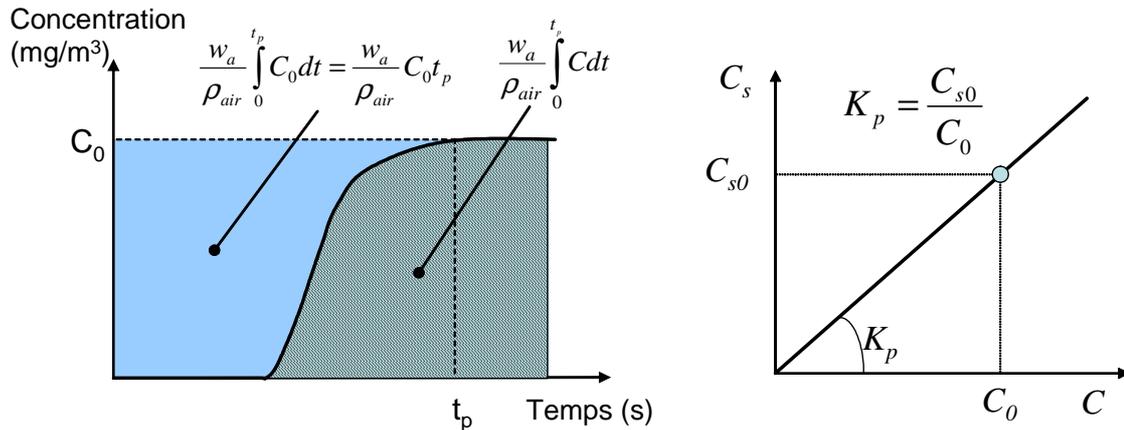


Figure 50 : Illustration de la méthode utilisée pour déterminer les coefficients de partition des polluants dans le charbon actif étudié à partir des profils de percée obtenus expérimentalement

Tableau 9 : Coefficients de partition K_p , termes de transport K_d et paramètres de l'isotherme de Langmuir déterminés à partir des courbes de percée dans le charbon actif CECA NC35

	R134	Acétaldéhyde	Ethanol	Acétone	Cyclohexane	Toluène
K_p (kg _{air} /kg _{CA})	86	1331	610	8314	25784	123642
K_d (kg/s)	228	4710	1528	20328	20967	103886
C_s^0 (kg/kg _{CA}) Charbon 1	0.542	0.2667	0.6372	0.3864	0.5315	0.7136
K_L (kg _{air} /kg) Charbon 1	260	5000	970	25000	50000	200000

1.2.1.3- COEFFICIENTS DE TRANSFERT CONVECTIFS

Les coefficients de transfert de masse convectif à la surface des grains, h_m (m/s), ont été déterminés pour chacun des gaz à partir de corrélations entre nombres adimensionnels proposées dans la littérature pour décrire les transferts dans des médias granulaires. Deux de ces relations ont en l'occurrence été retenues, la relation de Ranz-Marshall et celle de Wakao et Funazkri (Yang, 1987), nous faisant rebondir sur un nouveau problème. Pour une même espèce, les valeurs de h_m calculées par l'une et l'autre des corrélations se sont en effet révélées être très différentes sans que nous ne puissions pour autant dire quelles étaient les plus correctes (Tableau 10). Pour une analyse objective des résultats numériques, ces différences ont été interprétées comme l'incertitude sur les valeurs du paramètre K_h , au même titre que la méthode grossière utilisée pour déterminer les valeurs de K_p confère une incertitude aux valeurs de K_d (voir paragraphe suivant).

Tableau 10 : Paramètres relatifs au transfert de masse par diffusion en couche limite à la surface des grains - $w_a = 0.610$ kg/h, $R = 1.1$ mm, composés isolés dans l'air

	R134	Acétaldéhyde	Ethanol	Acétone	Cyclohexane	Toluène
h_m (m/s)						
Wakao & Funazkri	1.24×10^{-1}	1.49×10^{-1}	1.45×10^{-1}	1.43×10^{-1}	1.04×10^{-1}	1.06×10^{-1}
h_m (m/s)						
Ranz-Marshall	4.75×10^{-2}	5.69×10^{-2}	5.56×10^{-2}	5.46×10^{-2}	3.96×10^{-2}	4.05×10^{-2}
A_s (m ²) ^(*)	0.129	0.135	0.099	0.099	0.051	0.051
K_h (kg/s)						
Wakao & Funazkri	0.0193	0.0242	0.0172	0.0170	0.0064	0.0065
K_h (kg/s)						
Ranz-Marshall	0.0074	0.0092	0.0066	0.0065	0.0024	0.0025

$$(*) A_s = 4\pi R^2 n \text{ avec } n = \frac{M_{s,tot} / \rho_s}{\frac{4}{3}\pi R^3}$$

1.2.2- COMPARAISON DES RESULTATS NUMERIQUES ET EXPERIMENTAUX

1.2.2.1- GAZ ISOLEES DANS L'AIR

La Figure 51 présente les courbes de percée obtenues pour chacun des gaz dans le charbon actif de référence. Compte tenu des problèmes d'incertitude sur les paramètres des modèles qui viennent d'être évoqués, ces courbes ont d'abord été déterminées pour des conditions de référence correspondant aux valeurs de K_h (Ranz-Marshall), K_p et K_d présentées dans les tableaux 9 et 10. Pour juger de la sensibilité des résultats aux valeurs des paramètres d'entrée, les simulations ont ensuite été répétées :

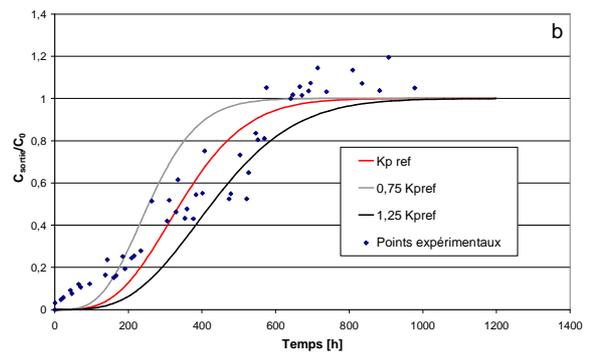
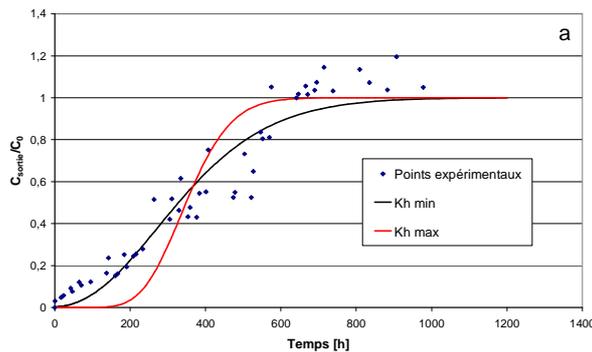
- En conservant les valeurs K_p et K_d de référence et en faisant varier K_h dans un domaine censé intégrer l'incertitude sur les valeurs de h_m et A_s . Ainsi, en partant du constat que les valeurs de h_m obtenues par la corrélation de Wakao et Funazkri (WF) sont en moyenne 3 fois plus faibles que les valeurs données par la corrélation de Ranz-Marshall (RM), et en considérant d'autre part que compte tenu des contacts entre les grains de charbon actif A_s peut dans les faits être deux fois plus faible que la valeur (maximale) prise comme référence, les figures indicées *a* présentent les profils obtenus pour

$$K_{h,\max} = K_{h,\text{ref}} = \rho_{\text{air}} A_s h_m^{\text{WF}} \quad \text{et} \quad K_{h,\min} = \rho_{\text{air}} \frac{A_s}{2} h_m^{\text{RM}}.$$

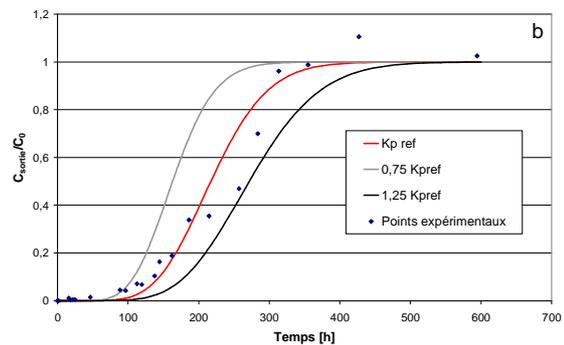
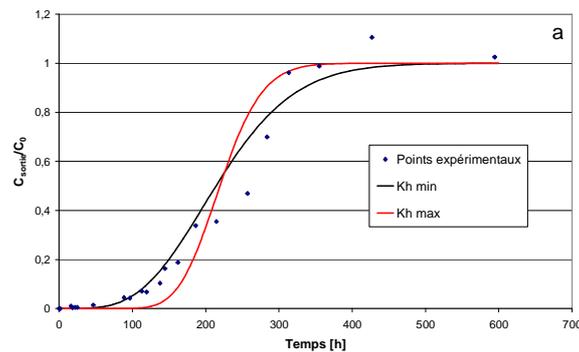
- En conservant la valeur K_h de référence et en faisant varier K_p de $\pm 25\%$, ce qui correspond à l'incertitude présumée sur sa valeur calculée (figures indicées *b*)

Des essais préliminaires ayant montré que les prédictions de concentration à la sortie du filtre étaient très sensibles au nombre de cellules élémentaires définies pour la discrétisation axiale, mais ne variaient plus de manière significative au delà de $n = 40$ à 50 cellules, toutes les simulations ont été réalisées avec $n = 50$ cellules élémentaires. Pour ne pas multiplier les représentations, le facteur de recirculation entre les cellules, ε_r , a par ailleurs été pris égal à 0.

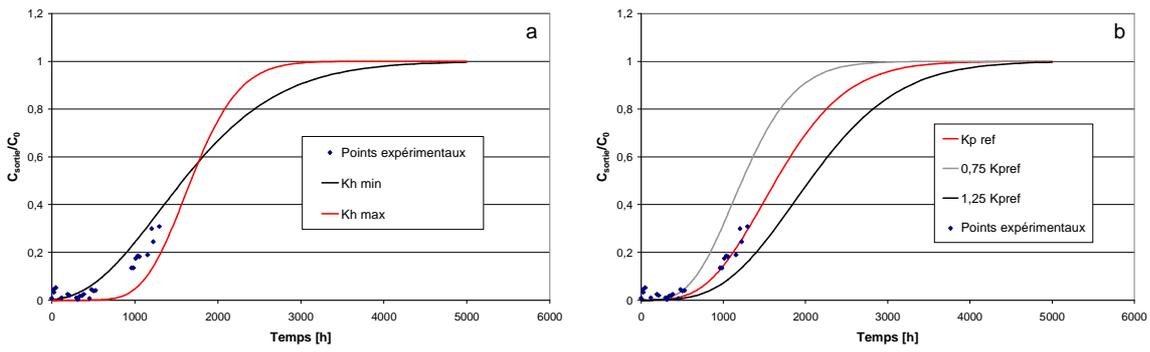
Acétaldéhyde



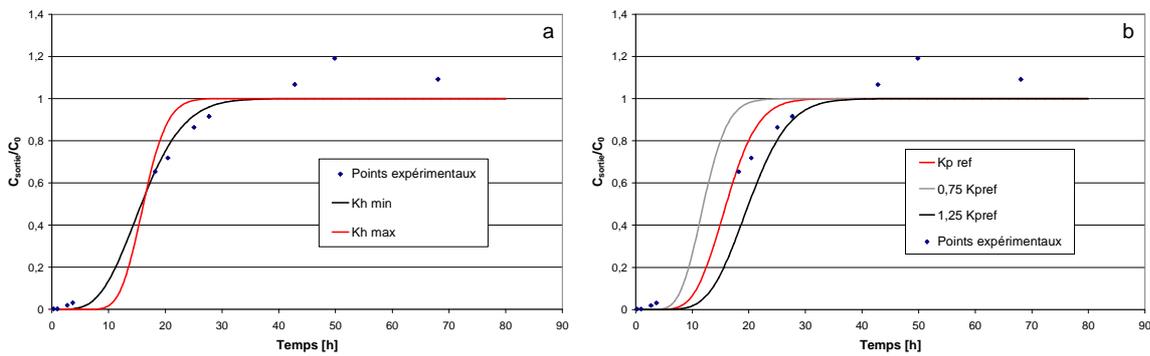
Acétone



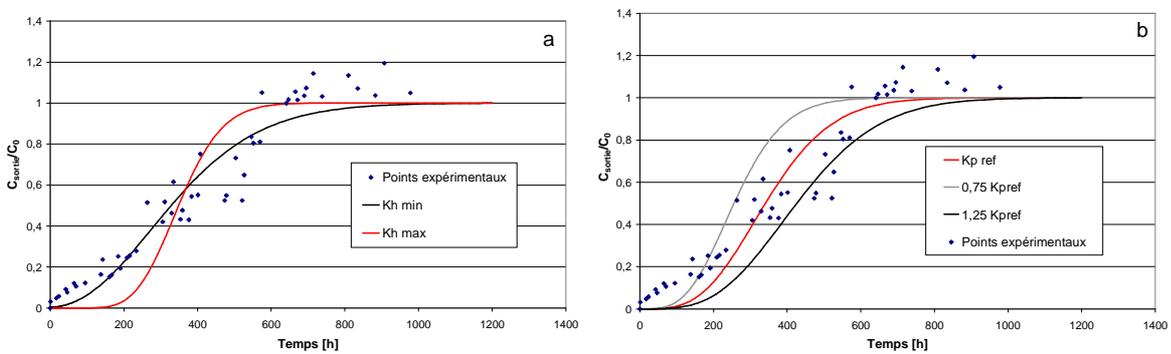
Toluène



Ethanol



Cyclohexane



R134a

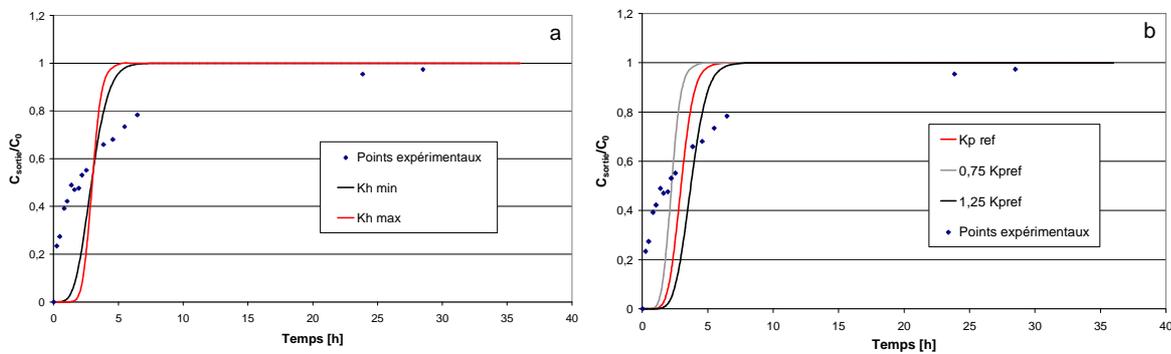


Figure 51 : Comparaison des profils de percée prédits et mesurés pour les six polluants isolés dans l'air

Sans rentrer dans le détail, les résultats présentés en Figure 51 ont témoigné d'un bon comportement général du modèle puisque les points expérimentaux se situent à l'intérieur du domaine de concentration défini par l'incertitude sur les paramètres K_h et K_p (ce que montrerait une synthèse des figures a et b dans une représentation en 3 dimensions). Par ailleurs, les temps caractéristiques prédits (temps de percée, temps de saturation) respectent la hiérarchie établie expérimentalement, le domaine d'incertitude sur les concentrations prédites encadrant la aussi les temps caractéristiques déterminés expérimentalement.

Le seul véritable cas pour lequel les résultats numériques sont mis en défaut est celui du R134a qui présente la plus faible affinité pour le charbon actif. Même si le temps de percée prédit n'est dans l'absolu pas si différent du temps de percée mesuré expérimentalement, il est évident que la courbe de percée, qui ne présente pas un profil traditionnel, ne peut être correctement reproduite par le modèle sous les hypothèses et pour les conditions de simulation définies ci-dessus. Plusieurs explications ont été avancées dans le rapport d'étude, la plus probable étant que du fait de sa très forte volatilité, l'isotherme d'adsorption du R134 ne pouvait correctement être approximée par un modèle linéaire dans le domaine de concentration testé ; elle pourrait revêtir la forme d'une isotherme de type III dans la classification de Brunauer (Figure 5), c'est-à-dire une forme caractéristique de situations où les interactions entre molécules adsorbées sont beaucoup plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant.

1.2.2.2- GAZ EN MELANGE DANS L'AIR

Afin de ne pas surcharger les représentations, la comparaison des résultats numériques et expérimentaux en configuration de mélange des gaz n'a porté que sur les courbes de percée déterminées pour une seule valeur de K_d et K_h . Ces courbes ont été établies à partir d'un découpage du filtre en $n = 50$ cellules élémentaires, un facteur de recirculation d'air entre les cellules $\varepsilon_r = 0$, les coefficients d'échange convectifs donnés par la relation de Ranz-Marshall et une surface d'échange convective correspondant à la valeur maximale de A_s (Tableau 11). Pour juger de manière objective de la qualité des prédictions, il convient donc de conserver à l'esprit que les résultats présentés en Figure 52 ne définissent qu'une tendance, leur domaine de variation résultant de l'incertitude sur les paramètres des modèles étant dans les faits encore plus large que pour les simulations avec les gaz isolés dans l'air puisqu'à l'incertitude sur les valeurs de K_p se superpose l'incertitude liée à leur transposition en paramètres de l'isotherme de Langmuir.

Tableau 11 : Paramètres de la simulation du test d'adsorption des gaz en mélange dans l'air

	Toluène	Cyclohexane	Ethanol	R134a	Acétaldéhyde	Acétone
M_a (g)				0.0078		
M_s (g)				12.95		
A_s (m ²)				0.0785		
h_m (m/h) Ranz-Marshall	145.1	145.4	187.4	154.0	191.1	169.9
K_h (kg/h) Ranz-Marshall	13.7	13.7	17.7	14.5	18.0	16.0
K_d (kg/s)	Variable à chaque pas de temps (K_T varie en fonction des concentrations)					

Avant toute comparaison, nous avons pu noter que les données expérimentales se caractérisaient à la fois par une très forte dispersion et par un nombre important de points marqués par une concentration en sortie du filtre supérieure à la concentration en entrée.

Contrairement aux tests réalisés avec les gaz isolés dans l'air, ces dépassements temporaires de la concentration C_0 se justifient ici physiquement par la compétition entre espèces pour l'adsorption sur les sites actifs de surface : la dynamique d'adsorption étant différente suivant les gaz, l'augmentation de la concentration en phase adsorbée d'une espèce peut donner lieu à un phénomène d'élution, c'est-à-dire à la désorption de molécules d'autres espèces; les quantités de gaz ainsi libérées vers la phase aérienne du filtre se superposant à celles qui pénètrent dans le filtre par le flux d'air, la concentration en sortie peut effectivement dépasser la concentration en entrée pendant quelques instants. L'équation étendue de Langmuir permet de représenter ces éventuels phénomènes d'élution, comme l'illustre par exemple le profil de percée prédit pour l'acétone. Les dépassements de C_0 n'excèdent cependant pas quelques % et ne sont donc en rien comparables avec les dépassements observés expérimentalement (valeurs de C_{sortie}/C_0 allant jusqu'à 1.4).

Concernant la comparaison de l'allure des profils et des temps de percée prédits et mesurés, trois cas de figure ont été distingués:

- Dans le cas du toluène, la période pendant laquelle ont été effectuées les mesures est trop courte pour juger de la qualité des prédictions : les concentrations mesurées à la sortie du filtre sont toujours nulles à l'issue des 600 h d'expérimentation alors que le temps de percée estimé sur les bases des hypothèses énoncées ci-dessus est proche de 4000 h.
- Pour le R134a, l'éthanol et le cyclohexane, les prédictions sont globalement conformes aux mesures, les quelques écarts observés se situant dans la plage d'incertitude liée à la précision des paramètres d'entrée du modèle.
- Enfin, pour l'acétaldéhyde comme pour l'acétone, les prédictions ne reflètent pas, ou reflètent mal la réalité des phénomènes observés. Dans le second cas, le temps de percée prédit est près de 200 h plus élevé que le temps de percée enregistré au cours des tests, ce qui constitue un écart suffisamment important pour penser qu'il n'incombe pas uniquement à l'incertitude sur les valeurs des paramètres d'entrée du modèle. Dans le cas de l'acétaldéhyde, le temps de percée prédit est conforme aux mesures mais les concentrations enregistrées à la sortie du filtre se stabilisent autour de $C_0/2$. Ce fait rare témoigne probablement d'un phénomène de réactivité qui contribue à décomposer une partie de l'acétaldéhyde qui pénètre dans le filtre. Sur la base des connaissances actuelles en matière de réactivité des gaz et de ces seules données expérimentales, il est difficile de conclure à un phénomène de réactivité homogène ou hétérogène (adsorption chimique à la surface du charbon actif). Dans les deux cas, il semble en revanche acquis que la réaction implique au moins un autre gaz puisqu' aucune transformation de ce type n'a été mise en évidence au cours des tests réalisés avec l'acétaldéhyde isolé dans l'air. Partant de là, une certaine logique tendrait à désigner l'acétone comme le gaz qui interagit avec l'acétaldéhyde. Ceci n'est toutefois qu'une hypothèse que ne conforte d'ailleurs pas l'obtention d'un profil de percée « normal » pour l'acétone (concentration en sortie du filtre égale à C_0 en régime établi). La connaissance de l'évolution de la concentration en toluène au delà de 600 h aurait peut-être permis d'identifier d'autres pistes. Quoiqu'il en soit, ces résultats nous ont conduits à penser que, pour cette application aussi, la caractérisation et la modélisation des phénomènes de réactivité de surface constituaient à court ou moyen terme une voie de développement intéressante.

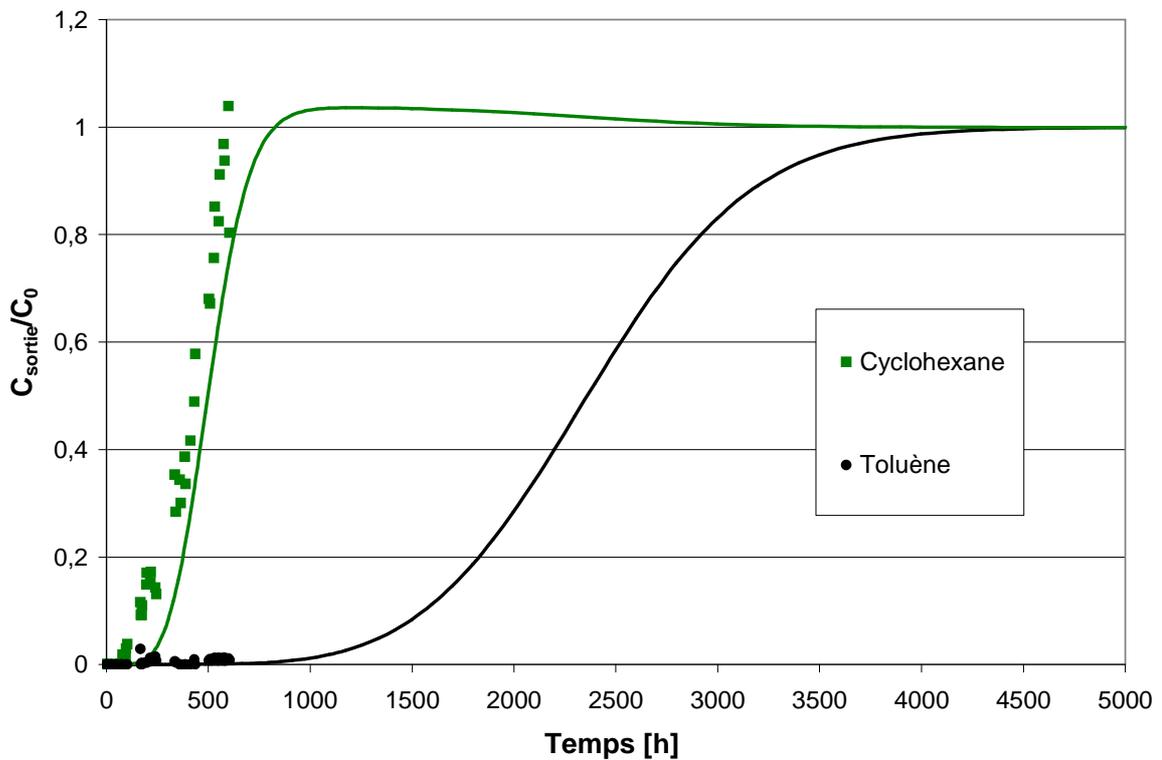
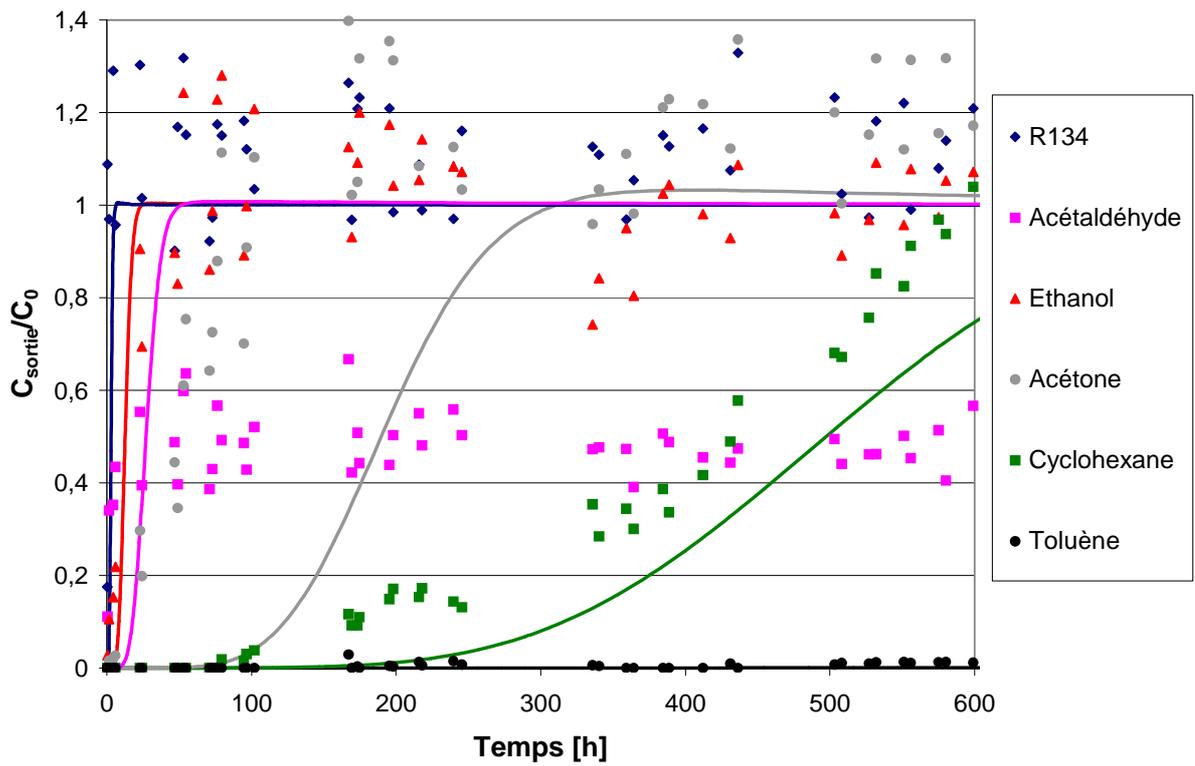


Figure 52 : Points expérimentaux et courbes de percée prédites pour les six gaz en mélange dans l'air

1.3- MODELISATION DYNAMIQUES DES EFFETS DE LA TEMPERATURE ET DE L'HUMIDITE

La démonstration de la bonne tenue des modèles proposés pour des conditions d'air sec et isotherme a sonné pour nous comme un encouragement à poursuivre le développement vers la simulation de configurations réelles. Il nous est notamment apparu évident que pour que les modèles puissent prétendre répondre à toutes les questions qui se posent concernant l'utilisation des filtres par adsorption dans les bâtiments, ils devaient nécessairement être complétés par une représentation fine des effets liés aux fluctuations de température et d'humidité dans l'air. Ces développements, basés sur une modélisation dynamique couplée des transferts de chaleur et d'humidité dans le filtre, ont été opérés à partir de théories et de méthodes récemment publiées que nous avons pour notre part exploitées dans le contexte environnemental du traitement de l'air intérieur. Les modèles obtenus présentent de ce fait une originalité et un potentiel qui n'a bien sûr pas encore été pleinement exploité à ce jour, mais qui lui confère un vaste champ de perspectives.

1.3.1- MODELISATION THERMIQUE DYNAMIQUE DU FILTRE

Pour des questions de simplicité et de compatibilité numérique, la modélisation des transferts de chaleur dans le filtre a été opérée sur le même principe que la modélisation des transports de masse, c'est-à-dire en recourant au principe de potentiel moteur linéaire pour décrire les transferts par conduction thermique à l'intérieur des grains d'adsorbant. Par analogie avec les transferts de masse, cette hypothèse permet de modéliser le comportement thermique dynamique du filtre à partir du seul calcul pour chacune des cellules élémentaires :

- de la température dans l'espace inter-granulaire, T (°C)
- et de la température moyenne des grains d'adsorbant, T_s (°C)

Pour une cellule courante i , ceci se traduit mathématiquement par les équations :

$$M_a \cdot c_{pa} \frac{dT_i}{dt} = (1 + \varepsilon_r) w_a c_{pa} T_{i-1} - w_a (1 + 2\varepsilon_r) c_{pa} T_i + w_a \varepsilon_r c_{pa} T_{i+1} - \frac{K_d^T \cdot K_h^T}{K_d^T + K_h^T} (T_i - T_{si})$$

$$M_s \cdot c_{ps} \frac{dT_{si}}{dt} = \frac{K_d^T \cdot K_h^T}{K_d^T + K_h^T} (T_i - T_{si}) + M_s \sum_{j=1}^{n_j} H_{ads,j} \frac{dC_{si,j}}{dt}$$
(74)

où c_{pa} et c_{ps} ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) désignent respectivement les chaleurs massiques de l'air et de l'adsorbant, n_j est le nombre d'espèces adsorbables présentes dans l'air et $H_{ads,j}$ ($J \cdot kg^{-1}$) est l'enthalpie d'adsorption de chacune de ces espèces j . K_h^T et K_d^T (W/K) caractérisent respectivement les transferts thermiques convectifs et conductifs ; ils sont définis par les relations :

$$K_h^T = h_T \cdot A_s$$
(75)

et

$$K_d^T = \frac{15M_s \lambda_s}{\rho_s R^2}$$
(76)

où h_T ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$) est le coefficient de transfert convectif en couche limite et λ_s ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) la conductivité thermique de l'adsorbant.

1.3.2- MODELISATION DES TRANSFERTS COUPLES HUMIDITE / POLLUANTS

La représentation des effets de l'humidité sur le comportement du filtre nécessite en premier lieu que soient adjointes aux équations de transport des polluants les équations représentant la conservation de l'eau (sous toutes ses formes) à l'intérieur des volumes élémentaires d'air inter-granulaire et de pores de l'adsorbant. La forme de ces équations dépend toutefois de l'interprétation faite des interactions entre humidité et polluants au sein du média adsorbant. Rejoignant les réflexions amorcées dans le cadre de la thèse de Cristiana Bouilly, deux interprétations possibles de ces interactions ont en l'occurrence été proposées, conduisant à deux modèles différents. Le premier peut, sur la forme tout au moins, être considéré comme une extension du modèle multi-composés proposé pour des conditions d'air sec. A quelques détails près, le second est pour sa part le résultat de la transposition à la configuration du filtre du modèle couplé gaz/humidité utilisé pour décrire les effets de l'humidité sur les transferts de polluants entre l'ambiance et les parois (paragraphe 4.4 du chapitre 1).

1.3.2.1- MODELE COUPLE PAR LES SEULS PHENOMENES D'ADSORPTION/DESORPTION

La première interprétation qui peut être faite des interactions entre humidité et polluants à l'intérieur du média adsorbant consiste à considérer qu'en dépit de concentrations beaucoup plus élevées, les transferts de vapeur d'eau dans l'adsorbant sont régis par les mêmes phénomènes que les polluants. En conséquence, la seule forme d'interaction notable entre les espèces est la compétition pour l'adsorption à la surface des sites actifs de surface. Se pose alors à nouveau la question du modèle de co-adsorption à introduire dans les équations de transport sachant que la forme à deux points d'inflexion des isothermes d'adsorption de la vapeur dans les matériaux adsorbants ne peut en principe pas être ajustée par un modèle de Langmuir, et que l'équation étendue de Langmuir ne peut par conséquent être utilisée.

La parade trouvée à ce problème est venue de l'application d'une théorie appelée CMMS (pour cooperative multimolecular sorption) initialement proposée par Malakhov et Volkov pour traiter de l'adsorption d'alcools dans des polymères et reprise par la suite par Rutherford (Rutherford, 2002) pour caractériser l'adsorption d'eau dans des médias en charbon. Cette théorie est fondée sur les forces d'interaction particulières et les effets synergétiques que confèrent les groupes fonctionnels oxygènes dispersés dans le charbon, la densité de ces groupes déterminant la forme de l'isotherme d'adsorption de l'eau. Sans rentrer dans les détails, la théorie CMMS institue que l'adsorption d'eau dans tout média en charbon peut être représentée par une isotherme de la forme :

$$\frac{C_s}{C_{sat}} = \frac{K_0 \cdot x}{(1 - K_{as} \cdot x) [K_0 \cdot x + w^2 (1 - K_{as} \cdot x)]} \quad (77)$$

où $x = \frac{C}{C_{sat}}$ correspond à l'humidité relative et w , constante sans dimension, est définie par :

$$w = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{K_1 \cdot x}{1 - K_{as} \cdot x} + \sqrt{\left(1 - \frac{K_1 \cdot x}{1 - K_{as} \cdot x} \right)^2 + \frac{4 \cdot K_0 \cdot x}{1 - K_{as} \cdot x}} \right) \quad (78)$$

Dans ces équations (77) et (78) K_0 , K_{as} et K_I sont d'autres constantes sans dimension qui, suivant leur valeur définissent une forme de type I, II, III, IV ou V dans la classification de Brunauer (Figure 5).

Pour l'application qui nous concerne, l'intérêt de l'équation (77) est qu'elle peut se mettre sous la forme d'une isotherme de Langmuir :

$$C_s = C_{sat} \frac{K_L(x) \cdot x}{1 + K_L(x) \cdot x}, \quad (79)$$

où K_L n'est plus ici une constante comme dans le modèle original, mais une fonction de l'humidité x :

$$K_L = \frac{K_0}{w^2} \quad (80)$$

Ainsi, la Figure 53 montre que l'isotherme de type V obtenue par une méthode gravimétrique pour le charbon actif CECA NC35 est correctement ajustée par les équations (79) et (80) en prenant $K_0=0.009842$ et $K_I=1.585$ ($C_{sat}= 0.45$ kg/kg à 20°C).

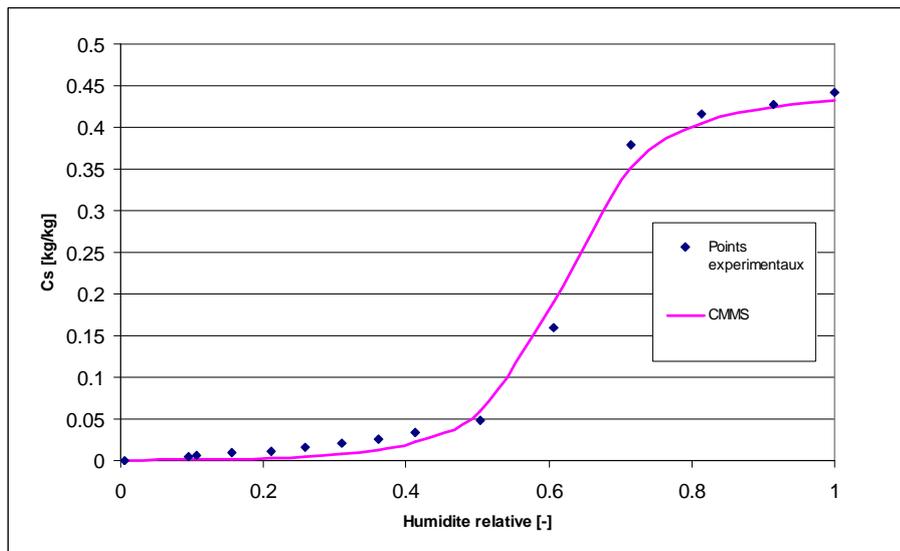


Figure 53 : Ajustement de l'isotherme d'adsorption de l'eau dans le charbon actif CECA NC35 par les équations (79) et (80) issues de la théorie CMMS (température 20°C)

L'obstacle de la représentation de l'isotherme de l'eau par une forme de Langmuir étant levé, l'équation étendue de Langmuir peut être prise comme modèle de co-adsorption couplant les équations de transport des polluants et de la vapeur d'eau dans l'adsorbant. Pour un mélange de n_p gaz incluant la vapeur d'eau, le modèle de filtre correspond aux équations (69) et (70) répétées pour chacune des espèces et dans lesquelles l'isotherme inverse, c'est-à-dire l'expression de C_j en fonction de C_{pj} , s'écrit :

$$C_{pj} = \frac{C_{sj} \left(1 + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{n_p} K_{Lk} C_{pk} \right)}{C_{sj}^0 K_{Lj} - C_{sj} K_{Lj}} \quad (81)$$

La pente de l'isotherme du composé j aux concentrations C_{pk} , $k=1, n_p$ est pour sa part donnée par :

$$K_{Tj} = \left(\frac{\partial C_{sj}}{\partial C_{pj}} \right)_{C_{pk, k \neq j}} = C_{sj}^0 K_{Lj} \left(\frac{1}{1 + \sum_{k=1}^{n_p} K_{Lk} C_{pk}} - \frac{K_{Lj} C_{pj}}{\left(1 + \sum_{k=1}^{n_p} K_{Lk} C_{pk} \right)^2} \right), \quad (82)$$

ce qui compte tenu du niveau élevé des concentrations en vapeur d'eau contribue à définir par les termes K_{dj} un second couplage significatif entre les équations de transport des différentes espèces.

1.3.2.2- MODELE A COUPLAGES MULTIPLES

Le second modèle couplé polluants / humidité a été élaboré sur la base des hypothèses utilisées pour traiter des effets de l'humidité au niveau des interactions polluants / matériaux du bâtiment, à savoir d'abord l'interprétation de l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau comme la superposition de phénomènes d'adsorption monocouche et multicouche dans les plus grand pores, et de condensation / évaporation capillaire dans les pores les plus fins. La structure poreuse bimodale des charbons actifs (Figure 54) nous a toutefois amené à introduire deux différences notoires dans l'analyse des phénomènes d'interaction qui résultent de la présence d'eau liquide dans les pores :

- La première est que nous n'avons pas considéré ici de modifications des caractéristiques de diffusion des espèces en fonction de l'humidité relative dans les pores. Cette décision se justifie par le fait que la cinétique de diffusion dans les médias adsorbants est déterminée par la diffusion dans les macropores et que la taille de ces macropores est telle qu'ils ne peuvent être le siège de condensation capillaire qu'à des humidités relatives extrêmes (très proches de 100%).
- La seconde est que nous avons en revanche considéré et modélisé un phénomène d'interaction supplémentaire qui est la diminution par le remplissage des pores de la surface spécifique disponible pour l'adsorption monocouche et multicouche.

Finalement, l'implémentation dans les équations de bilan (69) et (70) des trois formes élémentaires d'interaction polluants / eau que sont l'absorption/désorption dans les phases aqueuses, la compétition pour l'adsorption à la surface des pores libres et donc la réduction de la surface disponible pour cette adsorption, conduit au modèle suivant (pour une cellule courante i) :

$$M_a \frac{dC_{i,j}}{dt} = w_a(1 + \varepsilon_r)C_{i-1,j} - w_a(1 + 2\varepsilon_r)C_{i,j} + w_a\varepsilon_r C_{i+1,j} - \frac{K_{d,j}K_{h,j}}{K_{d,j} + K_{h,j}} [C_{i,j} - C_{p,j}f^{-1}(C_{si,j})] \quad \forall j (H_2O \text{ ou } p) \quad (83)$$

et

$$\left\{ M_s(C_{pi,H_2O}) \left[\frac{\rho_{air}}{\rho_s} \varepsilon + \left(\frac{\partial f_{H_2O}}{\partial C_{pi,H_2O}} \right)_{C_{pi,j;j \neq H_2O}} \right] + M_s \left(\frac{\partial \varepsilon_{liq}}{\partial C_{pi,H_2O}} \right) \right\} \frac{\partial C_{pi,H_2O}}{\partial t} = \frac{K_{d,H_2O} \cdot K_{h,H_2O}}{K_{d,H_2O} + K_{h,H_2O}} (C_{i,H_2O} - C_{pi,H_2O}) \quad (84)$$

$$\left\{ M_s(C_{pi,H_2O}) \left[\frac{\rho_{air}}{\rho_s} \varepsilon + \left(\frac{\partial f_p}{\partial C_{pi,p}} \right)_{C_{p,j;j \neq H_2O}} \right] + \varepsilon_{liq} M_s \rho_{eau} \left(\frac{\partial h_p}{\partial C_{pi,p}} \right)_{C_{p,j;j \neq H_2O}} \right\} \frac{\partial C_{pi,p}}{\partial t} = \frac{K_{d,p} \cdot K_{h,p}}{K_{d,p} + K_{h,p}} (C_{i,p} - C_{pi,p}) \quad (85)$$

Dans ces équations, le terme M_s désigne la masse totale d'adsorbant dans la cellule élémentaire tandis que $M_s(C_{pi,H_2O})$ correspond à la masse élémentaire de charbon effectivement disponible pour l'adsorption monocouche ou multicouche des espèces. Les effets de la présence d'eau liquide sur la surface disponible pour l'adsorption ont en effet été représentés en établissant :

- que la surface spécifique présentée par l'adsorbant est proportionnelle à sa masse, autrement dit que $S_s(C_{p,H_2O}) \equiv M_s(C_{p,H_2O})$;
- et que sur la base de l'hypothèse de pores cylindriques indépendants les uns des autres, cette dernière peut être déterminée à partir du spectre de distribution en taille de l'adsorbant par la relation :

$$S_s(C_{p,H_2O}) = \int_0^{\infty} \frac{2V(r)}{r} dr - \int_0^{r(C_{p,H_2O})} \frac{2V(r)}{r} dr \quad (86)$$

Outre la dépendance des concentrations $C_{pi,p}$ aux concentrations C_{pi,H_2O} via cette équation (86), les équations (84) et (85) sont aussi couplées par :

- Les fonctions f_{H_2O} et f_p , qui désignent respectivement les isothermes de co-adsorption monocouche et multicouche de l'eau et du polluant. En prenant l'équation étendue de Langmuir pour chacune d'elles, le développement des termes $\partial f_p / \partial C_{p,p}$ et $\partial f_{H_2O} / \partial C_{p,H_2O}$ fait apparaître chacune des concentrations C_{pi,H_2O} et $C_{pi,p}$. Pratiquement, l'isotherme d'adsorption monocouche et multicouche de l'eau dans l'adsorbant peut être déterminée en calculant pour chaque humidité relative (concentration dans l'air des pores) la quantité d'eau condensée dans les pores, puis en retranchant cette quantité de

la concentration en phase adsorbée donnée par l'isotherme mesurée (Figure 34). L'ajustement des points ainsi obtenus par une forme de Langmuir permet alors de retrouver les constantes C_{s,H_2O}^0 et K_{L,H_2O} définissant les caractéristiques d'adsorption mono et multi couches de la vapeur d'eau.

- Le terme d'absorption/désorption qui apparaît dans l'équation (85) puisque ε_{liq} dépend du rayon critique de pores en dessous duquel se produit la condensation capillaire, et donc de la concentration en vapeur d'eau dans les pores (équation (46)). En prenant le modèle de Henry, équation (44), comme loi définissant l'équilibre d'absorption/désorption des polluants, le terme $\partial h_p / \partial C_{p,p}$ se réduit pour sa part à une constante, en l'occurrence le coefficient de Henry du gaz dans l'eau $K_{H,p}$.
- Les termes K_{d,H_2O} et $K_{d,p}$ puisque ces derniers intègrent dans leur définition la pente de l'isotherme d'adsorption K_T , qui comme expliqué précédemment dépend des concentrations C_{pi,H_2O} et $C_{pi,p}$.

Comme chacun pourra le noter, la connaissance du spectre de distribution en taille des pores de l'adsorbant constitue donc un élément central de la démarche de modélisation proposée. Dans le contexte de l'application visée, le problème auquel nous avons alors été confrontés est que les adsorbants industriels de type charbons actifs présentent par nature une forte porosité dans le domaine des micropores ($r < 2$ nm) qui ne peut être caractérisée par les techniques de porosimétrie à mercure (la pression maximale de mercure pouvant être mise en œuvre ne permet pas d'atteindre les pores de taille inférieure à 2 ou 3 nm). Pour déterminer le spectre de distribution en taille de l'adsorbant dans les micropores, nous avons alors eu recours à la méthode dite de Stoekli (Stoekli et al, 2000), dont le principe est de retrouver le spectre de distribution en taille des micropores à partir de la connaissance du volume total de micropores dans l'adsorbant et d'une isotherme d'adsorption de type Dubinin/Radushkevich ou Dubinin/Asthakov (d'un gaz quelconque), en faisant l'hypothèse (étayée scientifiquement dans la description de la méthode) que la distribution spectrale est de type gamma.

En définitive, cette méthode exploite le principe selon lequel, à concentrations en gaz suffisamment élevées pour que son isotherme d'adsorption soit correctement représentée par un modèle issu de la théorie du potentiel, l'adsorption correspond physiquement à de la condensation capillaire. La méthode revient alors à utiliser l'équation de Laplace pour transcrire l'évolution de la concentration en phase adsorbée donnée par l'isotherme d'adsorption du gaz en une évolution du volume microporeux en fonction de la taille des micropores. Le volume microporeux W_0 , comme les isothermes de Dubinin/Radushkevich de différents gaz, étant des données accessibles auprès des fabricants d'adsorbant, la mise en œuvre de la méthode ne constitue pas une difficulté à ce niveau.

Pour le besoin de nos développements pratiques, nous avons appliqué cette procédure au charbon actif CECA NC35 ($W_0 = 0.449$ cm³/g) en nous basant sur l'isotherme d'adsorption mesurée pour le toluène pris comme composé de référence ($E_0 = 24$ kJ/mol, $\beta = 1$). Le spectre de distribution en taille des pores complet, obtenu par juxtaposition des spectres issus des tests de porosimétrie à mercure et de la méthode de Stoekli, est présenté en Figure 54. On peut y remarquer la structure clairement bi-dispersée résultant du processus d'activation du charbon (macropores centrés autour de 1 μ m pour conduire les gaz jusqu'aux micropores où ils sont adsorbés), le volume total de micropores étant très largement supérieur à celui des mésopores ($W_{2-50nm} = 0.016$ cm³/g) et des macropores ($W_{>50nm} = 0.05$ cm³/g).

Il est important de noter que la validité de la méthode de Stoeckli a dans notre situation pu être vérifiée à partir de l'isotherme d'adsorption de l'eau (Figure 53). Cette dernière présente une augmentation importante de la concentration en phase adsorbée entre 50% et 73% d'humidité relative, ce qui correspond aux limites inférieure et supérieure du spectre de micropores (Figure 54).

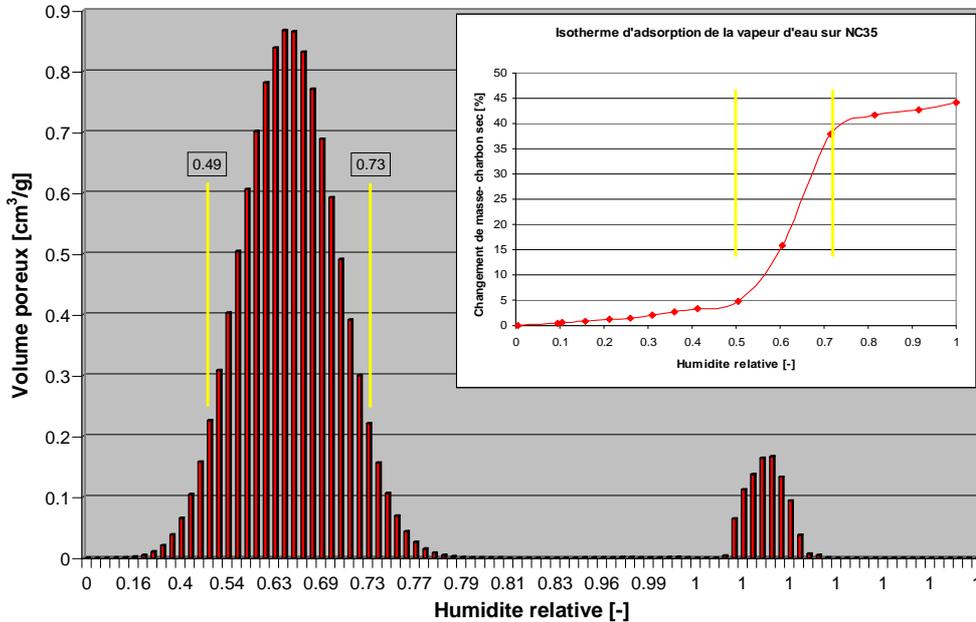


Figure 54 : Spectre de distribution en taille des pores du charbon actif CECA NC35 et correspondance avec la forme de l'isotherme d'adsorption de l'eau

1.3.2.3- COMPARAISON DES DEUX MODELES

Très différents par essence, les deux modèles proposés pour représenter les effets de l'humidité ont assez logiquement montré des divergences au niveau de leurs prédictions, le modèle à couplages multiples se caractérisant par une sensibilité beaucoup plus forte des profils de percée à l'humidité (Figure 55). La question est donc dorénavant de savoir quelle interprétation des phénomènes est la plus juste, question à laquelle les tests de percée en conditions humides qui sont actuellement réalisés au CTSN de Toulon devraient rapidement nous permettre de répondre.

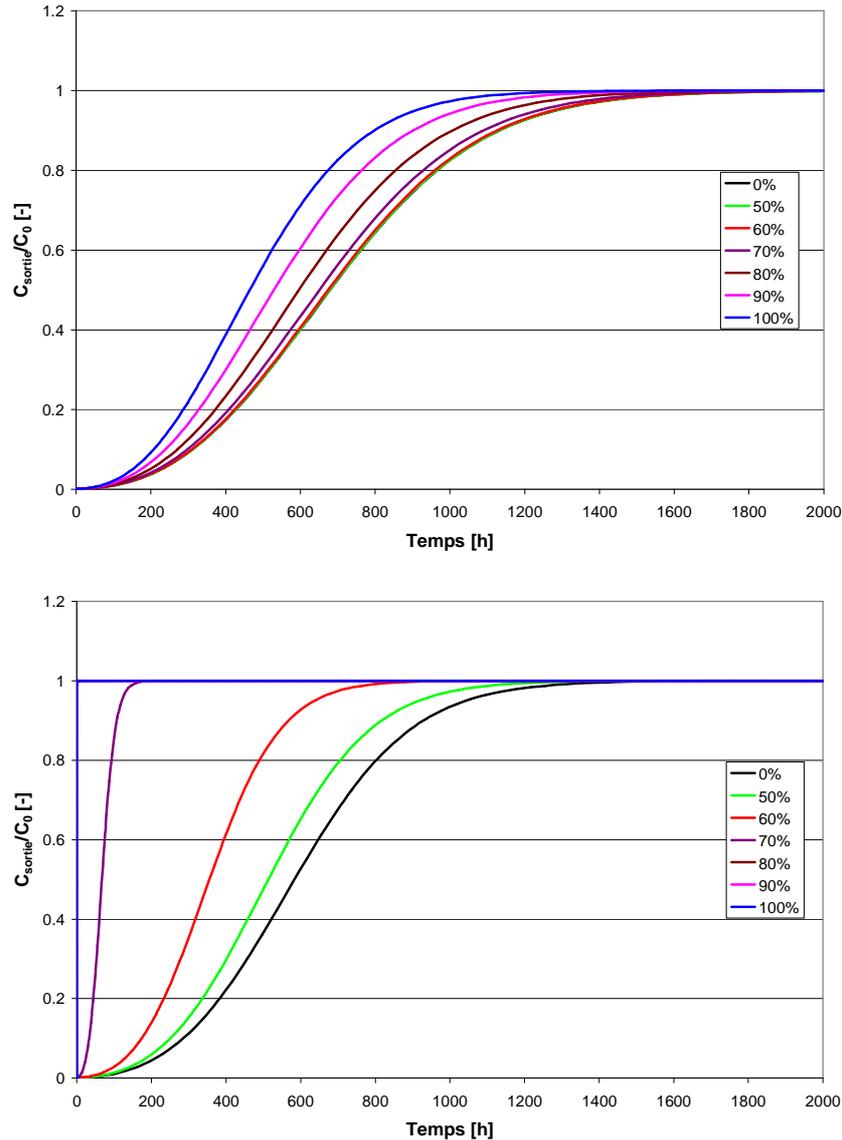


Figure 55 : Courbes de percées du toluène prédites par chacun des deux modèles pour différents niveaux d'humidité relative à l'entrée du filtre – Figure du haut : modèle CMMS, figure du bas : modèle à couplages multiples

1.4- SIMULATION DE CONFIGURATIONS OPERATOIRES REALISTES

Quel que soit leur conditionnement ou leur mode d'intégration au bâtiment, le comportement des filtres par adsorption se caractérise par une évolution plus ou moins rapide vers un état de régime établi assimilable à la saturation de l'adsorbant, cette évolution étant elle-même assimilable aux courbes de percée des polluants (la différence entre courbes de percée proprement dites et profils réels résulte des fluctuations incessantes des conditions environnementales à l'entrée du filtre). Partant de là, l'utilisation de filtres en charbon actif dans les bâtiments peut être envisagée de deux manières : la première, qui correspond à la vision la plus classique, consiste à considérer que le filtre doit opérer à efficacité maximale et qu'il convient pour cela de le changer périodiquement. Le problème réside alors dans la définition de la fréquence optimale de renouvellement, le coût d'exploitation associé à cette

pratique pouvant s'avérer prohibitif pour l'exploitant du bâtiment. La seconde consiste pour sa part à considérer que pour conserver dans le temps une efficacité acceptable, une alternative possible est de régénérer périodiquement les filtres, par une purge thermique ou tout autre moyen énergétiquement et économiquement pertinent.

La première application des modèles développés que nous ayons faite a été ciblée sur cette deuxième vision de l'exploitation des filtres. Plus précisément, à travers une série de simulations couplant modèles de transport des polluants dans le filtre, le système de ventilation et l'ambiance, nous avons cherché à évaluer l'aptitude d'un système de filtration à protéger les occupants d'un bâtiment tertiaire de la pollution atmosphérique urbaine, ceci en exploitant à la fois les synergies que procurent au niveau de l'exposition l'occupation intermittente du bâtiment et l'évolution journalière de la pollution urbaine (qui est intimement liée au trafic routier), et les différences de conditions environnementales liées au positionnement du filtre dans la centrale de traitement d'air.

En lien avec l'étude qui est présentée dans le paragraphe qui suit, la seconde application a consisté à étudier l'impact sur la qualité de l'air de l'utilisation d'un épurateur autonome équipé d'un filtre à charbon actif pour le traitement des gaz. Plusieurs simulations mettant en jeu différents modes de fonctionnement de l'épurateur et différents scénarii d'émission en toluène, benzène, acétone, monoxyde de carbone et formaldéhyde par la fumée de cigarette, ont été réalisées (Figure 56 et Figure 57). Plus que des résultats spécifiques, ces simulations nous ont donné l'opportunité d'illustrer par l'exemple toute la complexité des phénomènes que suscitent les conditions environnementales propres aux environnements intérieurs (variations incessantes et plus ou moins aléatoires de la composition de l'air, de la température et de l'humidité à l'entrée du filtre) et de balayer par la même occasion un certain nombre d'idées préconçues concernant la question du maintien dans le temps des performances de ce type d'épurateur. La Figure 56 montre par exemple qu'après quelques jours de service l'épurateur devient beaucoup moins efficace à limiter l'exposition de pointe des occupants. Après un temps d'utilisation qui varie de quelques jours pour le formaldéhyde et le monoxyde de carbone à plusieurs centaines de jours pour le toluène, le comportement du filtre en régime établi se caractérise par une période d'environ 1 heure où l'épurateur contribue effectivement à améliorer la qualité de l'air intérieur. A l'issue de cette période, la diminution des concentrations ambiantes résultant à la fois de l'arrêt de la source d'émission, de la dilution par la ventilation et de la captation des polluants par l'épurateur, fait que le filtre rejette vers l'ambiance des molécules de gaz préalablement adsorbées. En définitive, au fil des jours, l'épurateur ne fait plus qu'étaler la pollution dans le temps, et son impact en terme d'exposition moyenne devient insignifiant (Figure 57). Ceci démontre qu'en dehors du problème de la fréquence optimale de renouvellement du média adsorbant, la question de l'efficacité des filtres par adsorption pour le traitement de l'air intérieur ne peut être abordée sans faire référence au contexte environnemental des ambiances à traiter (température, humidité, occupation, ...), et notamment aux caractéristiques des sources internes (taux d'émission, variabilité, périodicité).

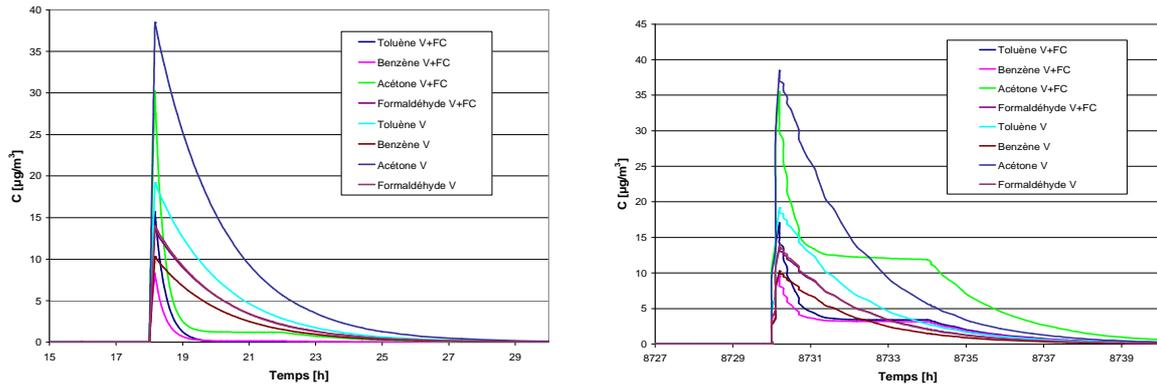


Figure 56 : Profils de concentrations résultant de l'émission par le fumeur avec l'épurateur à l'arrêt (V) et l'épurateur fonctionnant pendant 4h à partir de 18h (V+FC) - Résultats relatifs aux 1^{er} (figure de gauche) et 365^{ième} jours (figure de droite) simulés

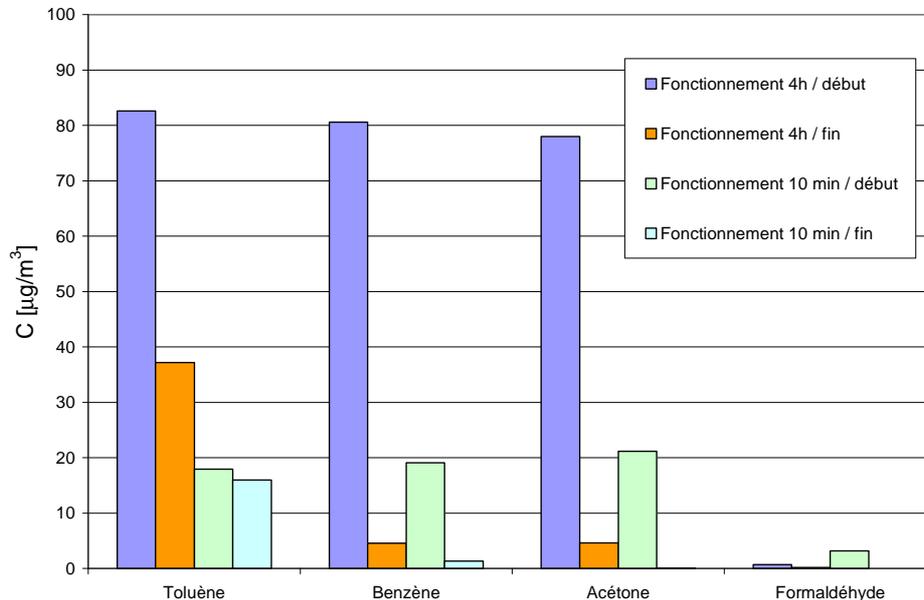


Figure 57 : Concentrations moyennes en polluants sur la période 18h00-24h00 au cours des 1^{er} et 365^{ième} jours de simulation

2- DEFINITION DE NORMES D'EFFICACITE POUR LES EPURATEURS D'AIR DOMESTIQUES

Enjeu majeur pour les pouvoirs publics en raison de sa contribution à l'exposition des populations et de ses implications énergétiques, la qualité de l'air intérieur constitue aussi une préoccupation sociale, et par voie de fait un marché économique prometteur pour qui offre des solutions abordables au plus grand nombre. Plusieurs industriels - asiatiques pour la plupart - et distributeurs l'ont bien compris en proposant dans leurs points de vente une large gamme d'épurateurs d'air domestiques à prix tout à fait raisonnables. La publicité faite autour de ces appareils s'accompagne souvent de slogans aguichants et d'annonces de performances mirobolantes certifiées par d'illustres chercheurs (sic !), sans pour autant que l'acheteur n'ait pourtant une quelconque garantie sur l'efficacité réelle des appareils, voire et c'est peut-être là le plus important, leur innocuité.

C'est dans ce contexte qu'un consortium d'équipes de recherche composé de la Direction des Etudes et Recherches d'EDF, du Centre Technique des Industries Aérauliques et Thermiques (CETIAT), du Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP), des Hôpitaux Universitaires de Strasbourg et du LEPTAB de l'Université de La Rochelle que j'ai représenté, a entamé dans le cadre du programme national « Bâtiment à l'horizon 2010 » une réflexion visant à proposer une norme pour mesurer l'efficacité et vérifier l'innocuité des épurateurs d'air domestiques. Cette étude, soutenue financièrement par l'ADEME, était composée de quatre phases: l'établissement d'un état du marché des épurateurs d'air en France, aux Etats-Unis, au Japon et en Scandinavie, le recensement et l'analyse des normes d'essai existantes, la description du mode de fonctionnement des différentes techniques d'épuration qui sont implémentées dans les appareils, et finalement la proposition d'un protocole d'essai qui intègre les spécificités environnementales des ambiances intérieures. De par notre domaine d'activité et notre expertise sur les processus physico-chimiques qui gouvernent le transport des polluants, notre contribution a davantage porté sur les troisième et quatrième phases du projet.

Suite à la présentation et à la diffusion du rapport d'étude justifiant chacun des points du protocole proposé, l'ADEME et la Direction Générale de la Santé ont manifesté un grand intérêt pour ces travaux et ont contribué à leur poursuite en finançant début 2007 une étude destinée cette fois à vérifier l'applicabilité du protocole à travers la construction d'un banc d'essai dédié et de la mise en œuvre d'essais sur des épurateurs du commerce. Pour ce faire, la société Tera Environnement a été associée au consortium précédemment formé.

2.1- RECENSEMENT ET CLASSIFICATION DES TECHNIQUES D'EPURATION

Les épurateurs d'air consistent le plus souvent en un assemblage de différentes techniques d'épuration de l'air. Bien que le manque de précision terminologique volontaire ou involontaire des fabricants rende parfois difficile l'identification précise des procédés implémentés dans les appareils à partir du simple examen de leur documentation technique ou commerciale, il est toutefois possible de considérer que ces procédés se rapportent à l'une des dix techniques répertoriées sur la Figure 58. Cette figure propose une classification suivant deux critères, le premier d'entre eux étant le type de polluants visé a priori par la technique : gaz (incluant les odeurs), particules inertes ou micro-organismes. Il est à noter que si des relations univoques peuvent être établies dans la plupart des cas, la classification de la filtration mécanique comme technique agissant sur les particules inertes (poussières, fibres) mais aussi les micro-organismes se justifie par le fait que d'une part les filtres utilisés sont dans la grande majorité des cas des filtres à haute efficacité (de type HEPA) capables de capter efficacement les particules de la taille des virus et des bactéries, et d'autre part que de plus en plus de fabricants proposent des filtres traités en usine avec des substances biocides destinés à tuer les micro-organismes captés dans l'air mais surtout à éviter que le filtre ne devienne lui-même un lieu de prolifération pour ces micro-organismes. Il convient également de relever que l'ionisation négative de l'air ne peut être répertoriée dans ce mode de classification par polluant dans le sens où elle ne vise pas à éliminer les polluants contenus dans l'air, mais à produire à partir de l'oxygène des ions négatifs qui auraient un impact direct sur la santé.

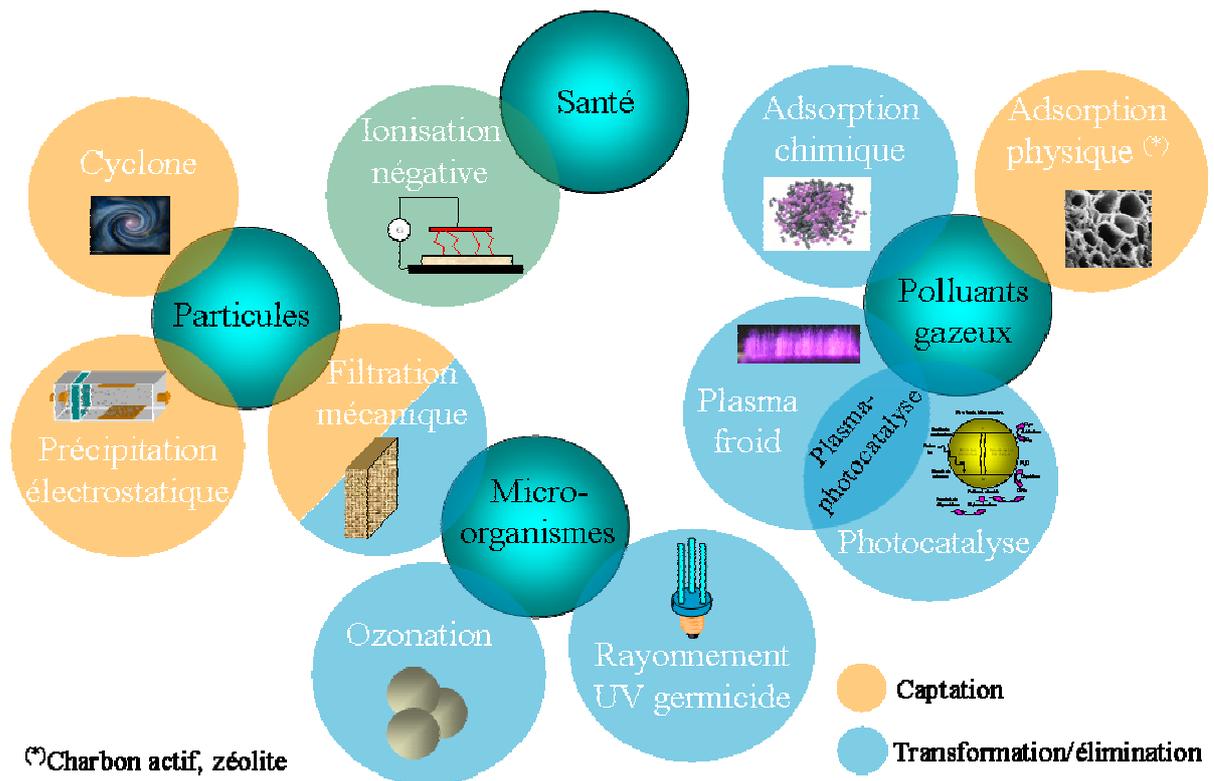


Figure 58 : Recensement et classification des techniques d'épuration de l'air

Le deuxième critère de classification utilisé sur la Figure 58 consiste à distinguer les techniques fonctionnant par captation / stockage des polluants de celles fonctionnant par transformation ou élimination. D'un point de vue pratique, les techniques appartenant à la première famille posent le problème de la possible réémission des polluants vers l'ambiance et de la maintenance des appareils (changement ou régénération du filtre). Les techniques destructives basées sur l'oxydation des espèces gazeuses (photocatalyse, plasma froid, adsorption chimique) soulèvent quant à elles l'épineuse question de la production de composés secondaires toxiques ou cancérigènes, question qui a été au cœur de l'analyse fonctionnelle des systèmes et des discussions quant à la manière d'intégrer cette composante dans le protocole d'essai proposé.

2.2- PROTOCOLE D'ESSAI

Le protocole d'essai proposé prévoit que la performance des épurateurs soit mesurée à partir d'un banc d'essais de type « conduit aéraulique » ou « chambre environnementale », chacune des deux méthodes devant conduire aux mêmes résultats si les essais sont réalisés conformément aux préconisations. Sans rentrer dans les détails, ce protocole se distingue des normes existantes à travers deux caractéristiques principales :

La première est que contrairement aux normes américaine ANSI/AHAM AC-1-2006 et japonaise JEM 1465 très focalisées sur le problème du tabagisme et mettant en jeu une pollution extrême pour le test des épurateurs, notre protocole considère une évaluation de l'efficacité de l'épurateur vis-à-vis de toutes les composantes de la pollution de l'air, à savoir :

- La pollution chimique par la réalisation de tests avec le toluène (composé systématiquement détecté dans les ambiances intérieures et classé d'intérêt prioritaire par les autorités sanitaires françaises et européennes),
- La pollution particulaire par des tests avec des particules de latex (PSL),
- La pollution par les micro-organismes au travers de tests avec la bactérie *Bacillus subtilis* et le champignon *Aspergillus niger*,
- Et finalement la pollution par les allergènes représentés en l'occurrence par l'allergène de chat

Quelles que soient les fonctions de l'épurateur, les tests sont réalisés pour chacun des polluants pour des concentrations représentatives de celles rencontrées dans les environnements intérieurs. Bien que cela induise nécessairement la mise en œuvre de moyens métrologiques de pointe, cette caractéristique nous est apparue fondamentale pour pouvoir juger objectivement de la performance des appareils dans le contexte environnemental où ils sont amenés à opérer. Les éléments que nous avons pu tirer de l'analyse fonctionnelle laissent en effet à penser que la réalisation de tests avec des charges de pollution élevées pénalisent davantage certaines techniques (comme la photocatalyse ou les plasmas).

Dans tous les cas, les résultats des tests sont exprimés à travers le calcul du CADR du polluant (Clean Air Delivery Rate). Cet indice, défini comme le produit du débit volumique d'air traité par l'appareil et de son efficacité mesurée a pour intérêt d'exprimer la performance de l'épurateur par référence à un renouvellement d'air équivalent. Outre le point de repère évident qu'elle constitue, l'utilisation de l'indice CADR permet donc si nécessaire de faire rebondir l'analyse sur les questions énergétiques par le chiffrage de la réduction du renouvellement d'air et du gain énergétique afférent qu'occasionne la présence de l'épurateur.

La seconde caractéristique qui constitue à la fois un gage de représentativité des tests et une marque distinctive du protocole proposé est la mesure de la concentration en formaldéhyde et en ozone à la sortie de l'appareil. La production d'ozone à partir de l'oxygène de l'air est une caractéristique des techniques filtrantes faisant appel à des champs électriques de fort voltage (plasma, filtration électrostatique des particules, ionisation de l'air). Le formaldéhyde constitue pour sa part un révélateur de minéralisation incomplète des composés organiques par les systèmes d'oxydation; il précède en effet l'apparition de CO₂ et H₂O dans les mécanismes de décomposition de la plupart des COV.

2.3- BANC D'ESSAI ET PREMIERS RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le banc d'essai construit par le consortium dans les locaux de la société Tera Environnement fonctionne suivant le principe de mesure en conduit aéraulique (Figure 59). L'épurateur est fixé sur une plaque étanche qui sépare la chambre de mesure en deux volumes égaux dans lesquels sont effectuées les mesures de concentration en polluant. L'épurateur testé prélève dans une salle blanche située à proximité immédiate du banc un débit d'air équivalent à son débit nominal de fonctionnement (un dispositif permet de compenser la perte de charge du circuit). Cet air est ensuite chargé en polluant avant de pénétrer dans l'enceinte où se trouve l'appareil.

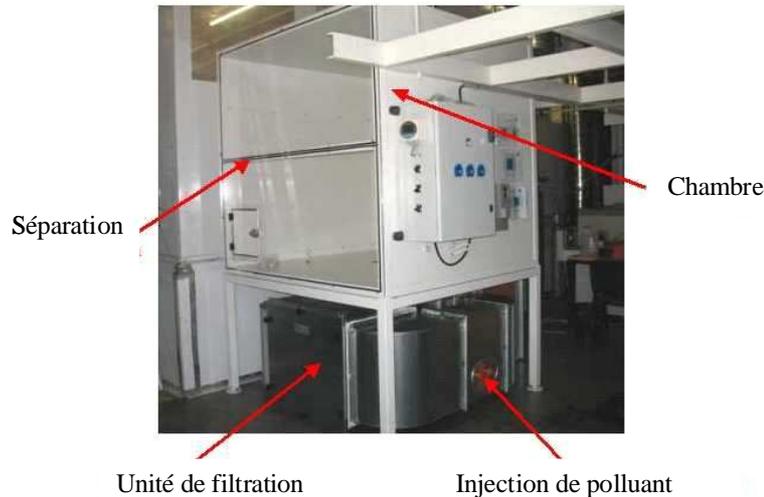


Figure 59 : Banc d'essai construit à Crolles pour la validation du protocole d'essai des épurateurs d'air domestiques

Après vérification du bon fonctionnement du système, deux épurateurs présentant des caractéristiques très différentes ont été sélectionnés pour vérifier l'applicabilité du protocole. Le premier disposait d'un pré-filtre, d'un filtre à particules mécanique (F6), d'un réacteur photocatalytique et d'une grille métallique montés en série, tandis que le second était constitué d'un pré-filtre métallique, d'un précipitateur électrostatique et d'un filtre en charbon actif. La Figure 60 présente les résultats obtenus pour le premier appareil ; elle montre une évolution très atypique de l'efficacité de captation des particules en fonction de leur taille (probablement liée à une mauvaise installation du filtre dans l'appareil) et une efficacité très faible, mais finalement assez courante, pour la photocatalyse vis-à-vis du toluène.

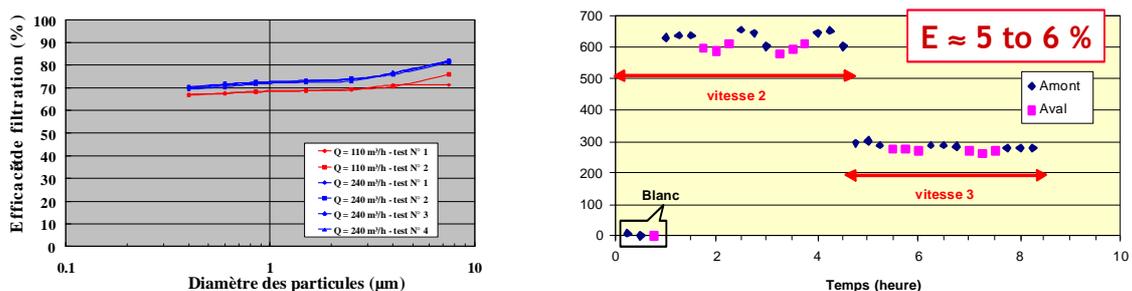


Figure 60 : Résultat des tests de performance de l'épurateur n°1 vis-à-vis des particules inertes et du toluène (concentrations en toluène en ordonnée de la figure de droite)

Bien que l'étude ne soit pas terminée, les résultats obtenus à ce jour sont donc globalement assez probants et ne remettent en cause aucun des points prévus dans le protocole imaginé. Un des objectifs affichés des travaux étant de les valoriser à l'échelle nationale puis européenne par l'établissement d'une norme, une démarche à par ailleurs d'ores et déjà été amorcée en ce sens à travers la création d'un groupe "épurateur d'air" hébergé par le comité AFNOR B44A (photocatalyse).

CHAPITRE III : CARACTERISATION DE LA RELATION ENTRE POLLUTION ATMOSPHERIQUE ET POLLUTION INTERIEURE

Dernière composante importante de la qualité de l'air intérieur, le problème de la caractérisation des transferts de polluants à travers l'enveloppe des bâtiments a été abordée dans le cadre d'une étude plus large sur la relation entre pollution atmosphérique et pollution à l'intérieur des écoles. Cette étude a fait l'objet d'un partenariat avec ATMO Poitou-Charentes. Elle a été financée par le Programme Interministériel pour une Meilleure Qualité de l'Air à l'Echelle Locale et Urbaine (PRIMEQUAL) et a servi de support à la thèse de Vlad Iordache (2003), dont j'ai assuré le co-encadrement à 50%.

L'étude s'est inscrite dans le cadre des préoccupations exprimées aux niveaux national et international de développer les connaissances sur l'état de la pollution dans les bâtiments en fonction de leur usage, et la contribution des environnements intérieurs à l'exposition des populations, en vue d'une part d'alimenter les politiques publiques sanitaires et d'autre part de fiabiliser la prise de décision en cas d'épisodes de pollution atmosphérique. Outre le fait qu'elle ait constitué au niveau national une des premières études d'envergure ciblée exclusivement sur les écoles (beaucoup d'autres ont été menées par la suite ...), notre contribution s'est démarquée d'initiatives à plus grande échelle telles que l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) par le fait que les objectifs du projet n'ont pas été limités au simple constat d'une situation existante : en conjuguant nos connaissances sur le comportement thermo-aéraulique des bâtiments et les mécanismes de transport des polluants dans les environnements confinés, nous avons ainsi développé un volet méthodologique visant à extrapoler les résultats expérimentaux à d'autres configurations environnementales ou constructives que celles testées. Bien que modélisation ait une nouvelle fois été au cœur de cette démarche, nous avons néanmoins été ici amenés à considérer une toute autre approche que celle décrite dans les chapitres précédents. En lien avec les caractéristiques physiques du problème posé et les objectifs spécifiques de l'étude, nous avons ainsi fait appel aux méthodes dites d'intelligence artificielle (logique floue et réseaux neuronaux) pour développer une série de modèles de prédiction des niveaux de concentrations intérieures en polluants d'origine atmosphérique sur la base de la connaissance des concentrations dans l'air extérieur, et de paramètres caractéristiques du bâtiment ou de son mode d'exploitation. Ces modèles de type entrée/sortie fonctionnant par apprentissage, leur développement a été opéré à partir de l'analyse des déterminants des concentrations en polluants mesurées dans un certain nombre d'écoles de l'agglomération rochelaise. Les paragraphes qui suivent présentent les moyens mis en œuvre, les méthodes utilisées et quelques résultats illustrant cette démarche de recherche en trois phases : mesure, analyse statistique et modélisation stochastique (Blondeau et al, 2005 ; Poupard et al, 2005).

1- MESURES

L'échantillon expérimental était constitué de 8 écoles de la communauté d'agglomération de La Rochelle. Pour des questions de représentativité et dans l'optique de la modélisation, ces écoles ont été sélectionnées sur des critères de variété concernant leur situation géographique (proximité des sources d'émission en polluant notamment), l'âge du bâtiment, l'état des menuiseries de façade qui conditionne directement la perméabilité à l'air de l'enveloppe, et le type de ventilation du bâtiment (ventilation naturelle par ouverture des fenêtres ou ventilation mécanique). Chaque école a fait l'objet de deux campagnes de mesures de deux semaines (l'une en hiver et l'autre au printemps ou en été) au cours desquelles ont été mesurées :

- les concentrations intérieures et extérieures en NO, NO₂, O₃ avec un pas de temps de 10 minutes,
- les concentrations intérieures et extérieures en particules en suspension (comptage optique dans 15 intervalles de taille compris entre 0.3 et 15 µm) avec un pas de temps de 1 minute,
- la température et l'humidité intérieures avec un pas de temps 10 minutes,
- les concentrations intérieures et extérieures en CO₂ (pas de temps 10 minutes également) pour la caractérisation de l'occupation de la salle de classe,
- l'ouverture des fenêtres,
- et la pression différentielle à travers l'enveloppe du bâtiment, avec un pas de temps de 5 secondes.

Parallèlement à ces mesures en continu, nous avons réalisé une mesure de la perméabilité à l'air du bâtiment en déterminant les coefficients C_s (m³.s⁻¹) et n de l'équation caractéristique reliant le débit infiltré ou exfiltré à la différence de pression de part et d'autre de la façade :

$$Q = C_s \Delta P^n \quad (87)$$

Pratiquement la connaissance de cette loi présente deux intérêts :

- Le premier est qu'en fixant une pression différentielle de référence, de 4 Pa en général, il est possible de hiérarchiser les bâtiments sur ce critère de perméabilité. En l'occurrence, nous avons pu vérifier que notre échantillon présentait une grande variabilité, les entrées d'air pour la ventilation mécanique définissant l'appartenance du bâtiment à une classe de perméabilité moyenne (Figure 61).
- Le second est que combinée aux mesures de ΔP la connaissance des coefficients C_s et n permet de caractériser finement la ventilation et le renouvellement d'air du bâtiment (Figure 62).

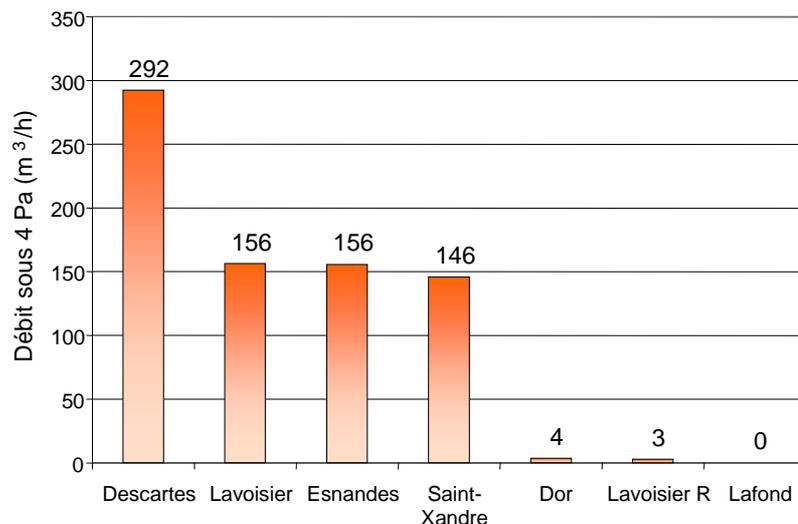


Figure 61 : Hiérarchisation des bâtiments suivant leur perméabilité à l'air

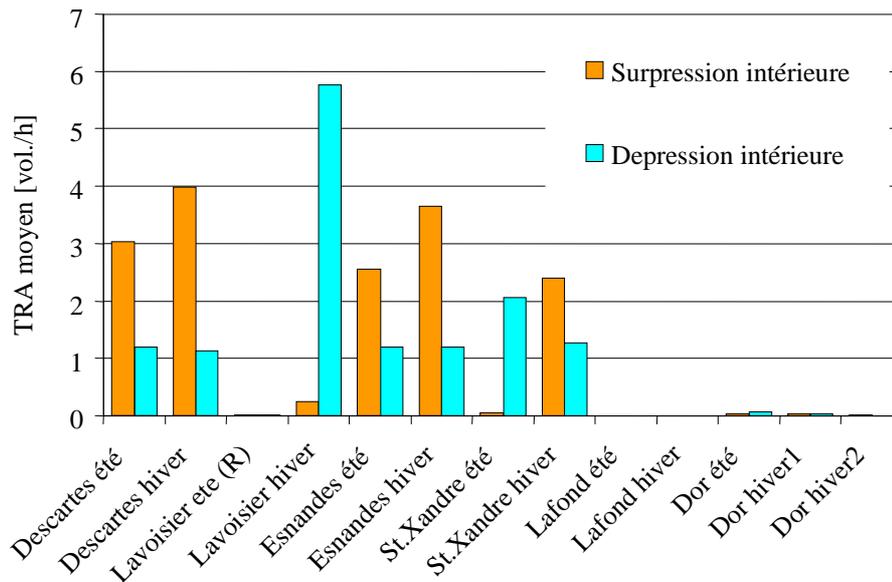


Figure 62 : Taux de renouvellement d'air moyen et débit exfiltré par les bâtiments

La Figure 63 présente les ratios de concentrations intérieure / extérieure (I/E) mesurés pour les polluants gazeux au cours de chacune des séquences expérimentales. Elle montre qu'excepté les situations où il existe manifestement une source interne de monoxyde d'azote, le niveau moyen des concentrations intérieures est inférieur à celui des concentrations extérieures, mais les ratios *I/E* sont différents suivant les espèces : ils varient entre 0 et 0.45 pour l'ozone, entre 0.5 et 1 pour le monoxyde d'azote, et entre 0.88 et 1 pour le dioxyde d'azote. Nous aurions pu conclure de cela que le taux de transfert, ou taux de pénétration dans le bâtiment du dioxyde d'azote est plus important que celui du monoxyde d'azote, qui est lui même plus important que celui de l'ozone. Une telle interprétation est toutefois réductrice et trompeuse. La notion de taux de transfert, ou de taux de pénétration, laisse en effet à penser que le phénomène trouve son origine dans les échanges aérauliques à travers l'enveloppe des bâtiments. Or, si les différences de ratios entre les différentes configurations testées, pour un même polluant, sont vraisemblablement liées à ce facteur, aucun phénomène physique ne peut expliquer que, pour un même bâtiment, la ventilation introduise proportionnellement plus de dioxyde d'azote que de monoxyde d'azote ou d'ozone dans le bâtiment. L'explication du phénomène tient donc manifestement aux processus physico-chimiques homogènes (réactions chimiques dans l'air des pièces) ou hétérogènes (interactions avec les parois, le mobilier, les vêtements, ...) qui contribuent à transformer ou éliminer une partie des molécules de monoxyde d'azote et d'ozone qui pénètrent dans les bâtiments (voir chapitre I). En ce sens, la notion de relation entre pollution atmosphérique et pollution intérieure utilisée pour caractériser les phénomènes observés est d'un point de vue physique certainement plus juste et moins pernicieuse que celle de transfert entre l'extérieur et l'intérieur.

L'analyse de l'évolution des ratios *I/E* des particules en fonction de leur granulométrie (Figure 64) a pour sa part mis en évidence le fait que le bâtiment, quel que soit ses dispositions constructives, ne constituait pas un abri à la pollution par les particules les plus fines : les ratios *I/E* sont proches de l'unité ce qui, sans autre forme de commentaires, pose un certain nombre de questions concernant l'exposition à ces particules fines des enfants scolarisés dans des établissements à proximité immédiate des sources extérieures (trafic automobile pour les particules diesel par exemple). L'augmentation des ratios avec la taille

des particules résulte quant à elle des phénomènes de remise en suspension dans l'air ambiant par l'activité des enfants (Figure 65) : plus les particules sont grosses, plus elles sont lourdes, plus facilement elles se déposent au sol et sur le mobilier, et donc plus elles sont sujettes au phénomène de remise en suspension.

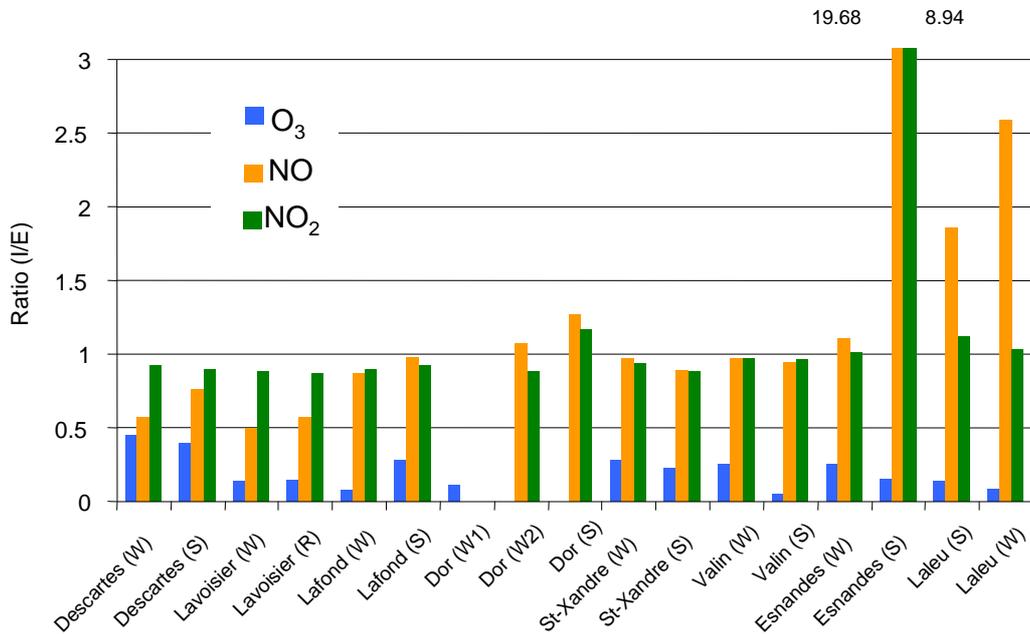


Figure 63 : Ratios de concentrations intérieure/extérieure des polluants gazeux

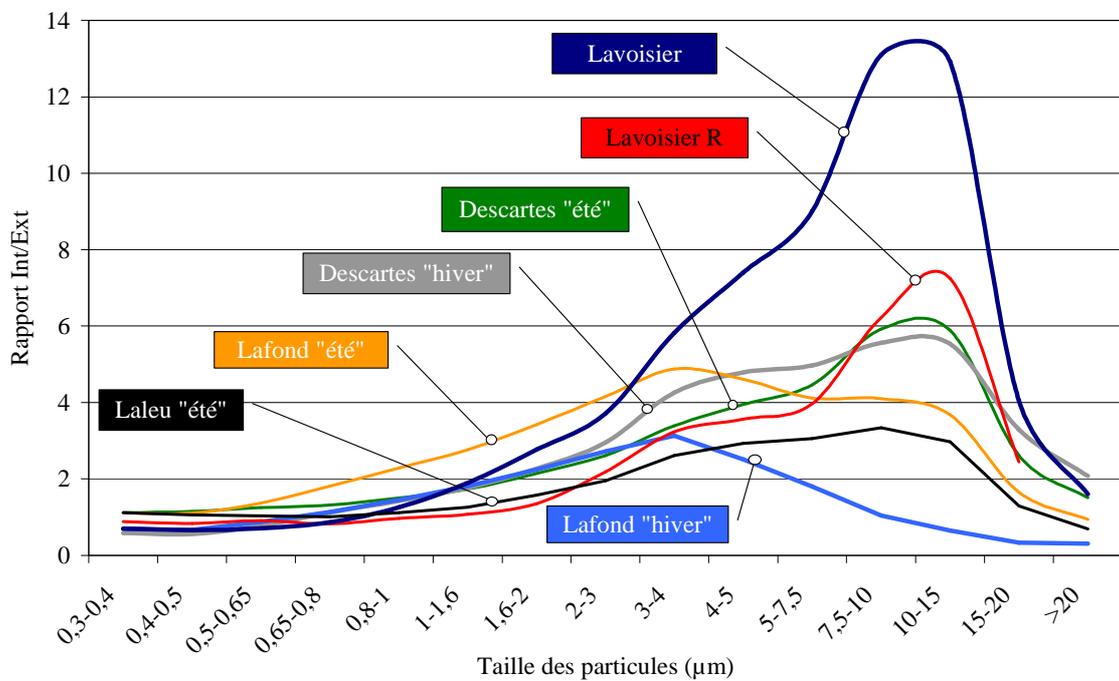


Figure 64 : Evolution du ratio I/E des particules en fonction de leur granulométrie

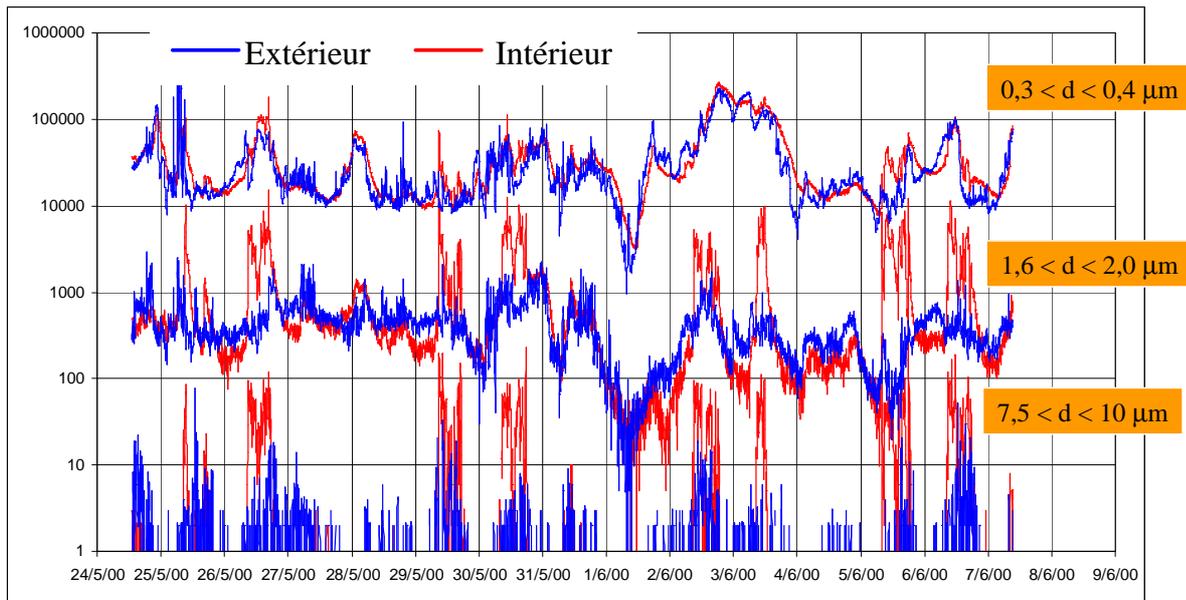


Figure 65 : Evolution des concentrations intérieures et extérieures en particules en fonction de leur granulométrie (les pics intérieurs correspondent aux périodes d'occupation)

2- RECHERCHE DES DETERMINANTS DES CONCENTRATIONS INTERIEURES

La recherche des déterminants des concentrations intérieures en polluants a été opérée à partir de la base de données expérimentale par une méthode d'analyse en composantes principales (ACP). Cette méthode permet d'identifier d'éventuelles corrélations entre les différents paramètres mesurés, et de caractériser le type de corrélation observé (corrélation positive si les deux paramètres varient dans le même sens, corrélation négative s'ils varient en sens inverse), en analysant la position relative des paramètres (variables) à l'intérieur de cercles de corrélations. Les axes de ces cercles correspondent en effet aux premières composantes du problème, c'est-à-dire aux composantes expliquant le maximum de variance (Figure 66).

Les principales conclusions qui sont ressorties de la synthèse des corrélations relevées pour chacune des séquences de mesure étaient les suivantes :

- Les concentrations intérieures en NO et NO₂ sont systématiquement corrélées à leurs concentrations extérieures respectives, ce qui démontre que la présence et le niveau de concentration de ces polluants dans les salles de classe dépend essentiellement du niveau de pollution extérieure.
- Les concentrations intérieures en ozone sont en certaines circonstances corrélées positivement aux concentrations extérieures, et en d'autres non corrélées à ces concentrations extérieures. En allant plus loin dans l'analyse, nous avons pu mettre en évidence que la relation de corrélation dépendait en réalité de la perméabilité intrinsèque de l'enveloppe des bâtiments (en configuration de fenêtres fermées) et de la gestion de l'ouverture des fenêtres (qui conditionne la perméabilité effective du bâtiment). A l'intérieur des bâtiments très perméables ou moyennement perméables (Figure 61), les concentrations en ozone sont certes plus faibles, mais suivent les fluctuations des concentrations extérieures. Les bâtiments étanches à l'air extérieur se caractérisent quant à eux par des concentrations intérieures en ozone quasi-nulles qui

s'expliquent par le faible renouvellement d'air induit : les transferts en provenance du milieu extérieur sont faibles mais aussi et surtout le temps de résidence de l'air dans les bâtiments est suffisamment long pour que les quantités d'ozone dégradé chimiquement ou au contact des parois soient importantes. Cette situation est parfaitement illustrée sur la Figure 67. Elle montre qu'à l'école Lafond, les concentrations intérieures en ozone sont quasi-nulles jusqu'à ce qu'un simple vasistas soit maintenu ouvert pendant plusieurs jours, avec pour conséquence immédiate une augmentation de la perméabilité à l'air de l'enveloppe; à partir de ce moment, le comportement observé s'apparente à celui des écoles répertoriées comme perméables ou très perméables : les concentrations intérieures fluctuent au gré des variations des concentrations extérieures tout en demeurant à un niveau sensiblement plus faible.

- Alors que les concentrations intérieures en particules fines sont très nettement corrélées (positivement) à leurs concentrations extérieures, la corrélation disparaît progressivement quand la taille des particules augmente. Les concentrations intérieures en particules grossières étant en revanche beaucoup plus nettement corrélées (positivement) aux concentrations en CO₂ (occupation), l'explication réside ici dans l'analyse de la contribution respective des phénomènes de transfert à travers l'enveloppe et de remise en suspension en fonction de la granulométrie des particules : les particules fines sont peu filtrées par l'enveloppe et se maintiennent longtemps en suspension dans l'air intérieur du fait de leur faible poids ; a contrario, la remise en suspension par l'activité des occupants constitue la principale raison à la présence de particules grossières dans l'air intérieur, ces dernières y étant par essence en très faible concentration en période d'inoccupation des locaux (Figure 65).
- La température et l'humidité intérieures n'ont pas d'influence significative sur les concentrations intérieures en polluants gazeux ou particuliers étudiés.
- Les corrélations entre concentrations intérieures en monoxyde et dioxyde d'azote sont globalement positives, et les corrélations entre concentrations intérieures en oxydes d'azote et ozone sont globalement négatives ; ces observations sont en tous points conformes aux connaissances sur les mécanismes de formation et de dégradation chimique des composés.
- Les concentrations intérieures en ozone sont dans certains cas corrélées négativement aux concentrations en particules fines, ce qui peut être interprété physiquement de deux manières : soit le phénomène trouve son origine dans la décomposition de l'ozone au contact des particules en suspension, mais un calcul a montré que même dans des conditions de pollution particulaire élevée, la surface de contact offerte par les particules en suspension est très faible comparée à celles offerte par les parois, le mobilier et les occupants, soit l'analyse statistique reflète la production d'aérosols organiques secondaires à partir de réactions chimiques impliquant l'ozone et différents COV présents dans l'ambiance. L'éventualité de ce phénomène a été démontrée par Weschler à partir d'expériences mettant en jeu le *d*-limonène (voir chapitre I, paragraphe 4.5).

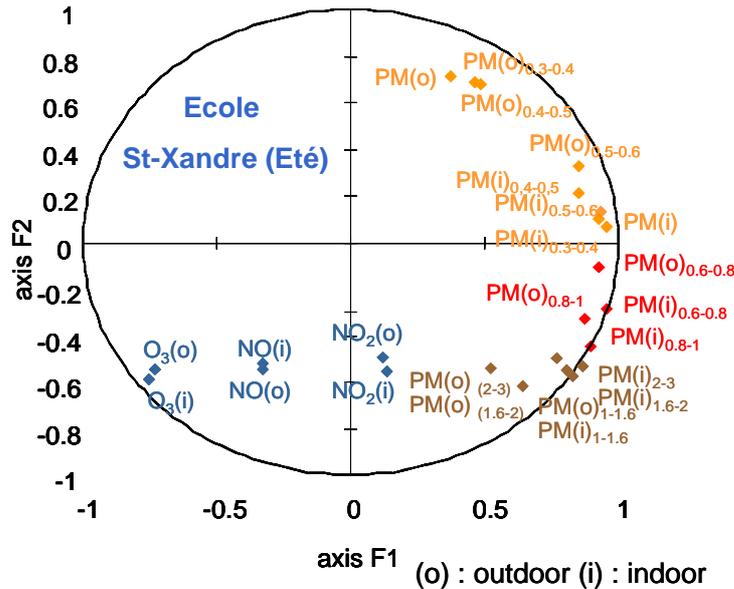


Figure 66 : Diagrammes définissant la corrélation entre les paramètres mesurés au cours de la séquence de mesure à l'école de Saint-Xandre

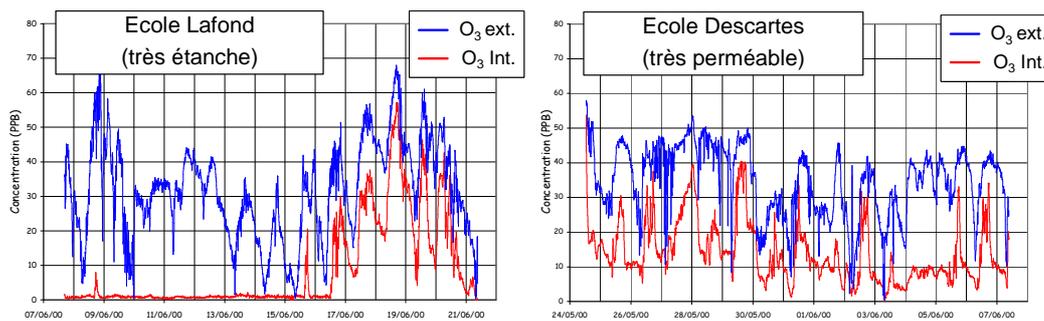


Figure 67 : Illustration de l'influence de la perméabilité de l'enveloppe du bâtiment sur la pollution intérieure par l'ozone

3- MODELISATION NEURO-FLOUE

La modélisation déterministe de la qualité de l'air intérieur telle que nous l'avons envisagée jusqu'ici présente la vertu de la compréhension des phénomènes ; par la possibilité offerte de tester à moindre coût différentes solutions techniques, elle constitue avant tout un outil d'aide à la conception de bâtiments sains. En retour, ce type d'approche requiert la connaissance d'un grand nombre de paramètres expérimentaux, ce qui la rend peu apte à simuler des configurations de bâtiment aussi complexes que celles traitées dans le cadre de l'étude dont il est ici question.

Cette réflexion nous a amené à nous tourner vers une stratégie de modélisation radicalement opposée, la modélisation stochastique, dont les principes nous sont apparus en bonne adéquation avec les caractéristiques du problème posé, mais aussi les objectifs de l'étude. Dans le contexte de l'évaluation de l'exposition chronique des enfants à la pollution atmosphérique, l'objectif n'est en effet pas tant de pouvoir prédire la dynamique des

variations de concentration en polluants à l'intérieur des salles de classe mais un niveau moyen de concentration en fonction des caractéristiques environnementales du site et des caractéristiques constructives du bâtiment.

Les modèles stochastiques sont par définition des modèles de type entrée / sortie pour lesquels la relation entre la variable de sortie (la grandeur prédite) et les paramètres d'entrée n'est pas définie explicitement par des lois physiques. Plusieurs possibilités, des plus simples aux plus complexes, peuvent donc être envisagées pour définir la fonction mathématique, ou l'ensemble de fonctions mathématiques constitutives du modèle. Nous avons en l'occurrence opté pour une stratégie combinant les principes de la théorie des réseaux de neurones et de la logique floue (méthodes neuro-floues).

Les modèles de ce type fonctionnent par apprentissage, c'est-à-dire à partir de résultats expérimentaux où figurent à la fois les valeurs des variables identifiées comme les entrées du modèle et les valeurs des variables correspondant à la grandeur ou aux grandeurs à prédire. Par diverses procédures mathématiques d'optimisation, on établit alors les connexions entre neurones qui corréleront au mieux les variables d'entrée et de sortie. Le résultat de cette procédure est illustré sur la Figure 68 pour le cas de l'ozone : suite à l'analyse statistique, les deux paramètres (variables d'entrée) dont l'influence sur le ratio I/E a été jugée significative sont le niveau de concentration extérieure et la perméabilité à l'air de l'enveloppe, caractérisée par le débit de ventilation sous une pression différentielle de 4 Pa. Sur la base des mesures réalisées dans les écoles, les fonctions d'optimisation du modèle Sugeno contribuent à définir comme support de prédiction la surface représentée sur la Figure 68. Pour une école dont il est la fois possible de spécifier le niveau de pollution extérieur et d'évaluer la perméabilité à l'air de l'enveloppe, cette surface renvoie au ratio I/E et donc par suite à la concentration intérieure.

En définitive, les modèles que nous avons développés sont donc des modèles de régression qui délivrent une prédiction du ratio I/E en interpolant ou en extrapolant « intelligemment » des données expérimentales. Pour caractériser la fiabilité de la prédiction, deux indices sont donnés en complément du résultat. Le premier, appelé indice de confiance, caractérise le nombre de données expérimentales disponibles pour l'apprentissage dans la zone de l'espace où est établie la prédiction. Le second, appelé indice de crédibilité, caractérise pour sa part la dispersion des points expérimentaux dans cette zone.

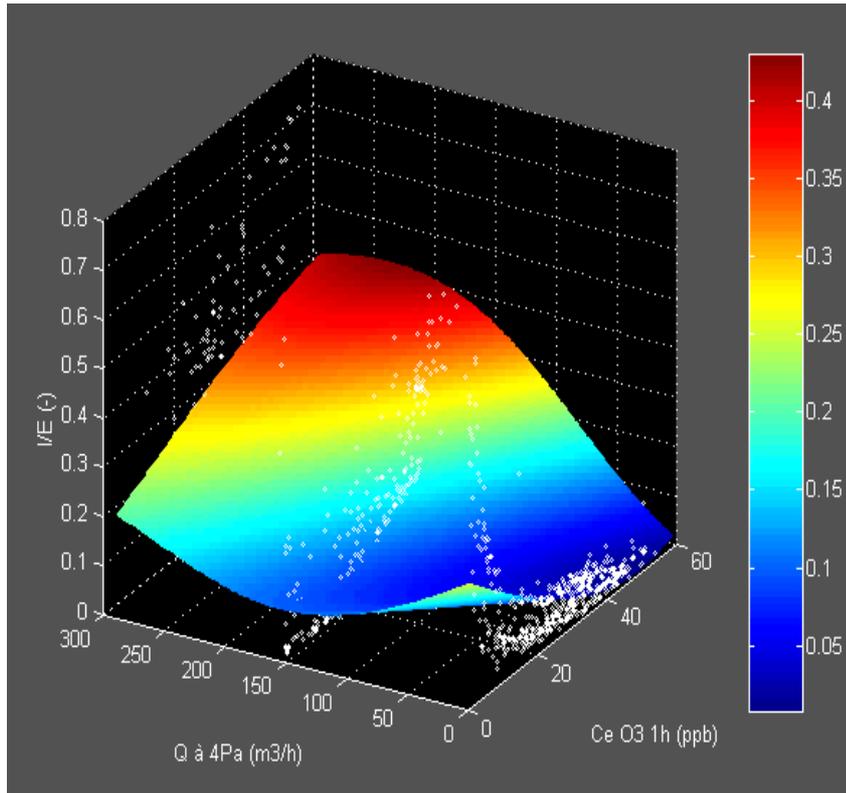


Figure 68 : Illustration du principe de modélisation neuro-floue du ratio I/E de l'ozone

Pour vérifier la pertinence des modèles proposés dans les conditions où ils sont voués à être utilisés, nous avons utilisé la base de données expérimentale amputée de deux séquences de mesures pour l'apprentissage, et comparé ensuite les ratios I/E prédits et mesurés pour ces deux séquences manquantes. Les résultats obtenus se sont révélés à la fois satisfaisants et encourageants dans la mesure où ils ont clairement démontré la pertinence des options de modélisation choisies et des choix techniques opérés. Les modèles ne sont bien sûr pas parfaits mais on trouve là une caractéristique de ce type de modèles qui ne peuvent être que bonifiés par l'implémentation de données supplémentaires dans la base d'apprentissage. En ce sens, l'intérêt que revêt la modélisation neuro-floue pour les applications qui nous concernent est qu'elle ne constitue pas un produit figé ou abouti mais au contraire une structure d'intégration et de valorisation ouverte à quiconque souhaite contribuer.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES DE RECHERCHES

Comme chacun aura pu le constater, les thématiques que nous avons traitées ont jusqu'à présent essentiellement été abordées sous l'angle de la modélisation, le recours à l'expérimentation se justifiant par la nécessité d'acquérir un minimum de données expérimentales pour alimenter les modèles et démontrer leurs capacités. Ce choix a été guidé par des considérations idéologiques, la modélisation n'étant finalement que le prolongement de notre démarche de compréhension et d'interprétation physique des phénomènes, mais aussi par des raisons pratiques ; les travaux ont en effet été réalisés dans le contexte d'un laboratoire nouvellement créé et par conséquent en phase de structuration au niveau de ses équipements scientifiques. Avec le recul et sans aucune forfanterie, il est aujourd'hui possible d'affirmer que cette situation a d'une certaine manière été source de créativité et d'originalité en nous contraignant à développer des approches sensiblement différentes de celles utilisées par nos prédécesseurs. Il est également important d'insister sur le fait que l'inspiration de ces approches a souvent été puisée au sein même du LEPTAB, par les discussions, les contacts et les coopérations engagées avec les chercheurs œuvrant dans d'autres domaines que la qualité de l'air intérieur. La méthode que nous avons proposée pour évaluer les coefficients de diffusion des polluants dans les matériaux poreux, ou l'interprétation faite des effets de l'humidité en fonction de la distribution porale de ces matériaux, illustre par exemple tout le bénéfice que nous avons pu retirer des échanges avec nos collègues travaillant sur les matériaux. La modélisation zonale de la qualité de l'air intérieur constitue un autre exemple de collaboration interne réussie par la valorisation des modèles thermo-aérauliques qu'elle a suscité. Aujourd'hui, les résultats que nous avons obtenus démontrent les liens étroits qui peuvent exister entre qualité de l'air intérieur et performance énergétique des bâtiments ; ils établissent par ailleurs un certain nombre de passerelles avec d'autres composantes de la qualité des ambiances intérieures qui soulignent la nécessité de raisonner globalement pour aborder la problématique de l'amélioration de la qualité des logements.

Les interconnexions entre la qualité de l'air intérieur et les autres composantes de la qualité des bâtiments s'expriment notamment à travers l'influence de la température et de l'humidité sur les échanges de polluants aux interfaces ambiance / matériau, les effets de la température, de la surface vitrée et des caractéristiques des vitrages sur la cinétique chimique homogène (via les réactions thermiques de combinaison et les réactions photolytiques de dissociation), ou tout simplement la démonstration que le contrôle de la qualité de l'air intérieur passe par la ventilation, éventuellement le recours à l'épuration, mais aussi par un choix de matériaux adaptés. En lien avec nos préoccupations directes, et la nécessité exprimée ci-dessus de raisonner globalement, ce dernier point revêt une importance toute particulière dans le sens où il identifie les matériaux de construction et de revêtement comme un point focal de la qualité des bâtiments. En faisant abstraction des aspects esthétiques et économiques, les matériaux sont à ce jour essentiellement choisis pour leurs propriétés thermiques (conductivité, capacité calorifique) ou acoustiques. Les choisira-t-on un jour pour leurs faibles émissions en COV dans l'ambiance⁶ ou leur capacité à réguler naturellement la qualité de l'air intérieur ? De manière plus large, est-il possible de concevoir une démarche dans laquelle le choix des matériaux s'opérerait suivant une approche multicritère qui intégrerait les aspects qualité de l'air ? Il y a véritablement là une demande forte venant des concepteurs de bâtiments qui ne

⁶ Certains pays comme la Finlande ont déjà adopté une réglementation sur ce point. Par ailleurs, la directive européenne 98/10/CEE qui vise à harmoniser les réglementations sur les produits de construction des états membres intègre cette composante (hygiène, santé et environnement) à travers la formulation d'exigences à définir par le comité technique 352 du CEN.

disposent pas de données objectives pour juger de l'impact des matériaux sur la qualité de l'air intérieur, et notamment les matériaux dits écologiques qui sont récemment apparus sur le marché. Cette sensation de dénuement se retrouve dans l'application de la démarche HQE où la qualité de l'air intérieur est clairement identifiée comme une composante importante à travers l'identification de deux cibles dédiées (n°11 « confort olfactif » et n° 13 « qualité de l'air »), mais dont le traitement se réduit dans les faits à mentionner la mise en place d'un système de ventilation assurant un renouvellement d'air minimum. L'élaboration d'une base de données sur les matériaux regroupant, outre leurs propriétés thermiques ou acoustiques, les trois paramètres caractéristiques des transferts de polluant que nous avons identifiés (isotherme de sorption, coefficient de diffusion et teneur en COV) s'inscrirait parfaitement dans la philosophie de la démarche HQE et permettrait assurément d'aller beaucoup plus loin dans la réflexion sur le rôle des matériaux. Bien que cette tâche de mesure systématique corresponde par nature davantage à la mission des centres techniques, nous avons ici encore un rôle à jouer à travers la recherche de caractéristiques physico-chimiques des matériaux ou des polluants qui permettent de corrélérer les mesures de sorption ou de diffusion, et donc de les extrapoler à d'autres polluants ou d'autres matériaux. Sans même tenir compte de la possible modification dans le temps de leurs propriétés mutuelles, la multiplicité des matériaux du bâtiment conjuguée à la multiplicité des polluants que l'on y rencontre confère en effet au problème une dimension telle qu'il ne peut être envisagé de l'étudier par la seule voie métrologique.

Concernant les aspects liés au développement des connaissances sur les mécanismes physiques et chimiques qui président à la qualité de l'air intérieur, la principale conclusion qui ressort de notre exposé est la nécessité d'identifier puis de caractériser les phénomènes de réactivité qui prennent place à la surface ou au cœur des matériaux. Nous avons montré qu'à travers leurs effets sur l'ozone et les composés azotés, ces phénomènes modifiaient de manière significative le cycle photochimique de base duquel dérivent toutes les transformations homogènes des polluants dans l'ambiance. L'existence de ces phénomènes a également été mise en évidence dans le cadre de notre étude sur le comportement des filtres en charbon actif, soulignant au passage les limites des modèles proposés. Enfin, sans que nous ne l'ayons nous même vérifié, il est désormais admis que ces phénomènes de réactivité hétérogène peuvent avoir une forte influence sur les émissions en COV par les matériaux, à travers la production de composés secondaires ; à en juger par les résultats d'études récentes (Sjöberg et Ramnäs, 2007) comme au dire de quelques experts, les quantités de quelques espèces et notamment de formaldéhyde émises par certains matériaux seraient ainsi très largement supérieures à leurs teneurs initiales, la raison invoquée étant une production de ces espèces par hydrolyse d'éléments contenus dans les colles. Quoiqu'il en soit, il est important de relever ici que le problème de la prise en compte de ces phénomènes de réactivité hétérogène ne concerne pas tant leur représentation, puisque ces phénomènes ont été étudiés et ont fait l'objet de propositions de modèles dans d'autres domaines scientifiques (catalyse hétérogène), mais bien dans la mise en œuvre d'expériences en environnement contrôlé permettant d'isoler la contribution de chacun des processus élémentaires intervenant dans les transferts de polluant entre l'ambiance et le matériau (réactivité homogène dans l'air, adsorption physique, adsorption chimique). Il s'agit là d'un challenge difficile que les enjeux et les perspectives de développement nous incitent néanmoins à relever.

Le troisième axe de développement qui ressort des travaux présentés dans ce document concerne l'étude des systèmes d'épuration de l'air intérieur. Un premier pas a été effectué en ce sens à travers l'analyse du potentiel des filtres en charbon actif pour le traitement de pollutions d'origine interne ou externe au bâtiment. Pour l'heure, l'utilisation de ces filtres n'a

été envisagée que comme une transposition des moyens et des principes utilisés dans l'industrie. Néanmoins, par la compréhension des différences de comportement que suscitent au niveau de chaque processus élémentaire de transport les conditions environnementales et opératoires propres au bâtiment, il nous semble maintenant possible d'aller plus loin dans l'analyse en proposant des solutions qui intègrent au mieux ces spécificités. Sans dévoiler totalement notre stratégie, cela pourrait se traduire par la spécification de médias adsorbants qui par leur structure poreuse exploiteraient au mieux les effets de l'humidité, ou le développement de systèmes régénérés en cycles courts par récupération de chaleur dans les centrales de traitement d'air. Il s'agit là d'un des objectifs du projet REGENAIR que nous venons d'entamer en partenariat avec la CIAT, Faure Ingénierie et l'Institut National de l'Energie Solaire (INES).

En partant du principe que quels qu'ils soient, les procédés de traitement des polluants gazeux mettent en jeu les mêmes phénomènes élémentaires d'interaction gaz/solide et/ou de réactivité homogène que nous avons d'abord abordés dans le contexte des transferts au sein de l'ambiance puis pour la modélisation des filtres en charbon actif, il est par ailleurs inutile de cacher que nous envisageons d'ores et déjà d'utiliser les mêmes approches phénoménologiques pour étendre nos recherches à l'étude de techniques comme la photocatalyse ou le plasma froid. Qu'est donc la photocatalyse si ce n'est un processus d'adsorption / désorption doublé de phénomènes de réactivité de surface induits par le rayonnement lumineux ? En quoi le principe du plasma froid diffère-t-il des phénomènes de réactivité homogène dans les ambiances intérieures, si ce n'est que ces phénomènes sont magnifiés par la production « artificielle » de radicaux libres dans l'air ? Telles sont les questions à se poser pour faire évoluer nos modèles vers ce type d'applications.

Pour conclure, et plaider au passage une dernière fois en faveur de la démarche de recherche que nous avons développée, il convient d'insister sur les nombreuses implications pratiques et les perspectives qu'ouvre la caractérisation des phénomènes de réactivité homogène et hétérogène dans les bâtiments. Nous noterons en premier lieu que la phénoménologie commune aux transports de polluants dans l'ambiance et dans les systèmes d'épuration se trouve maintenant retranscrite de manière concrète par la mise sur le marché de matériaux de revêtement dont la vocation est l'épuration passive de l'air : peintures photocatalytiques, plâtre teinté adsorbant, tissus en fibres d'adsorbant... La compréhension fine des mécanismes chimiques qui conditionnent le transfert des polluants dans les bâtiments tend également à rompre le cloisonnement qui existe tacitement entre modélisation du transport des polluants gazeux et particuliers : il est en effet désormais acquis que les transformations homogènes que subissent les monoterpènes peuvent en certaines circonstances conduire à la formation d'aérosols organiques secondaires dans l'air intérieur. Beaucoup reste à faire dans ce domaine, de l'identification des composés primaires initiateurs du processus à la qualification de la cinétique de production des particules. Le problème est vaste est difficile mais les enjeux méritent que l'on s'y attèle. Par la granulométrie (nanoparticules) et la nature des aérosols produits (composés acides dans certains cas), la compréhension de ces phénomènes constituent en effet la clé commune à de nombreux problèmes relevant de domaines aussi différents que l'évaluation du risque sanitaire lié à l'usage des produits de consommation courante dans les bâtiments résidentiels et tertiaires, la conservation du patrimoine dans les bâtiments culturels (dégradation des œuvres et des collections) ou la qualité dans les salles blanches industrielles (corrosion des composants dans l'industrie micro-électronique par exemple). De nombreuses perspectives donc à une période où les pouvoirs publics semblent enfin prendre à bras le corps les problèmes environnementaux ...

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Axley J. W. (1991) Adsorption modelling for building contaminant dispersal analysis, *Indoor Air*, 2, pp.147–171

Axley J.W. (1993) Modeling sorption transport in rooms and sorption filtration systems for building air quality analysis, *Indoor Air*, 3, pp298–309

Axley J.W. (1994) Tools for the Analysis of Gas-phase Air-cleaning Systems in Buildings. *ASHRAE Transactions, Part 2*, 100, pp.

Baroghel-Bouny V. (1994) *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. Thèse Ecole Nationale des Ponts et Chaussées

Black M.S., Wortham A.W (1999) Emissions from office equipments. *Proceedings of the 8th International conference on indoor air quality and climate, Indoor Air'99*, Edinburgh, Scotland, 8-13 August 1999, Volume 2, pp. 454-459

Blondeau P., Allard F., Tiffonnet A.L. (2000) *Etude du rôle des parois dans la gestion de la qualité de l'air intérieur*. La Rochelle : LEPTAB - Université de La Rochelle, Mars 2000 193 p. Rapport final convention n° A97-19 entre le PCA du Ministère de l'Équipement, des Transports et du Logement et l'Université de La Rochelle

Blondeau P., Tiffonnet A.L., Damian A., Amiri O., Molina J.L. (2003) Assessment of contaminant diffusivities in building materials from porosimetry tests. *Indoor Air*, 13, pp. 310-318

Blondeau P., Iordache V., Poupard O., Genin D., Allard F. (2005) Relationship between outdoor and indoor air quality in 8 French schools. *Indoor Air*, Vol 15, Issue 1, pp. 2-12.

Blondeau P., Tiffonnet A.L., Allard F., Haghghat F. (2008) Physically-based modeling of the material and gaseous contaminant interactions in buildings: models, experimental data and future developments. *In advances in Building Energy Research, Volume 2*. Editor Mat Santamouris, London: Earthscan, pp. 57-94

Bluyssen P.M., Cornelissen H.J.M., Hoogeveen A.W., Wouda P., Van der Wal J.F. (1996) The Effect of temperature on the Chemical and Sensory Emission of Indoor Materials. *Proceedings of the 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Vol.3*, Nagoya (Japan), 21-26 Juillet 1996, pp. 619-624

Bodalal A., Plett E.G., Zhang J.S., Shaw C.Y. (2001) Correlations Between the Internal Diffusion and Equilibrium Partition Coefficient of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Building Materials and the VOC Properties, *ASHRAE Transactions*, pp. 789-800

Bodalal A., Zhang J.S., Plett E.G. (1999) A method for Measuring Internal Diffusion and Equilibrium Partition Coefficient of Volatile Organic Compounds for Building Materials, *Building and Environment*, 35, pp. 101-110

Cano-Ruiz J.A., Kong D., Balas R.B., Nazaroff W.W. (1993) Removal of reactive gases at indoor surfaces: combining mass transport and surface kinetics. *Atmospheric Environment*, 27(13), pp. 1275-1289

Carniglia S.C. (1986) Construction of the Tortuosity Factor from Porosimetry. *Journal of Catalysis*, 102, pp. 401-418

- Chiang P.C., Chiang H.L., You J.H., Lin T.F., Chang P. (1993) Comparison of Adsorption Capacity of VOCs on Various Adsorbents. *Proceedings of the 6th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Vol.6, Helsinki (Finlande), 4-8 Juillet 1993*, pp. 405-410
- Colombo A. and De Bortoli M. (1992) Comparison of models used to estimate parameters of organic emissions from materials tested in small environmental chambers, *Indoor Air*, 2, pp. 49-57
- Colombo, A., M. De Bortoli, H. Knöppel, E. Pecchio and H. Vissers (1993) 'Adsorption of selected volatile organic compounds on a carpet, a wall coating, and a gypsum board in a test chamber', *Indoor Air*, vol 3, pp276-282
- Courtesy S., Blondeau P., Allard F. (2006) Comparison of various photochemical mechanisms for the modeling of indoor air quality. *Proceedings of the 8th International Conference Healthy Buildings*, Vol 4, pp. 461-467. Lisboa, June 4-8, 2006
- Courtesy S. (2007) *Contribution à la modélisation de la phénoménologie des équilibres régissant les atmosphères confinées*. Thèse de doctorat soutenue le 18 Décembre 2007 à l'Université de La Rochelle.
- Courtesy S., Blondeau P., Jouandon E., Allard F. (2008) Modeling of the production of secondary gaseous products in confined atmospheres. A paraître dans *Building and Environment*
- Cox S.S., Hodgson A.T. and Little J.C. (2001) Measuring concentrations of volatile organic compounds in vinyl flooring, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 51(8), pp.174-185
- Crump D., Bland B., Mann H., Brown V., Ross D. (1999) Personal exposure to air pollutants in Hertfordshire, England. *Proceedings of the 8th International conference on indoor air quality and climate, Indoor Air'99*, Edinburgh, Scotland, 8-13 August 1999, Volume 5, pp. 288-293
- Damian A., Blondeau P. Tiffonnet A.L. (2002) Investigating the influence of the wall materials and thickness on the reversible sink effect. *Proceedings of Indoor Air 2002, the 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, pp. 564-569. Monterey, June30 – July 5, 2002
- Damian A.M. (2003) *Modélisation zonale de la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments : application à l'évaluation de l'exposition des occupants*. Thèse de doctorat soutenue le 11 Juillet 2003 à l'Université Technique de la Construction de Bucarest
- Damian A., Blondeau P., Allard F. (2003) Distribution of room air contaminant concentrations as a function of ventilation and air cooling - A numerical investigation. *Proceedings of the 7th International Conference Healthy Buildings 2003*, Vol.2, pp. 410-415, Singapor, December 7-11, 2003
- Do D.D. (1998) *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press
- Edwards R.D., Jurvelin J., Saarela K., Jantunen M. (2001) VOC concentrations measured in personal samples and residential indoor, outdoor and workplace microenvironments in EXPLOLIS-Helsinki, Finland, *Atmospheric Environment*, 35, pp. 4531-4543
- Elkilani A.S., Baker C.G.J., Al-Shammari Q.H. and Bouhamra W.S. (2003) Sorption of volatile organic compounds on typical carpet fibers, *Environment International*, 29, pp. 575-585

- Fang L., Clausen G., Fanger P.O. (1996) The Impact of Temperature and Humidity on Perception and Emission of Indoor Air Pollutants. *Proceedings of the 7th International Conference on IAQ and Climate, Vol.4*, Nagoya (Japan), 21-26 Juillet 1996, pp. 349-354
- Grøntoft T. (2002) Dry deposition of ozone on building materials. Chamber measurements and modelling of the time-dependent deposition *Atmospheric Environment*, 36(36-37), pp. 5661-5670
- Grøntoft T., Raychaudhuri M.R. (2004) Compilation of tables of surface deposition velocities for O₃, NO₂ and SO₂ to a range of indoor surfaces. *Atmospheric Environment*, 38(4), pp. 533-544
- Gunnarsen L. (1997) The Influence of Area-Specific Ventilation Rate on the Emissions from Construction Products. *Indoor Air*, 7, pp. 116-120
- Haahtela T., Pasanen A., Saarela C. (1999) *Finnish Research Program on Environmental Health, Project « Indoor air quality control »*. Progress report, VTT, Technical Research Centre of Finland, Mars 1999. 24 p.
- Haghighat F. and De Bellis L. (1998) Material emission rates: Literature review, and the impact of indoor air temperature and relative humidity, *Building and Environment*, 33, pp. 261-277
- Hansen K.K. (1986) *Sorption Isotherms, a Catalogue*, Technical University of Denmark
- He G., Yang X. and Shaw C.Y. (2005) Material emission parameters obtained through regression, *Indoor and Built Environment*, 14, pp. 59-68
- Iordache V. (2003) *Etude de l'impact de la pollution atmosphérique sur l'exposition des enfants en milieu scolaire – Recherche de moyens de prédiction et de protection*. Thèse de doctorat soutenue le 29 Janvier 2003 à l'Université de La Rochelle
- Jørgensen R.B., Bjørseth O. and Malvik B. (1999) Chamber testing of adsorption of volatile organic compounds (VOCs) on material surfaces, *Indoor Air*, 9, pp. 2-9
- Jørgensen R.B., Dokka T.H. and Bjørseth O. (2000) Introduction of a sink-diffusion model to describe the interaction between volatile organic compounds (VOCs) and material surfaces, *Indoor Air*, 10, pp. 27-38
- Kleipeis N.E., Nelson W.C., Ott W.R., Robinson J., Tsang A.M., Switzer P., Behar J.V., Hern S., Engelmann W. (2001) The national human activity pattern survey (NHAPS): A resource for assessing exposure to environmental pollutants. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 11(3), pp. 231-252
- Kumar H. and Siddaramaiah (2005) A study of sorption/desorption and diffusion of substituted aromatic probe molecules into semi interpenetrating polymer network of polyurethane/polymethyl methacrylate, *Polymer*, 46, pp. 7140-7155
- Li F. and Niu J. (2005) Simultaneous estimation of VOCs diffusion and partition coefficients in building materials via inverse analysis, *Building and Environment*, 40, pp. 1366-1374
- Little J.C., Hodgson A.T. and Gadgil A.J. (1994) Modeling emissions of volatile organic compounds from new carpets, *Atmospheric Environment*, 28, pp. 227-234
- Meininghaus R., Knudsen H.N., Gunnarsen L. (1998) Diffusion and sorption of volatile organic compounds in indoor surface materials. *Proceedings of the 3rd International Conference on Indoor Air Quality, Ventilation and Energy Conservation in Buildings*, Lyon, 19-21 Novembre 1998, Vol. 1, pp. 33-37

- Nazaroff W.W. and Cass G.R. (1986) Mathematical modeling of chemically reactive pollutants in indoor air, *Environmental Science and Technology*, 20, pp. 924–934
- Nazaroff W.W. and Cass G.R. (1989) Mass-transport aspects of pollutant removal at indoor surfaces, *Environment International*, 15, pp. 567–584
- Neretnieks I., Christiansson J., Romero L., Dagerholt L., Yu J.W. (1993) Modeling of Emission and Re-emission of Volatile Organic Compounds from Building Materials with Indoor Air Applications. *Indoor Air*, 3, pp. 2-11
- Nicolas M. (2006) *Ozone et qualité de l'air intérieur: interactions avec les produits de construction et de décoration*. Thèse de doctorat de l'Université Paris 7 – Denis Diderot. Soutenue le 12 Octobre 2006. 231 p.
- Nielsen P.A. (1985) The Influence of Ageing and Air Change on the Emission Rate of Gases and Vapours from some Building Materials. *Proceedings of the CLIMA 2000 World Congress on Heating, Ventilating, and Air-Conditioning, Vol.4*, Copenhagen, 25-30 Août 1985, pp. 207-213
- Otson R., Fellin P., Davis C.S. (1995) Effects of Ventilation, Temperature, Sources, and Sinks on VOC Levels in a Residence. *Proceedings of the 2nd International Conference on Indoor Air Quality, Ventilation, and Energy Conservation in Buildings, Vol.1*, Montreal (Canada), 9-12 Mai 1995, pp. 85-92
- Popescu R.S. (2008) *Caractérisation du comportement des filtres à adsorption pour le traitement de l'air intérieur*. Thèse de doctorat soutenue le 26 Juin 2008 à l'Université Technique de la Construction de Bucarest.
- Poupard O., Blondeau P., Iordache V., Allard F. (2005) Statistical Analysis of Parameters Influencing the Relationship Between Outdoor and Indoor Air Quality in Schools. *Atmospheric Environment*, Vol. 39, Issue 11, pp. 2071-2080
- Radulescu-Bouilly C., Allard F., Blondeau P., Collignan B., Popescu R.S., Sjöberg A. (2006) A Physically-Based Analysis of the Interactions between Humidity and VOCs in Building Materials. *Proceedings of the 8th International Conference Healthy Buildings*, Vol 4, pp. 89-94. Lisboa, June 4-8, 2006
- Radulescu-Bouilly C. (2007) *Caractérisation de l'influence de l'humidité sur les interactions entre les polluants gazeux et les matériaux du bâtiment*. Thèse de doctorat soutenue le 23 Février 2007 à l'Université de La Rochelle
- Ramazan, K.A., Syomin D., Finlayson-Pitts B.J. (2004) The photochemical production of HONO during the heterogeneous hydrolysis of NO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(14), pp. 3836-3843
- Roache N., Howard E., Guo Z., Fortmann R. (1996) Observations on application of the field and laboratory emission cell (FLEC) for latex paint emissions - Effect of relative humidity. *Proceedings of the 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Vol. 2*, Nagoya (Japon), 21-26 Juillet 1996, pp. 657-662
- Roulet C.A. (1987) *Energétique du bâtiment, Tome I*. Lausanne : Presses Polytechniques Romandes, 225 p.
- Rutherford S.W. (2002) Application of cooperative multimolecular sorption theory for characterisation of water adsorption equilibrium in carbon, *Carbon*, 41, pp.579-625
- Ruthven D.M. (1984) *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley&Sons

- Sander R. (1999) *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3)*, www.henrys-law.org
- Sarwar G., Corsi R., Kimura Y., Allen D. and Weschler C.J. (2002) Hydroxyl radicals in indoor environments, *Atmospheric Environment*, 36, pp. 3973–3988
- Seinfeld J.H. (1986) *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley and Sons, New York
- Silberstein S. (1989) *A Gypsum Wallboard Formaldehyde Sorption Model*, National Institute for Standards and Technology (NIST), Document no NISTDIR 89-4028, Gaithersbourg, US
- Singer B.C., Revzan K.L., Hotchi T., Hodgson A.T. and Brown N.J. (2004) Sorption of organic gases in a furnished room, *Atmospheric Environment*, 38, pp. 2483–2494
- Sjöberg A., Ramnäs O. (2007) An experimental parametric study of VOC from flooring systems exposed to alkaline solutions, *Indoor Air*, 17(6), pp. 450-457
- Stoeckli F., Guillot A., Hugi-Cleary D., Slasli A.M. (2000) Pore size distributions of active carbons assessed by different techniques, *Carbon*, 38, pp. 929-941
- Tichenor B.A. (1996) Overview of source/sink characterization methods, *ASTM STP*, 1287, pp. 9–19
- Tichenor B.A., Guo Z., Dunn J.E., Sparks L.E. and Mason M.A. (1991) The interaction of vapour phase organic compounds with indoor sinks, *Indoor Air*, 1, pp. 23–35
- Tien C. (1994) *Adsorption Calculations and Modeling*. Newton (MA): Butterworth
- Tiffonnet A.L., Blondeau P., Allard F. (2001a) Prediction of Indoor VOC Concentrations resulting from Building Materials Emission. *Proceedings of the “Clima 2000” Conference, 7th International World Congress, CD Rom*. Naples, Italie, September 15-18, 2001
- 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 soutenue le 21 Janvier 2000 à l'Université de La Rochelle
- Tiffonnet A.L., Blondeau P., Allard F. (2001b) Numerical study of the influence of environmental parameters on the VOC emission and sink effects. *Proceedings of the “IAQVEC 2001” Conference, 4th International Conference on Indoor Air Quality, Ventilation and Energy Conservation in Buildings*. Vol.3, p.1999-2006. Changsha, Hunan, Chine, October 2-5, 2001
- Tiffonnet A.L., Blondeau P., Allard F., Haghghat F. (2002) Sorption isotherms of acetone on various building materials. *Indoor and Built Environment*, 11, pp.95-104
- Treybal R.E. (1981) *Mass Transfer Operations*, Boston: McGraw Hill International
- Weschler C.J., Shields H.C. (1997) Potential reactions among indoor pollutants. *Atmospheric Environment*, 31(21), pp. 3487-3495.
- Weschler C.J., Shields H.C. (1999) Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles. *Atmospheric Environment*, 33, pp. 2301-2312.
- Weschler C.J. (2000) Ozone in indoor environments: Concentration and chemistry. *Indoor Air*, 10(4), pp. 269-288
- Weschler C.J. (2004) Chemical reactions among indoor pollutants: What we've learned in the new millennium. *Indoor Air*, 14(SUPPL. 7), pp. 184-194.

- Won D., Corsi R. and Rynes M. (2001) Sorptive interactions between VOCs and indoor materials, *Indoor Air*, 11, pp. 246–256
- Won D., Corsi R.L. and Rynes M. (2000) New indoor carpet as an adsorptive reservoir for volatile organic compounds, *Environmental Science and Technology*, 34, pp. 4193–4198
- Yang R.T. (1987) *Gas separation by adsorption processes*. Stoneham (MA): Butterwoths Publishers
- Zhang L.Z., Niu J.L. (2003) Effects of substrate parameters on the emissions of volatile organic compounds from wet coating materials. *Building and Environment*, 38, pp. 939-946

ANIMATION SCIENTIFIQUE, RESPONSABILITES COLLECTIVES ET DISTINCTIONS

1- DIFFUSION DES CONNAISSANCES

La diffusion des connaissances est à mon sens une mission incontournable pour tout chercheur œuvrant dans le domaine des sciences pour l'ingénieur. Je m'y suis particulièrement investi au cours de mes 10 années d'exercice d'enseignant-chercheur.

La première des actions en ce sens concerne bien sûr le développement du cours sur la caractérisation, la perception et les moyens d'amélioration de la qualité de l'air intérieur que je dispense chaque année aux étudiants de l'Université de La Rochelle et de l'ENTPE.

Mon domaine d'activité abordant une thématique émergente depuis quelques années, et constituant dans le même temps une niche très peu développée en France, je suis également fréquemment sollicité pour animer des conférences à destination des professionnels de la santé ou du bâtiment (voir paragraphe 7 de la liste des publications et communications). Ces interventions donnent le plus souvent lieu à la mise à disposition du public du support de la présentation orale, à la publication d'un document de synthèse dans les actes de la manifestation, voire à la publication d'un article complet dans une revue technique.

Enfin, ma contribution active à la diffusion des connaissances se manifeste par mon appartenance à la Société Internationale de la Qualité de l'Air Intérieur (ISIAQ) et à son pendant au niveau national, le Réseau Santé Environnement Intérieur qui est piloté par l'INERIS. Dans le cadre de ce réseau, je rédige régulièrement des synthèses d'articles pour le bulletin de veille qui paraît trimestriellement et est diffusé gratuitement à plus de mille personnes en France et dans le monde de la Francophonie. J'ai aussi et surtout présidé le comité d'organisation des 2^{èmes} Journées RSEIN/OQAI⁷ « Qualité de l'air dans les logements » qui ont réuni près de 200 participants à La Rochelle les 7 et 8 Juin 2007. Ces journées, organisées tous les 2 ans, se déroulent sous la forme de conférences invitées ; elles visent à présenter à la communauté professionnelle les avancées résultant des projets de recherche menés dans le domaine de la qualité de l'air intérieur.

2- ENCADREMENTS DE DEA ET STAGES RECHERCHE DE NIVEAU DEA

- 1994 L. SANDU *Potentiel de rafraîchissement de la surventilation nocturne*. DEA Aérodynamique et Mécanique des fluides, Combustion, Thermique de l'Université de Poitiers. Durée : 5 mois
- 1996 M. MUSY *Potentiel climatique de la surventilation – Rôle de l'inertie*. DEA génie civil de l'Ecole Centrale de Nantes, l'INSA de Rennes, l'Université du Havre, l'Université de Nantes et l'Université de La Rochelle. Durée : 6 mois
- 1996 A.L. TIFFONNET *Caractérisation de l'émission d'éléments polluants par les matériaux de construction*. DEA génie civil de l'Ecole Centrale de Nantes,

⁷ Réseau Santé Environnement Intérieur / Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur

l'INSA de Rennes, l'Université du Havre, l'Université de Nantes et l'Université de La Rochelle. Durée : 6 mois

- 1999 V. IORDACHE *Prédiction des concentrations intérieures en polluants : modèles physiques et statistiques*. DEA génie civil de l'Ecole Centrale de Nantes, l'INSA de Rennes, l'Université du Havre, l'Université de Nantes et l'Université de La Rochelle. Durée : 6 mois
- 1998 A. DAMIAN *Développement d'un outil de prédiction des concentrations intérieures en polluants – Application à l'évaluation du risque sanitaire lié à la pollution des bâtiments*. Stage recherche au LEPTAB ayant permis une dispense de DEA. Durée : 3 mois
- 2001 B. RONCHETTI, étudiant en dernière année d'école d'ingénieur à l'Université de Porto Alegre (Brésil) *Analyse phénoménologique des interactions entre polluants gazeux et humidité dans les matériaux du bâtiment*. Stage recherche au LEPTAB. Durée : 5 mois
- 2002 C. BRESOLIN, étudiant en dernière année d'école d'ingénieur à l'Université de Porto Alegre (Brésil). *Modélisation du transfert de polluants gazeux à travers les centrales de traitement d'air*. Stage recherche au LEPTAB. Durée : 5 mois
- 2004 R. S. POPESCU. *Modélisation du comportement dynamique des filtres en charbon actif installés dans les centrales de traitement d'air*. Stage recherche au LEPTAB ayant permis une dispense de DEA. Durée : 4 mois

3- ENCADREMENTS ET JURYS DE THESE

- A.L. TIFFONNET. *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*. 21 Janvier 2000 – Université de La Rochelle. Co-encadrement à 50% du temps avec F. Allard
- V. IORDACHE. *Etude de l'impact de la pollution atmosphérique sur l'exposition des enfants en milieu scolaire – Recherche de moyens de prédiction et de protection*. 29 Janvier 2003 – Université de La Rochelle. Co-encadrement à 50% du temps avec F. Allard
- A. DAMIAN. *Modélisation zonale de la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments : application à l'évaluation de l'exposition des occupants*. 11 Juillet 2003 – UTC Bucarest. Co-encadrement à 50% du temps avec F. Allard
- C. RADULESCU-BOUILLY. *Caractérisation de l'influence de l'humidité sur les interactions entre les polluants gazeux et les matériaux du bâtiment*. 23 Février 2007 – Université de La Rochelle. Co-encadrement à 50% du temps avec F. Allard
- S. COURTEY. *Contribution à la modélisation de la phénoménologie des équilibres régissant les atmosphères confinées*. 18 Décembre 2007 – Université de La Rochelle. Co-encadrement à 50% du temps avec F. Allard

- ROCHEREAU. *Traitement combiné particules / composés organiques volatils sur médias fibreux à base de carbone activé*. 13 Décembre 2007 – Ecole des Mines de Nantes
- R.S. POPESCU. *Caractérisation du comportement des filtres à adsorption pour le traitement de l'air intérieur*. 26 Juin 2008 – UTC Bucarest. Co-encadrement à 50% du temps avec F. Allard

4- RESPONSABILITES SCIENTIFIQUES ET ADMINISTRATIVES

2004-2006	Membre du Conseil Scientifique de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)
1999-2001	Membre suppléant de la commission de spécialistes 60 ^{ième} et 62 ^{ième} sections de l'Université de La Rochelle
2003-2005	Membre titulaire de la commission de spécialistes 60 ^{ième} et 62 ^{ième} sections de l'Université de La Rochelle
2001-2005	Responsable de la Maîtrise Ingénierie du bâtiment, spécialité Equipements Techniques et Energie de l'Université de La Rochelle
2005	Membre du conseil scientifique de la conférence internationale Indoor Air'2005, Pékin, 4-9 Septembre 2005
2006-2007	Membre du conseil de laboratoire du LEPTIAB
2007	Membre du conseil scientifique des Journées RSEIN/OQAI « Qualité de l'air dans les logements », La Rochelle, 7 et 8 Juin 2007
2000-	“Reviewer” récurrent pour les revues internationales <i>Indoor Air</i> , <i>Atmospheric Environment</i> , <i>ASHRAE Transactions</i> , <i>Building and Environment</i> , <i>Journal of the Air&Waste Management</i> et <i>Environmental Sciences and Technologies</i>

5- ORGANISATION DE MANIFESTATIONS SCIENTIFIQUES

2001	Co-organisateur du Workshop France / Etats-Unis « Air pollutants dynamics in Buildings » dans le cadre du programme de coopération scientifique ARIEL/Conférence des Grandes Ecoles, La Rochelle, 20-21 Août 2001, 29 participants
2003	Membre du comité d'organisation des Rencontres de l'Association Universitaire de Génie Civil (AUGC), La Rochelle, 2-3 Juin 2003, 180 participants
2007	Président du comité d'organisation des Journées RSEIN/OQAI « Qualité de l'air dans les logements », La Rochelle, 7 et 8 Juin 2007, 210 participants

6- DISTINCTIONS SCIENTIFIQUES

1997	2 ^{ième} prix de thèse de l'Université de La Rochelle
2003	Prix du meilleur poster pour l'article « Distribution of room air contaminant concentrations as a function of ventilation and air cooling - A numerical investigation, 7 th International Conference Healthy Buildings 2003, Singapour, 7-11 Décembre 2003

2005 Prix du meilleur article publié dans la revue Indoor air pour la période 2002-2005 remis à l'occasion de la cérémonie d'ouverture de la 10th *International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Indoor Air 2005*, Beijing, 4-9 Septembre 2005

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

1- CONTRIBUTION A UN OUVRAGE GENERAL

1. ALLARD F., **BLONDEAU P.**, TIFFONNET A.L. *Qualité de l'air intérieur : Etat des lieux et bibliographie*. N° ISBN 2.11.085616.5 - 1998. Edité par le Ministère de l'Equipement, des Transports, et du Logement, 180 p.
2. ALLARD F., TIFFONNET A.L., ABADIE M., **BLONDEAU P.** *Groupe de Pilotage sur la Qualité des Ambiances (GPQA) – Groupe 1 : Qualité de l'Air – Synthèse et analyse prospective des travaux réalisés*. Edité par le Plan Urbanisme Construction Architecture du Ministère de l'Equipement, des Transports, et du Logement. Coll. Recherches n°142, Octobre 2002, 175 p.
3. GHIAUS C, IORDACHE V., ALLARD F., **BLONDEAU P.** Outdoor-indoor pollutant transfer, in *Natural ventilation in the urban environment*, Editors : C. Ghiaus & F. Allard, Earthscan, pp. 124-135, 2005
4. **BLONDEAU P.**, TIFFONNET A.L., ALLARD F., HAGHIGHAT F. Physically-based modeling of the material and gaseous contaminant interactions in buildings: models, experimental data and future developments. In *advances in Building Energy Research, Volume 2*. Editor Mat Santamouris, London: Earthscan, 2008, pp. 57-94

2- PUBLICATIONS DANS DES REVUES INTERNATIONALES AVEC COMITE DE LECTURE

1. **BLONDEAU P.**, SPÉRANDIO M., ALLARD F. Night Ventilation for Building Cooling in Summer. *Solar Energy*, 1997, 61 (5), pp. 327-335
2. HAGHIGHAT F., ALLARD F., MEGRI A. C., **BLONDEAU P.**, SHIMOTAKAHARA R. Measurement of Thermal Comfort and Indoor Air Quality Aboard 43 Flights on Commercial Airlines. *Indoor Built Environment*, 8, 1999, pp. 58-66
3. **BLONDEAU P.**, ALLARD F., SPERANDIO M., HAGHIGHAT F. Detailed Modeling of Gas-Phase Chemistry Mechanisms in IAQ Simulation. *ASHRAE Transactions*, 1998, V. 104, Pt. 2
4. **BLONDEAU P.**, SPERANDIO M., ALLARD F. Multicriteria Analysis of Ventilation in Summer Period. *Building and Environment*, 37, 2002, pp. 165-176
5. TIFFONNET A.L., **BLONDEAU P.**, ALLARD F., HAGHIGHAT F. Sorption isotherms of acetone on various building materials. *Indoor and Built Environment*, 11, 2002, pp.95-104.
6. **BLONDEAU P.**, TIFFONNET A.L., DAMIAN A., AMIRI O., MOLINA J.L. Assessment of contaminant diffusivities in building materials from porosimetry tests. *Indoor Air*, 13, 2003, pp. 310-318
7. **BLONDEAU P.**, IORDACHE V., POUPARD O., GENIN D., ALLARD F. Relationship between outdoor and indoor air quality in 8 French schools. *Indoor Air*, Vol 15, Issue 1, 2005, pp. 2-12.
8. POUPARD O., **BLONDEAU P.**, IORDACHE V., ALLARD F. Statistical Analysis of Parameters Influencing the Relationship Between Outdoor and Indoor Air Quality in Schools. *Atmospheric Environment*, Vol. 39, Issue 11, 2005, pp. 2071-2080
9. HUANG H., HAGHIGHAT F., **BLONDEAU P.** VOC Adsorption on Material: Influence of Gas Phase Concentration, Relative Humidity and VOC Type. *Indoor Air*, Vol 16, Issue 3, 2006, pp. 236-247
10. COURTEY S., **BLONDEAU P.**, JOUANDON E., ALLARD F. Modeling of the production of secondary gaseous products in confined atmospheres. A paraître dans *Building and Environment*

3- PUBLICATIONS DANS DES REVUES NATIONALES AVEC COMITE DE LECTURE

1. CHRAIBI A., JAFFRIN A., BENTOUNES N., **BLONDEAU P.** Régénérateur de solution hygroscopique de triéthylène glycol construit sur une chaudière à condensation (TEG dessiccant fluid concentrator). *Entropie: Energétique et dynamique des systèmes complexes*, n° 188-189, 1995, p.183
2. **BLONDEAU P.**, GINESTET A., SQUINAZI F., RIBOT B., DE BLAY F. Les épurateurs d'air : la solution ou le pire ? *Pollution Atmosphérique*, 194, pp. 160-164

4- PUBLICATIONS DANS DES REVUES TECHNIQUES

1. **BLONDEAU P.**, ABADIE M. Le rôle des matériaux sur la qualité de l'air intérieur. *CVC*, n°830 et 831, Septembre/Octobre 2004, pp. 28-29.

5- PUBLICATIONS DANS DES CONGRES INTERNATIONAUX AVEC ACTES

1. **BLONDEAU P.**, SPERANDIO M., SANDU L. Potentialités de la ventilation nocturne pour le rafraîchissement des bâtiments du Sud de l'Europe. *Proceedings of the European Conference on Energy Performance and Indoor Climate in Buildings*, Vol. 2, Lyon, 24-26 Novembre 1994, p. 463-469
2. **BLONDEAU P.**, SPÉRANDIO M., ALLARD F. Night accelerated ventilation experiments for building cooling in summer. *Proceedings of the 2nd International Conference on Indoor Air Quality, Ventilation and Energy Conservation in Buildings*, Vol. 1, Montréal, 9-12 Mai 1995, p. 337-344
3. **BLONDEAU P.**, SPÉRANDIO M., ALLARD F. Night Accelerated Ventilation and Air Conditioning for Buildings Cooling in Summer. *Proceedings of the International Symposium Passive Cooling of Buildings*, Athènes, 19-20 Juin 1995, p. 225-232
4. **BLONDEAU P.**, ALLARD F., HAGHIGHAT F. Prediction and Assessment of Indoor Air Quality. *Proceedings of the 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, Nagoya, 21-26 Juillet 1996, Vol.2, p. 815-820
5. **BLONDEAU P.**, SPERANDIO M., ALLARD F., HAGHIGHAT F. A new reactive model for indoor air quality analysis. *Proceedings of the 2nd International Conference Buildings and the Environment*, Paris, 9-12 Juin 1997, pp. 357-364
6. TIFFONNET A.L., **BLONDEAU P.**, ALLARD F. Experimental characterisation of sorption phenomena of VOCs on building materials. *Proceedings of the Second European Conference on Energy Performance and Indoor Climate in Buildings*. Lyon, 19-21 Novembre 1998, Vol.1, p.13-18
7. IORDACHE V., GHIAUS C., **BLONDEAU P.**, ALLARD F. Statistical prediction model of the indoor/outdoor air pollutant transfer. *Proceedings of ROOMVENT 2000*, Vol.2, pp.1219-1224. Reading, 8-9 Juillet 2000
8. TIFFONNET A.L., **BLONDEAU P.**, AMIRI O., ALLARD F. Assessment of contaminant diffusivities in building materials from porosity tests. *Proceedings of Healthy Buildings 2000 Conference*, Vol. 4, pp.197-202. Espoo, Finlande, August 6-10, 2000.
9. TIFFONNET A.L., **BLONDEAU P.**, ALLARD F. Adsorption isotherms of acetone on building materials. *Proceedings of Healthy Buildings 2000 Conference*. Vol. 4, pp.203-210. Espoo, Finlande, August 6-10, 2000
10. MOLINA J.L., MUSY M., **BLONDEAU P.**, BLANCO A. Modelling the indoor air quality of single zone buildings taking into account air movements and sorption effects. *Proceedings of Healthy Buildings 2000 Conference*. Vol. 4, pp.137-142. Espoo, Finlande, August 6-10, 2000
11. TIFFONNET A.L., **BLONDEAU P.**, ALLARD F. Prediction of Indoor VOC Concentrations resulting from Building Materials Emission. *Proceedings of the "Clima 2000" Conference, 7th International World Congress, CD Rom*. Naples, Italie, September 15-18, 2001.
12. IORDACHE V., GENIN D., **BLONDEAU P.**, LONGUET E., BURLOT M., ALLARD F. Real-time pollution monitoring in four primary schools in La Rochelle 2001. *Proceedings of the "Clima 2000" Conference, 7th International World Congress, CD Rom*. Naples (I), September 15-18, 2001.
13. TIFFONNET A.L., **BLONDEAU P.**, ALLARD F. Numerical study of the influence of environmental parameters on the VOC emission and sink effects. *Proceedings of the "IAQVEC 2001" Conference, 4th International Conference on Indoor Air Quality, Ventilation and Energy Conservation in Buildings*. Vol.3, p.1999-2006. Changsha, Hunan, Chine, October 2-5, 2001.
14. DAMIAN A., **BLONDEAU P.**, TIFFONNET A.L. Investigating the influence of the wall materials and thickness on the reversible sink effect. *Proceedings of Indoor Air 2002, the 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, pp. 564-569. Monterey, June30 – July 5, 2002
15. POUPARD O., **BLONDEAU P.**, IORDACHE V., ALLARD F. Statistical analysis of parameters influencing the relationship between outdoor and indoor air quality. *Proceedings of the 7th International Conference Healthy Buildings 2003*, Vol.2, pp. 272-277, Singapor, December 7-11, 2003
16. DAMIAN A., **BLONDEAU P.**, ALLARD F. Distribution of room air contaminant concentrations as a function of ventilation and air cooling - A numerical investigation. *Proceedings of the 7th International Conference Healthy Buildings 2003*, Vol.2, pp. 410-415, Singapor, December 7-11, 2003
17. HUANG H., HAGHIGHAT F., **BLONDEAU P.** VOC Adsorption on Material: Influence of Gas Phase Concentration, Relative Humidity and type of VOC. *Proceedings of the 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Indoor Air 2005*, pp.2165-2169, Beijing, September 4-9, 2005

18. **BLONDEAU P.**, POPESCU R., COLDA I. On the use of activated carbon filters in buildings. *Proceedings of the 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Indoor Air 2005*, pp.2935-2939, Beijing, September 4-9, 2005
19. DAMIAN A., **P. BLONDEAU**, ALLARD F. Investigation of the influence of three building materials on the mean air quality in a ventilated room. *Proceedings the 8th REHVA World Congress CLIMA 2005, CD Rom*. Lausanne, October 9-12, 2005
20. IORDACHE V., GHIAUS C., **BLONDEAU P.**, ALLARD F. Statistical prediction of the indoor O3 concentration level in eight schools in La Rochelle, France. *Proceedings the REHVA World Congress CLIMA 2005, CD Rom*. Lausanne, October 9-12, 2005
21. RADULESCU BOUILLY C., ALLARD F., **BLONDEAU P.**, COLLIGNAN B., POPESCU R., SJOBERG A. A Physically-Based Analysis of the Interactions between Humidity and VOCs in Building Materials. *Proceedings of the 8th International Conference Healthy Buildings*, Vol 4, pp. 89-94. Lisboa, June 4-8, 2006.
22. COURTEY S., **BLONDEAU P.**, ALLARD F., Comparison of various photochemical mechanisms for the modeling of indoor air quality. *Proceedings of the 8th International Conference Healthy Buildings*, Vol 4, pp. 461-467. Lisboa, June 4-8, 2006.
23. POPESCU R.S., **BLONDEAU P.**, JOUANDON E., COLDA I. Breakthrough time of activated-carbon filters used in residential and office buildings – Modelling and comparison with experimental data. *Proceedings of the REHVA World Congress CLIMA 2007, CD Rom*. Helsinki, June 10-14, 2007
24. COURTEY S., **BLONDEAU P.**, ALLARD F. Production of secondary products in confined atmospheres *Proceedings of the IAQVEC 2007 Conference, 6th International Conference on Indoor Air Quality, Ventilation and Energy Conservation in Buildings, CD Rom*. Sendai, Japan, October 28-31, 2007.
25. POPESCU R.S., **BLONDEAU P.**, JOUANDON E., COLDA I. Physically-based modeling of the influence of humidity on the efficiency of activated-carbon filters. *Proceedings of the 11th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Indoor Air 2008, CD Rom*. Copenhagen, August 17-22, 2008
26. COURTEY S., **BLONDEAU P.**, ALLARD F. Nitrous acid concentration indoors: A modelling assessment. *Proceedings of the 11th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Indoor Air 2008, CD Rom*. Copenhagen, August 17-22, 2008
27. GINESTET A., **BLONDEAU P.**, FROCHOT D. *et al* A new test method for indoor air cleaner efficiency determination and harmlessness assessment. *Proceedings of the 11th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Indoor Air 2008, CD Rom*. Copenhagen, August 17-22, 2008

6- CONFERENCES INVITEES A L'OCCASION DE MANIFESTATIONS INTERNATIONALES

1. ALLARD F., **BLONDEAU P.**, SPERANDIO M. Multicriteria Analysis of ventilation in summer period. *ALPHA ECOSOL*, Mexico 29/31-10-1998.
2. ALLARD F., **BLONDEAU P.**, TIFFONNET A.L. Indoor Air Quality for Health and Comfort: Modeling aspects of indoor pollutant concentration prediction. *Conférence invitée. 8th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences, ENCIT 2000*. Porto Alegre, Brésil, 3-6 Octobre 2000.
3. **BLONDEAU P.**, ALLARD F. Calidad del aire interior en Edificaciones. *Encuentro internacional de sostenibilidad de las edificaciones*, Caracas, 13-14 Juin 2005

7- CONFERENCES INVITEES A L'OCCASION DE MANIFESTATIONS NATIONALES

1. **BLONDEAU P.** Caractérisation expérimentale de la relation entre pollution extérieure et pollution à l'intérieur des bâtiments scolaires. Colloque « Qualité de l'air intérieur : de la théorie à la pratique », Lyon, 25 Avril 2002
2. **BLONDEAU P.** *La qualité de l'air intérieur*. Colloque H₂O et HQE organisé par les compagnons du devoir, Paris, 22 Avril 2004
3. **BLONDEAU P.** Les transferts de polluants : déposition, diffusion et interactions avec les parois. *Actes des Journées de l'Environnement, Air & Energie*. Pau, 28 et 29 Avril 2004.
4. ALLARD F., **BLONDEAU P.** Nature et origine des polluants de l'air intérieur. *Les Entretiens de l'Environnement : Air et Energie*, journées organisées par l'APESA, Pau, 28 et 29 Avril 2004
5. **BLONDEAU P.** Transfert de polluants dans les bâtiments. *Les Entretiens de l'Environnement : Air et Energie*, journées organisées par l'APESA, Pau, 28 et 29 Avril 2004

6. **BLONDEAU P.** Caractérisation des phénomènes de réactivité des polluants : de la recherche aux implications pratiques et sanitaires. Congrès national de l'AICVF 2004. Toulouse, 7-9 Octobre 2004.
7. **BLONDEAU P.** Recherche des déterminants de la qualité de l'air intérieur dans les écoles : analyse statistique et modélisation. *Colloque « Qualité de l'air intérieur dans les écoles »*. Paris, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, 4 Juillet 2005
8. **BLONDEAU P.** Les épurateurs d'air, la solution ou le pire. *Journées RSEIN/OQAI 2007 « Qualité de l'air dans les logements »*. La Rochelle, 7 et 8 Juin 2007
9. **BLONDEAU P.** Perméabilité à l'air des bâtiments, ventilation et qualité de l'air intérieur, *Colloque « Comment maîtriser l'étanchéité à l'air des constructions ? »*, Bordeaux, 21/02/2008

8- PRESENTATIONS A L'OCCASION DE RENCONTRES INTERNATIONALES

1. **BLONDEAU P.** Contaminant and material interactions – Experimental studies, CGE Workshop, LNBL, Berkeley, 13-17 Avril 2000
2. **BLONDEAU P.** Contaminant and material interactions – Numerical studies, CGE Workshop, LNBL, Berkeley, 13-17 Avril 2000
3. **BLONDEAU P., SPERANDIO M., ALLARD F.** Application of homogeneous chemistry models indoors. ARIEL/CGE Workshop France / Etats-Unis « Air pollutants dynamics in Buildings » La Rochelle, 20-21 Août 2001
4. **BLONDEAU P. IORDACHE V., GHIAUS C., ALLARD F.** Etude de l'impact de la pollution atmosphérique sur l'exposition des enfants en milieu scolaire. Colloque Primequal-Predit, Toulouse, 18 et 19 Novembre 2001
5. **IORDACHE V., BLONDEAU P., ALLARD F.** Characterisation of the relationship between outdoor and indoor pollution in schools. ARIEL/CGE Workshop France / Etats-Unis « Air pollutants dynamics in Buildings » La Rochelle, 20-21 Août 2001
6. **BLONDEAU P.** Researches on Ventilation and Indoor Air Quality at LEPTAB. French/Swedish symposium on Energy Efficient Buildings, Stockholm, 7-8 Novembre 2007
7. **BLONDEAU P.** Physically-based Modelling of the Influence of Temperature and Humidity on the VOC Sorption and Emission, Champs International Workshop, La Rochelle, 8-9 Juillet 2008

9- RAPPORTS DE CONTRAT

1. **BLONDEAU P., SPERANDIO M., ALLARD F.** *Expérience de rafraîchissement des bâtiments par surventilation nocturne*. La Rochelle: LEPTAB - Université de La Rochelle, 1995, 47 p. Rapport final convention n°4.04.0040 entre l'ADEME et l'Université de La Rochelle
2. **BLONDEAU P., ALLARD F., TIFFONNET A.L.** *Etude du rôle des parois dans la gestion de la qualité de l'air intérieur*. La Rochelle : LEPTAB - Université de La Rochelle, Mars 2000 193 p. Rapport final convention n° A97-19 entre le PCA du Ministère de l'Equipement, des Transports et du Logement et l'Université de La Rochelle.
3. **BLONDEAU P., POUPARD O., ALLARD F., IORDACHE V., GHIAUS C., GENIN D., BURLOT M. et CAINI F.** *Etude de l'impact de la pollution atmosphérique sur l'exposition des enfants en milieu scolaire – recherche de moyens de prédiction et de protection*. Rapport final du contrat n°99.04.054 entre l'ADEME et le LEPTAB de l'Université de La Rochelle. Décembre 2002. 155 p.
4. **BLONDEAU P.** Modélisation du comportement de polluants sur un adsorbant type charbon actif. Rapport de contrat d'étude n° 04 61 532 00 entre le CTSN de Toulon et l'Université de La Rochelle. Novembre 2006. 140p.
5. **BLONDEAU P.** *Eléments sur la qualité de l'air intérieur*. Rapport d'étude bibliographique réalisé dans le cadre du projet SOS II Fenêtre Urbaine, contrat d'étude entre la société ARCHIMEDES et l'Université de La Rochelle. Novembre 2007.

PARTICIPATION A DES ACTIONS DE RECHERCHE

Projet européen

- 1996-1999 Materials for Healthy Indoor Spaces and more efficient buildings (MATHIS). Programme européen Joule-Thermie. Participation en tant qu'expert sur la modélisation du transport des polluants pour l'Université de Séville (Espagne)

Programmes de recherche nationaux

- 1997-1999 Groupe de Pilotage sur la Qualité des Ambiances. Programme de recherche du Plan Urbanisme Construction et Architecture (PUCA). Réalisation d'une étude intitulée « *Rôle des parois dans la gestion de la qualité de l'air intérieur* » financée par le Ministère du Logement, de l'Équipement et des Transports
- 1999-2002 Programme de Recherche Inter-organisme pour une Meilleure Qualité de l'air à l'Echelle Locale et Urbaine (PRIMEQUAL I) des Ministères de la Santé, de l'Environnement et des Transports. Réalisation d'une étude intitulée « *Impact de la pollution atmosphérique sur l'exposition des enfants en milieu scolaire – Recherche de moyens de prédiction et de protection* ». Financement ADEME
- 2005-2008 Programme « Bâtiment à l'horizon 2010 » lancé par le Plan Urbanisme Construction et Architecture (PUCA) et l'ADEME. Réalisation d'une étude intitulée « *Mise en place d'un protocole de caractérisation des épurateurs d'air domestiques* ». Financement du premier volet par l'ADEME (2005-2006) et du second par l'ADEME et la DGS (2007-2008). Partenaires : LHVP, CETIAT, Direction des Etudes et Recherches d'EDF, Groupe de Recherche sur les Allergènes des Hôpitaux Universitaires de Strasbourg
- 2008-2010 Programme ANR Prebat. Réalisation d'une étude intitulée « *Régénération, Epuration et Gestion Energétique de l'Air (REGENAIR)* ». Partenaires : Faure Ingénierie, INES /CEA et CIAT

Partenariats industriels

- 1997-2000 Direction des Etudes et Recherches d'Electricité De France. *Modélisation de la charge intrinsèque de pollution d'un bâtiment.*
- 2005-2006 Centre Technique des Systèmes Navals de la Direction Générale de l'Armement (CTSN-DGA). *Modélisation de l'efficacité des filtres embarqués dans les sous-marins nucléaires de nouvelle génération*
- 2007-2008 Cabinet d'Architectes Archimèdes. *Intégration de nouvelles fonctionnalités à la fenêtre « intelligente » SOS*
- 2007-2009 Centre Technique des Systèmes Navals de la Direction Générale de l'Armement (CTSN-DGA). *Modélisation des variations de paramètres physico-chimiques dans les modèles d'adsorption sur charbon actif.*

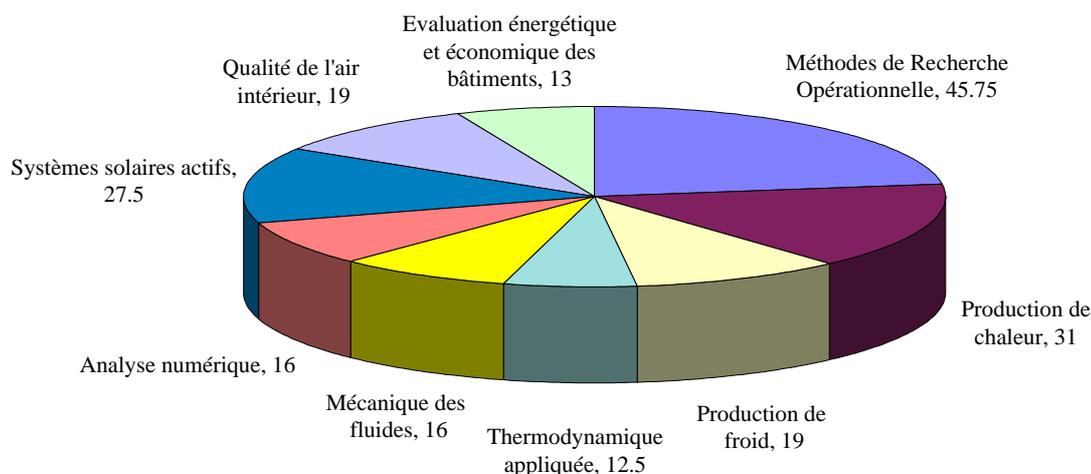
ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

J'ai exercé toutes mes activités d'enseignement au sein du département de mécanique, génie civil et génie industriel (MGCGI) de l'Université de La Rochelle, d'abord comme moniteur de l'enseignement supérieur, puis comme ATER, et enfin comme maître de conférences depuis le 1/09/1997. Ma nomination à ce poste a coïncidé avec la transformation de la licence/maîtrise de génie civil en IUP Ingénierie du Bâtiment. Avec la refonte des maquettes pédagogiques et de par ma formation initiale en énergétique, je me suis vu confié l'ensemble des enseignements en production d'énergie (cours et travaux dirigés de production de chaleur et de froid dans les bâtiments, niveau maîtrise) ainsi que des travaux dirigés et des travaux pratiques en mécanique des fluides, thermodynamique, recherche opérationnelle et analyse numérique.

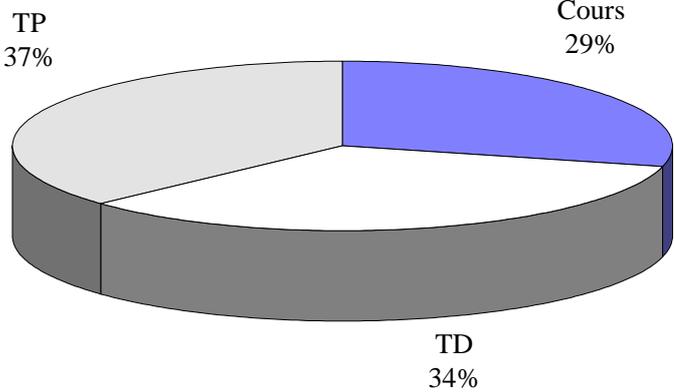
Je me suis également particulièrement investi dans la création des DESS Gestion Intelligente des Bâtiments (GIB) et Intégration de l'Efficacité Energétique et des Energies Renouvelables dans le Bâtiment (I3ER), devenus options du Master Ingénierie du Bâtiment en 2005 et fusionnés en une seule option (GI3ER) à la rentrée 2008. J'ai pour le besoin de ces formations préparé des cours sur le confort thermique, les méthodes d'évaluation et de suivi de la performance énergétique des bâtiments, les applications solaires thermiques pour le chauffage et l'eau chaude sanitaire et la qualité de l'air intérieur. Depuis 3 ans, ce dernier cours sert également de support à une intervention de 4h auprès des étudiants de l'Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat (ENTPE, Vaulx-en-Velin) ayant choisi l'option « Bâtiment Santé ».

Comme en témoignent les graphiques ci-dessous qui illustrent l'état actuel de mon service d'enseignement, j'ai toujours souhaité et eu la possibilité de conserver un certain équilibre entre les différentes formes d'enseignement (cours, TD, TP) et les cycles universitaires (licence / master). A ces activités d'enseignement « régulières » s'ajoutent l'encadrement de stages en entreprise et de projets recherche.

Répartition par matière (heures eq. TD)



Répartition par type d'enseignement (%)



Répartition par cycle d'étude (%)

