

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE LEURS
APPLICATIONS

par

Alexandre GROSS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie analytique et environnement

**Vers une maîtrise de l'impact réel des choix de conception sur la qualité de
l'air intérieur des bâtiments tout au long de leur vie**

Soutenance du 10 décembre 2018 devant la commission d'examen

Mme Valérie SIMON	Maitre de conférences HDR ENSIACET	Rapporteur
M. Frédéric THEVENET	Professeur IMT Lille-Douai	Rapporteur
Mme Nathalie SETA	Professeur Université Paris 5	Examineur
Mme Natacha KINADJIAN-CAPLAT	Chef de projet et ingénieur de recherche Nobatek/INEF4	Examineur
M. Pierre MOCHO	Maitre de conférences Université de Pau et des pays de l'Adour	Examineur
Mme Valérie DESAUZIERS	Professeur IMT Mines Alès	Directrice de thèse

**CENTRE DES MATERIAUX DES MINES D'ALEX (C2MA)
IMT MINES D'ALEX**

REMERCIEMENTS

Un travail de thèse est une course d'endurance, mais aucun coureur ne peut réussir sans un entourage, des entraîneurs, des supporteurs et bien sur des évaluateurs. Il convient donc de remercier ces différentes personnes pour leur soutien et leur présence tout au long de ces 3 années (hum... plutôt 4 années de thèse).

Je souhaite donc remercier mes évaluateurs, Mme Valérie SIMON et M. Frédéric THEVENET pour avoir accepté d'évaluer et de rapporter mon travail écrit comme oral. Je souhaite aussi remercier Mme Nathalie SETA qui, malgré un inconvénient de dernière minute, a pu assister à la soutenance orale de ces travaux (merci la technologie). Enfin je souhaite remercier Mme Natacha KINADJIAN-CAPLAT, Mme Valérie DESAUZIERS et M. Pierre MOCHO d'avoir été présents pour compléter ce jury de thèse... et plus encore !

Je remercie NOBATEK/INEF4, le laboratoire C2MA, le LaTEP, ainsi que le FCBA pour m'avoir donné ma chance et accueillis dans leurs locaux pour que je puisse réaliser ces travaux de thèse.

Je prononce à présent un GIGANTESQUE MERCI à toute l'équipe professionnelle et amicale qui m'a entouré, que ce soit pendant 2 ans au C2MA, ou 2 x 1 an à Nobatek Anglet. Je remercie donc Sylvie, Line et Joelle qui m'ont systématiquement aidé dans mes moments administratifs : petite pensée pour cette pauvre fiche de liaison, trop souvent oubliée, et les nombreuses factures Leroy Merlin. Je remercie aussi tout particulièrement Jean-Serge qui, dans n'importe quelle situation, à l'idée et l'ingéniosité pour résoudre tous les problèmes techniques inhérents au travail de recherche. Je tiens bien sûr à remercier l'ensemble de mes collègues. Bien trop nombreux pour être cités, je me limiterai donc à Hélène, Joana, Laurène, Alexandre... pour avoir été présent lors des moments de pause au travail et les nombreuses discussions qui aèrent l'esprit.

Je remercie également mes entraîneurs : l'ensemble de mon encadrement scientifique. Merci Valérie, Hervé et Peyo de m'avoir encadré, conseillé, orienté et formé durant ces 4 années. Je remercie Christophe pour m'avoir donné ma chance et pour m'avoir suivi, même de loin, durant cette thèse. Je souhaite aussi remercier tout particulièrement Natacha qui m'a énormément aidé (et encore, le mot est faible) à cerner mes points forts, mes points faibles, et qui m'a donné les clés pour que je puisse évoluer professionnellement et personnellement. Enfin, je souhaite remercier Christophe, et par son biais le FCBA, pour l'aide précieuse et le gros travail qu'ils ont dû abattre.

Jane, Mylène, Célia : MERKIIII pour votre accueil et votre présence chaleureuse que ce soit dans les labos, dans la fosse, ou devant les Disney ! Merci de m'avoir conseillé et aidé durant mes 2 années au laboratoire et surtout... merci pour les fous rires nombreux que nous avons pu avoir ! Petite mention spéciale pour les magnifiques photos montages. Je pense que nous pouvons nous reconverter là-dedans au vu du talent qui émane de nous. L'autre possibilité est que nous devenions des Escape Gameurs professionnels, mais on manque de pratique ^^'.

Je souhaite aussi remercier la famille SOMVILLE, et en particulier Claire, Catherine et Pascal qui ont été présents et m'ont beaucoup facilité la tâche lors de mes nombreux allers/retours entre Anglet et Pau. Merci pour votre accueil, votre soutien, et votre gentillesse tout au long de ces 2 années.

Enfin, bien que loin de moi, ils étaient tous là. Je parle bien sûr de mes amis Parisiens/Breton ainsi que de ma famille Française/Espagnole/Allemande/Italienne/Belge. Elsa, Thomas et Maxime, vous étiez toujours présent lorsque j'en ai eu besoin dans mes coups de mou, et ce malgré la distance (encore une fois, merci la technologie). Quand à ma famille, merci pour vos encouragements sans fin, en particulier lors de cette dernière ligne droite qu'a été la rédaction et l'oral de cette thèse.

Bien entendu, je remercie du fond du cœur mes parents, Lola et Marc, pour leur soutien inconditionnel. Je les remercie aussi pour m'avoir fortement aidé pour la préparation du pot de fin de thèse... moment tellement stressant pour les thésards en dernière ligne droite !

Enfin, je souhaite dédier ces dernières lignes à la dernière personne m'ayant apporté son soutien. Marjorie, merci pour ta joie de vivre et ce coup boost que tu m'as procuré lors de ma préparation de l'oral et que tu continues à m'insuffler en ce moment. Merci encore de ta présence, de ta confiance, de ton aide, et que cela dure le plus longtemps possible !!!

GLOSSAIRE

2,4-DNPH : 2,4 DiNitroPhénylHydrazine

ACN : ACétoNitrile

ANSES : Agence Nationale de Sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'Environnement et du travail

BPE : 1,2-Bis(2-Pyridyl)Ethylène

BPIE : Building Performance Institute Europe

BTEX : Benzène Toluène Ethylbenzène Xylènes

CAS : Chemical Abstracts Service

CFD : Computational Fluid Dynamics

CGB : Chimisorptive Gypsum Board

CLI : Concentration Limite d'Intérêt

CMR : Cancérogène Mutagène Reprotoxique

COSV : Composé Organique Semi-Volatil

COTV : Composé Organique Très Volatil

COV : Composé Organique Volatil

COVT : Composés Organiques Volatils Totaux

CV : Coefficient de Variation

DBP : Diastolic Blood Pressure

DMSO : DiMéthylSylfOxyde

DNPH : 2,4-DiNitroPhénylHydrazine

DOSEC® : Device for On-Site Emission Control

EN : European Norme

EPA : Environmental Protection Agency

ERP : Etablissement Recevant du Public

FID : Détecteur à Ionisation de Flamme

FLEC®: Field and Laboratory Emission Cell

FMD : Flow Mediated Dilation

GABIE : Gas Adsorbant Badges for Individual Exposure

GB : Gypsum Board

GC : Chromatographie en phase Gazeuse

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

HDF : High Density Fiberboard

HPLC : High Pressure Liquid Chromatography

INRS: Institut National de Recherche et de Sécurité

IR : InfraRouge

LD : Limite de Détection

LHDF : Ligne High Density Fiberboard

LQ : Limite de Quantification

MDF : Medium Density Fiberboard

MS : Spectromètre de Masse

MUF : Mélaminé Urée Formol

NF : Norme Française

NMD : Nitroglycerin Mediated Dilation

OQAI : Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

OSB : Oriented Strand Board
PET : Polytéraphalate d'Éthylène
PB : Panneau en aggloméré
PBDE : PolyBromoDiphEnyle
PGB : Physisorptive Gypsum Board
PM10 : Particules fines inférieures à 10 µm
PM2,5 : Particules fines inférieures à 2,5 µm
PMDI : Polymeric diphenylMethane Dilsocyanate
PNSE: Plan National Santé-Environnement
PP : Panneau de Particules
PPB : Partie Par Billion
PPM : Partie Par Million
PPT : Partie Par Trillion
PTR : Proton Transfer Reaction
PVC : PolyChlorure de Vinyle
QAI : Qualité de l'Air Intérieur
RT2012 : Réglementation Thermique 2012
RH : Humidité Relative
SER : Surface Emission Rate
SBS : Sick Building Syndrome
SIFT : Selected Ion Flow Tube
SIM : Single Ion Monitoring
SPME : Solid-Phase MicroExtraction
TEX : Toluène Ethylbenzène Xylène
TCPP : Tris(2-Chloro-isoPropyle)Phosphate
TD : Thermo Désorbeur
TEP : TriEthylPhosphate
TRA : Taux de Renouvellement d'Air
UV : Ultra-Violet
VGAI : Valeurs Guides de la qualité d'Air Intérieur

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE LA QUALITÉ DE L’AIR INTÉRIEUR	6
1 <u>CONTEXTE DE LA QUALITE DE L’AIR INTERIEUR</u>	11
1.1 Pollution de l’air intérieur	11
1.2 Enjeux sanitaires de la qualité de l’air intérieur	11
1.3 Impact économique	15
1.4 Enjeu du bâtiment et de la construction : la transition énergétique	15
1.5 Aspects réglementaires	16
2 <u>LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS</u>	18
2.1 Définitions et sources	18
2.2 Méthodes normalisées de mesure de la QAI	19
2.3 Analyseurs et capteurs	22
3 <u>IMPACT DES MATERIAUX SUR LA QAI.....</u>	25
3.1 Les émissions de COV	25
3.2 Processus de sorption	28
3.3 Impact de la mise en œuvre des matériaux	32
4 <u>CARACTERISATION DES ECHANGES MATERIAU/AIR</u>	36
4.1 Caractérisation des émissions	36
4.2 Présentation du couplage DOSEC®-SPME	38
4.3- Caractérisation des processus de sorption	41
5 <u>MODELISATION DE LA QAI.....</u>	42
5.1 Modèle monozone	43
5.2 Autres modèles	44
<u>CONCLUSION ET OBJECTIF DE LA THESE</u>	45
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	47

CHAPITRE 2 : MESURE DES ÉMISSIONS DE MATÉRIAUX SEULS ET ASSEMBLES PAR COUPLAGE DOSEC®-SPME ET CHAMBRE D’ESSAI D’EMISSION..... 56

1 <u>OBJECTIF ET DEMARCHE</u>	60
2 <u>MATERIEL ET METHODOLOGIE.....</u>	60

2.1	Préparation des éprouvettes d'essai	60
2.2	Méthodologie d'essai en chambre d'émission (NF EN ISO 16000-9)	61
2.3	Présentation de la méthodologie de couplage DOSEC®-SPME	63
3	<u>SELECTION DES MATERIAUX ET COMPOSES A ETUDIER : SCREENING DOSEC®</u>	<u>66</u>
3.1	Sélection des COV cibles	67
3.2	Sélection des matériaux	69
3.3	Sélection des assemblages	69
4	<u>MESURE DES EMISSIONS DE MATERIAUX SEULS PAR DOSEC®-SPME ET EN CHAMBRE D'ESSAI D'EMISSION</u>	<u>70</u>
4.1	Résultats des mesures d'émission	70
4.2	Recherche de corrélation entre les deux méthodes	74
4.3	Évaluation de l'effet des paramètres de conditionnement	78
5	<u>MESURE DES EMISSIONS D'ASSEMBLAGES PAR DOSEC®-SPME ET EN CHAMBRE D'ESSAI D'EMISSION</u>	<u>80</u>
5.1	Méthode d'assemblages des matériaux	80
5.2	Résultats des mesures d'émission	82
5.3	Comparaison entre les deux méthodes	85
	<u>CONCLUSION</u>	<u>86</u>
	<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	<u>88</u>

CHAPITRE 3 : ÉVALUATION DES PROCESSUS DE SORPTION À L'AIDE DU COUPLAGE D'UNE CELLULE DOSEC® MODIFIÉE ET DE FIBRES SPME

1	<u>OBJECTIF ET DEMARCHE</u>	<u>95</u>
2	<u>DEVELOPPEMENT THEORIQUE</u>	<u>95</u>
2.1	Théorie générale	95
2.2	Phase d'émission du matériau	96
2.3	Phase d'adsorption : blanc du système	97
2.4	Phase d'adsorption : essai sur un matériau	99
3	<u>MISE EN PLACE DU MONTAGE EXPERIMENTAL</u>	<u>103</u>
3.1	Présentation du montage	103
3.2	Utilisation du montage : cycles de balayage	104
4	<u>ADAPTATION AU COMPOSE ETUDIE : LE FORMALDEHYDE</u>	<u>106</u>
4.1	Adaptation à la génération de formaldéhyde	106
4.2	Méthodologie de prélèvements appliquée	106
5	<u>TESTS DE FAISABILITE</u>	<u>107</u>
5.1	Sorption du montage sans matériau (blanc)	107
5.2	Evaluation de la reproductibilité	108

6	<u>ETUDE DE LA SORPTION SUR 8 MATERIAUX ET DISCUSSIONS.....</u>	109
6.1	Résultat d'émission	109
6.2	Résultats de sorption	110
6.3	Comparaison des valeurs de constantes d'adsorption	112
6.4	Comparaison à la littérature	113
7	<u>APPLICATION DES RESULTATS DE SORPTION : SCENARIO SIMPLE</u>	115
7.1	Présentation du scénario	115
7.2	Résultats et interprétation	116
	<u>CONCLUSION</u>	117
	<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	118

CHAPITRE 4 : IMPACT DU CHANGEMENT D'ECHELLE – LA PLATEFORME QAI&CO

	120
1	<u>OBJECTIF ET DEMARCHE</u>	124
2	<u>PRESENTATION DE LA PLATEFORME QUALITE DE L'AIR INTERIEUR ET CONFORT QAI&CO.....</u>	125
2.1	Conception, installation et vérification	125
2.2	Description des systèmes	127
2.3	Paramètres expérimentaux	129
3	<u>MISE EN ŒUVRE ET SUIVI DE LA QUALITE DE L'AIR INTERIEUR</u>	132
3.1	Sélection et mise en œuvre des matériaux	132
3.2	Évaluation des émissions des matériaux mis en œuvre	133
3.3	Évaluation de la qualité de l'air intérieur	134
4	<u>MESURES PRELIMINAIRES</u>	137
4.1	Quantification du fond de pollution	137
4.2	Reproductibilité des mesures d'émission des matériaux (DOSEC®-SPME)	139
4.3	Reproductibilité des mesures de qualité de l'air intérieur (Carbograph4 + BPE-DNPH)	141
5	<u>EMISSIONS DES MATERIAUX EN CONDITIONS REELLES.....</u>	143
5.1	Evolution des émissions	143
5.2	Impact du changement d'échelle	152
6	<u>EVOLUTION DE LA QUALITE DE L'AIR INTERIEUR DANS LES MODULES</u>	155
	<u>CONCLUSION</u>	157
	<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	159

CHAPITRE 5 : MODÈLES SIMPLES DE LA PRÉDICTION DE LA QUALITÉ DE L’AIR INTÉRIEUR.....	160
1 OBJECTIF	164
2 DESCRIPTION DES MODELES MONOZONES	164
2.1 Modèle monozone à partir des taux d’émission (V0)	164
2.2 Modèle monozone à partir des concentrations de surface (V1)	165
2.3 Modèle monozone avec prise en compte des processus de sorption (V2)	167
3 APPLICATION DES 3 MODELES MONOZONE.....	168
3.1 Condition d’application des différents modèles	168
3.2 Modèle monozone taux d’émission (V0)	170
3.3 Modèle monozone concentrations de surface (V1)	171
3.4 Modèle monozone avec prise en compte des processus de sorption (V2)	173
4 COMPARAISON DES RESULTATS DES DIFFERENTS MODELES	174
5 PRESENTATION DU SITE CONTENANT LES BASES DE DONNEES ET LE MODELE.....	175
CONCLUSION	175
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	176

CONCLUSION GÉNÉRALE	178
----------------------------------	------------

ANNEXES.....	182
Méthode analytique TD/GC/MS/FID (tube Tenax TA®)	183
Méthode analytique HPLC-UV (cartouche DNPH)	183
Méthode analytique TD/GC/MS/FID (tube Carbograph 4)	183
Méthode analytique HPLC-UV (cartouche BPE-DNPH)	183
Incertitude de mesure et limites de détection des méthodes TD/GC/MS/FID et HPLC/UV	184
Répétabilité et limites de détection de la méthode GC/MS/FID (DOSEC®-SPME)	184
Générateurs de gaz étalon par perméation	185
Générateur de gaz étalon par injection liquide	186
Quantification des composés en spectrométrie de masse : m/z des composés cibles utilisés	187

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis la prise de conscience de l'impact de la consommation énergétique sur notre environnement, différentes réglementations ont été mises en œuvre afin d'en réduire les effets. Un des leviers majeurs d'action est le secteur du bâtiment, responsable de 43 % des émissions de gaz à effet de serre en France. Dans ce contexte, la réglementation thermique 2012 (RT 2012 ou BBC) a pour but de limiter au maximum la perméabilité des enveloppes des bâtiments à l'air extérieur. Cette diminution des échanges entre l'intérieur et l'extérieur contribue à l'amélioration des performances énergétiques des bâtiments neufs ou rénovés, mais peut aussi conduire à la dégradation de la qualité de l'air intérieur par l'augmentation des concentrations en polluants dont les sources se trouvent dans les bâtiments.

C'est le cas des composés organiques volatils (COV) dont le formaldéhyde qui sont majoritairement émis par les matériaux de construction, de décoration et d'ameublement. La plupart de ces composés font partie des polluants prioritaires définis par l'Observatoire de la Qualité de l'air intérieur (OQAI) en raison de leurs impacts sanitaires, de leurs concentrations et de leur récurrence dans l'air intérieur des lieux de vie. Leur surveillance et la réduction de leurs émissions dans les environnements intérieurs sont donc des enjeux majeurs de santé publique. Afin d'améliorer la qualité de l'air intérieur (QAI), différentes actions ont été mises en place en France dans le cadre des lois Grenelle Environnement et des plans nationaux santé et environnement (PNSE 2 et 3). Parmi ces mesures, la réglementation rendant obligatoire l'étiquetage sanitaire des matériaux de construction et de décoration et portant sur une sélection de COV dont le formaldéhyde (Arrêté du 19 avril 2011), a été mise en œuvre. C'est un premier guide pour l'utilisateur et les professionnels du bâtiment (maîtres d'œuvre ou maîtres d'ouvrage) pour sélectionner des matériaux peu émissifs et contribuer à mettre la QAI au cœur du processus de construction.

Cependant, des développements sont encore nécessaires pour une évaluation et une prévision de l'impact des matériaux de construction sur la QAI plus proches des conditions réelles du bâtiment.

Actuellement, les mesures des émissions des matériaux sur lesquelles se base la réglementation « étiquetage » suivent la norme NF EN ISO 16000-9. Les essais d'émission, d'une durée de 28 jours, sont effectués en chambre environnementale dans des conditions de température et d'humidité contrôlées. La méthode est donc longue, lourde à mettre en œuvre et n'est pas représentative des conditions environnementales réelles. Des mesures sur site sont donc nécessaires pour prendre en compte ces paramètres environnementaux et évaluer leur influence sur les émissions de matériaux. Pour cela, un couplage entre une cellule d'émission (cellule DOSEC®) et un prélèvement passif sur fibre de micro-extraction en phase solide (fibre SPME) a été développé par le laboratoire C2MA de l'IMT Mines Alès, le LaTEP de l'Université de Pau et des pays de l'Adour, et Nobatek/INEF4. Ce dispositif a été optimisé afin de déterminer les concentrations à l'interface matériau/air de COV et aldéhydes émis par des matériaux. Cette méthodologie présente un intérêt de par sa simplicité de mise en œuvre (échantillonnage passif), mais nécessite d'être comparée à la méthode normalisée en chambre d'essai d'émission.

Un autre inconvénient de la méthode normalisée NF EN ISO 16000-9 est qu'elle ne s'intéresse qu'aux matériaux seuls : l'impact de l'assemblage ou des conditions de pose des matériaux n'est donc pas considéré ni évalué. Des mesures d'émission d'assemblage en comparaison aux matériaux seuls permettraient d'apporter de nouvelles connaissances sur les effets de ces assemblages sur les émissions de COV dans l'air intérieur.

Si les émissions des matériaux sont généralement bien caractérisées, d'autres phénomènes physico-chimiques peuvent influencer la qualité de l'air intérieur. Il s'agit notamment des processus de sorption

comme l'adsorption/désorption des polluants à la surface des matériaux ou la chimisorption qui est de plus en plus utilisée pour le développement de matériaux dépolluants. Ces processus étaient jusqu'à présent peu étudiés et caractérisés. En effet, les méthodes de mesure n'étaient pas ou peu adaptées aux pas de temps courts nécessaires à la détermination des cinétiques de sorption des COV sur les matériaux. Le développement récent d'appareils de mesures en temps réel (PTR-MS, par exemple) permet de pallier à cet inconvénient, même si la mesure du formaldéhyde par ces méthodes de spectrométrie de masse directes est encore peu répandue. De plus, ces méthodes de mesures imposent un flux d'air à la surface du matériau qui peut modifier les échanges de polluants entre le matériau et l'air. De nouveaux développements dans ce domaine restent donc nécessaires afin de mieux appréhender ces processus et leur impact.

Dans le but de proposer aux acteurs du bâtiment (maîtres d'œuvre, maîtres d'ouvrage, gestionnaires,...) un outil prédictif de la QAI, les données d'émission et de sorption des matériaux de construction et de décoration peuvent être intégrées dans des modèles. Ceux-ci permettraient d'orienter le choix des matériaux en amont de la construction ou de la rénovation pour atteindre une bonne qualité de l'air intérieur dès la fin des travaux.

Ce manuscrit traitera dans un premier temps du contexte de la qualité de l'air intérieur, son impact sanitaire et économique, les sources de cette pollution, ainsi que les différents moyens existants permettant de l'évaluer. Dans un second temps, les émissions d'un ensemble de matériaux de construction et de décoration seront estimées à l'aide de la méthode normalisée en chambre d'essai d'émission et du couplage DOSEC®-SPME dans le but d'inter comparer les deux méthodes et de constituer une base de données des émissions de matériaux. De plus, ces mesures seront effectuées à la fois sur les matériaux seuls et les matériaux assemblés afin d'évaluer l'impact de l'assemblage. Dans une troisième partie, le développement et l'utilisation d'un nouveau système basé sur le couplage DOSEC®-SPME permettant l'évaluation des constantes de sorption pour le formaldéhyde à la surface de différents matériaux sera présenté. Dans une quatrième partie, les matériaux testés seront mis en œuvre dans des modules afin d'évaluer l'effet du changement d'échelle sur les émissions des matériaux ainsi que sur la qualité de l'air intérieur. Enfin, la dernière partie de ce travail présentera la comparaison de 3 modèles simples permettant d'évaluer la qualité de l'air intérieur en fonction des données récoltées en laboratoire et dans les modules.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE LA QUALITÉ DE L’AIR INTÉRIEUR

SOMMAIRE

1	CONTEXTE DE LA QUALITE DE L’AIR INTERIEUR	11
1.1	Pollution de l’air intérieur	11
1.2	Enjeux sanitaires de la qualité de l’air intérieur	11
1.2.1	<i>Polluants identifiés et effets sur la santé</i>	11
1.2.2	<i>Polluants émergents</i>	14
1.3	Impact économique	15
1.4	Enjeu du bâtiment et de la construction : la transition énergétique	15
1.5	Aspects réglementaires	16
2	LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS	18
2.1	Définitions et sources	18
2.2	Méthodes normalisées de mesure de la QAI	19
2.2.1	<i>Prélèvements actifs</i>	19
2.2.2	<i>Prélèvements passifs</i>	20
2.3	Analyseurs et capteurs	22
2.3.1	<i>Analyseurs de formaldéhyde</i>	22
2.3.2	<i>Analyseurs multi-COV</i>	23
2.3.3	<i>Capteurs, objets connectés grand public</i>	24
3	IMPACT DES MATERIAUX SUR LA QAI	25
3.1	Les émissions de COV	25
3.2	Processus de sorption	28
3.2.1	<i>Modélisation des processus de sorption</i>	28
3.2.2	<i>Mesure des processus de sorption</i>	29
3.3	Impact de la mise en œuvre des matériaux	32
3.3.1	<i>Matériaux assemblés</i>	32
3.3.2	<i>Études in situ</i>	34
4	CARACTERISATION DES ECHANGES MATERIAU/AIR	36
4.1	Caractérisation des émissions	36
4.2	Présentation du couplage DOSEC®-SPME	38
4.2.1	<i>Principe de la cellule d’émission DOSEC®</i>	38
4.2.2	<i>La fibre SPME</i>	39
4.3-	Caractérisation des processus de sorption	41
5	MODELISATION DE LA QAI	42
5.1	Modèle monozone	43
5.2	Autres modèles	44

5.2.1	<i>Multizone</i>	44
5.2.2	<i>Modèle zonal</i>	44
5.2.3	<i>Modèle CFD</i>	44
CONCLUSION ET OBJECTIF DE LA THESE		45

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Tubes de prélèvement Tenax® avec et sans bouchon	19
Figure 2 : Exemple de cartouches DNPH [63]	20
Figure 3 : Evolution de la quantité n adsorbée en fonction du produit "C x t"	21
Figure 4 : Système Radiello® cartouche sur support [68]	22
Figure 5 : Comparaison des courbes d'émission d'un adhésif, d'une moquette et de leur assemblage au cours du temps [93]	33
Figure 6 : Exemple d'une chambre d'essai d'émission CLIMPAQ® de 50,9 L	37
Figure 7 : Cellule d'émission FLEC®	38
Figure 8 : Cellule d'émission DOSEC®	38
Figure 9 : Évolution temporelle du taux d'émission du matériau et de la concentration dans l'air de la cellule DOSEC®	39
Figure 10 : Fibre SPME et son support	40
Figure 11 : Extraction à l'aide d'une fibre SPME modifiée dans une cellule DOSEC® posée sur une éprouvette	40
Figure 12 : Modèle monozone simple avec émission/dépôt de polluants en système ouvert	43

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Concentrations en polluants dans les logements français (chambre et garage) et dans l'air extérieur [2]</i>	12
<i>Tableau 2 : Substances « Hautement prioritaires » selon l'OQAI [2]</i>	12
<i>Tableau 3 : Polluants relatifs à l'étiquetage obligatoire des matériaux de construction et de décoration</i>	17
<i>Tableau 4 : Exemple de labels concernant des produits de construction et de décoration</i>	18
<i>Tableau 5 : Exemple d'analyseurs (échantillonnage actif) pour le formaldéhyde</i>	23
<i>Tableau 6 : Objets connectés traitant la thématique de la QAI</i>	24
<i>Tableau 7 : Taux d'émissions de différents matériaux à base de bois après 1 et 7 jours de conditionnement en chambre d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) [58]</i>	25
<i>Tableau 8 : Comparaison des émissions à 5 jours de matériaux divers ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [59]</i>	26
<i>Tableau 9 : Taux d'émission en COVT de peintures aqueuses ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) évaluées en chambre d'émission [75]</i>	27
<i>Tableau 10 : Essais d'émission réalisés par le FCBA sur des meubles [77]</i>	28
<i>Tableau 11 : Constante d'adsorption et de désorption de 5 COV sur une plaque de plâtre</i>	30
<i>Tableau 12 : Constantes de sorption pour différents composés pour des plaques de plâtre peint</i>	31
<i>Tableau 13 : Résultats des concentrations en COVT ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) mesurées dans l'air d'une chambre d'essai d'émission pour des matériaux seuls puis associés [94]</i>	34
<i>Tableau 14 : Concentrations en polluants à chaque étape de construction/pose ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [100]</i>	35

1 CONTEXTE DE LA QUALITE DE L’AIR INTERIEUR

1.1 Pollution de l’air intérieur

La qualité de l’air intérieur (QAI) est un enjeu majeur de santé publique. En effet, l’Homme respire environ 12 000 L d’air par jour et passe approximativement 85 % de son temps dans des environnements intérieurs [1]. Les polluants de l’air intérieur sont nombreux et de natures très différentes : micro-organismes (bactéries, moisissures...), composés organiques volatils (COV) ou semi-volatils (COSV), éléments radioactifs (radon), particules, etc. Les sources de ces polluants sont à présent assez bien connues et nombreuses : matériaux de construction et de décoration des bâtiments, activités humaines (la cuisine, l’usage de produits d’entretien, de désodorisants, etc.), le mobilier intérieur ainsi que la pollution provenant de l’air extérieur. Ces sources de pollution étant en majorité intérieures, les concentrations en polluants (notamment les COV) peuvent y être de 5 à 7 fois supérieures à celles de l’air extérieur [2].

Le niveau d’exposition à cette pollution intérieure peut encore augmenter en raison de la récente politique de diminution des consommations énergétiques qui conduit à une plus grande étanchéité à l’air des bâtiments.

Afin de réduire la pollution de l’air intérieur, de nouvelles mesures et réglementations ont été mises en place. Cependant, bien que des recherches pour l’amélioration de la QAI soient menées depuis plusieurs décennies, des connaissances sur les polluants et leur devenir dans les environnements intérieurs sont encore à acquérir.

1.2 Enjeux sanitaires de la qualité de l’air intérieur

1.2.1 Polluants identifiés et effets sur la santé

La qualité de l’air a un fort impact sur la santé. En effet, dans son rapport de 2014 [3], l’Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estimait que 7 millions de morts prématurées étaient dues à une mauvaise qualité de l’air dont 4,3 millions uniquement dues à l’air intérieur.

De nombreux polluants chimiques ont été détectés dans l’air des lieux de vie au cours de plusieurs campagnes de prélèvements menées notamment en France au début des années 2000. Le Tableau 1 résume les résultats de la campagne de mesure française de l’OQAI (Observatoire de la Qualité de l’Air Intérieur) 2006/2007 de 567 résidences principales françaises [2]. Parmi les polluants identifiés, certains comme le benzène ou le formaldéhyde sont reconnus comme cancérogènes avérés pour l’Homme [4]. Les nombreuses mesures effectuées par l’OQAI l’ont conduit à classer les polluants selon leur priorité de surveillance dans les logements, les bureaux et les écoles (Tableau 2) en fonction de leur effet sur la santé, leur concentration ou leur abondance sur le territoire.

Tableau 1 : Concentrations en polluants dans les logements français (chambre et garage) et dans l'air extérieur [2]

Polluants	Concentration en polluants ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)						
	Chambre		Garage		Extérieur		
	Maximum	Médiane	Maximum	Médiane	Maximum	Médiane	
Aldéhydes présents dans 99,4 à 100 % des logements	Acétaldéhyde	94,6	11,6	ND	ND	12,4	1,3
	Acroléine	12,9	1,1	ND	ND	1,8	<0,1
	Formaldéhyde	86,3	19,6	ND	ND	15,4	1,9
	Héxaldéhyde	368	13,6	ND	ND	7,7	0,5
Hydrocarbures présents dans 83 à 100 % des logements	Benzène	22,8	2,1	30,0	4,4	7,0	<0,4
	1,4-dichlorobenzène	4 809	4,2	77,1	2,2	52,1	1,8
	Ethylbenzène	85,3	2,3	300	18,0	20,5	1,0
	n-décane	1 774	5,3	313	10,8	43,4	1,9
	n-undécane	502	6,2	347	8,6	52,0	1,8
	Styrène	35,1	1,0	15,8	1,2	2,7	0,4
	Tétrachloroéthylène	684	1,4	8,2	<0,4	17,4	<0,4
	Toluène	414	12,2	1 785	110	107	3,5
	Trichloroéthylène	4 087	1,0	239	<0,4	38,7	<0,4
	1,2, 4-triméthylbenzène	111	4,1	270	18,7	14,6	1,4
m/p-xylène	232	5,6	678	58,9	46,5	2,4	
o-xylène	112	2,3	327	20,8	17,7	1,1	
Éthers de glycol présents dans 2,3 à 85 % des logements	2-butoxyéthanol	60,6	1,6	<0,4	<0,4	4,6	<0,4
	2-butoxy-éthylacétate	12,2	<0,3	<1,0	<0,3	1,7	<0,3
	1-méthoxy-2-propanol	170	1,9	123	<0,5	3,4	<0,5
	1-méthoxy-2-propylacétate	39,5	<0,7	2,9	<0,7	11,9	<0,7

Tableau 2 : Substances « Hautement prioritaires » selon l'OQAI [2]

Substances	Logements	Écoles	Bureaux	Substances	Logements	Écoles	Bureaux
Formaldéhyde	X	X	X	Cadmium	X		
Benzène	X	X	X	Arsenic	X		
Monoxyde de carbone	X			Benzo[a]pyrène	X		
Di-2-éthylhexylphtalate	X			Benzo[a]anthracène	X		
Acroléine	X			1,4-dichlorobenzène	X		
Plomb	X			Chloroforme	X		
Acétaldéhyde	X	X		Chrome		X	
PM10*	X	X		Mélange de PCB			X
PM2,5**	X	X	X	Ethylbenzène			X

*PM10 : particules fines en suspension dans l'air dont le diamètre est inférieur ou égal à 10 μm

**PM2,5 : particules fines dont le diamètre est inférieur à 2,5 μm

La pollution de l'air intérieur peut avoir différents effets sur la santé. Ainsi, des études ont mis en évidence l'implication de cette pollution dans l'apparition du syndrome du bâtiment malsain (SBS). Ce syndrome se caractérise par une série de symptômes atypiques liés aux bâtiments ressentis parfois par une large part des occupants : sécheresse et irritation des muqueuses (yeux et gorge), maux de tête, fatigue accrue, etc [5]. Ainsi, l'OMS annonçait en 2004 que ce syndrome pourrait toucher 30 % des bâtiments neufs [6]. Le formaldéhyde est, par exemple, l'un des composés les plus suspectés comme étant l'acteur principal du SBS. Ce composé réagirait avec certaines cellules des muqueuses et serait ainsi la cause d'irritations [7].

Le SBS est un des effets d'une mauvaise qualité de l'air intérieur. Cependant, les liens entre QAI et SBS sont difficilement démontrables tant les symptômes peuvent être nombreux. D'autres effets de la mauvaise QAI ont été identifiés ou sont supposés. Ainsi, nous pouvons notamment citer l'apparition ou l'aggravation de problèmes respiratoires [8] pour lesquels les études se sont longtemps concentrées sur les particules, les allergènes, les moisissures et les produits de combustion. Cependant, il est maintenant accepté que les polluants émis par les matériaux de construction tels que les composés organiques volatils (COV) peuvent être des facteurs de risques ou les causes de ces maladies. Ainsi, l'aggravation ou l'apparition d'allergies, de problèmes respiratoires, ou de l'asthme, peuvent être provoquées par le formaldéhyde ou les particules en suspension dans l'air, en particulier chez l'enfant [9]. Chez l'adulte, le risque d'apparition d'asthme a fortement augmenté suite à l'urbanisation. Ainsi, la relation entre présence de COV et formaldéhyde avec l'apparition de cette maladie respiratoire semble de plus en plus renforcée, bien qu'aucun lien direct ni d'implication physiologique claire n'aient été démontrés pour le moment [10].

En plus des maladies respiratoires, et bien que ces résultats soient variables, il semblerait que les COV et polluants de l'air intérieur aient un impact sur certaines maladies cardiovasculaires, sans que les phénomènes physiologiques ne soient encore compris. Ainsi, les COV d'origine pétrolière comme les BTEX ont un impact sur le FMD (Flow Mediated Dilatation) et NMD (Nitroglycerin Mediated Dilatation) ; les COV comme le 1,3-butadiène diminuent le DBP (Diastolic Blood Pressure) et augmentent le rythme cardiaque et le diamètre des artères brachiales ; enfin, le fréon serait à l'origine de l'augmentation du rythme cardiaque [11]. Le benzène est aussi désigné comme étant un composé CMR en cause dans le développement de la leucémie chez l'adulte et chez l'enfant [12]–[14]. En plus de ces molécules, les particules de l'air peuvent être vectrices de composés cancérigènes tels que les métaux lourds, adsorbés à leur surface. Des particules contenant des métaux tels que l'arsenic, le cadmium, le cobalt, le nickel ou le plomb ont été détectées en faibles concentrations. Cependant, les risques potentiels liés au chrome sont plus présents [15].

En plus de ces impacts sur la santé, une mauvaise QAI peut diminuer les performances scolaires et professionnelles. Différentes études montrent qu'une rénovation antimoisissures d'un bâtiment augmente les taux de réussite aux examens de 3 %, une rénovation de la ventilation de 2 %, et une rénovation du toit de 3 % [16], [17]. Ainsi, la rénovation des bâtiments d'enseignement dans le but d'avoir une meilleure QAI serait tout aussi efficace que la diminution du nombre d'élèves par classe sur leurs résultats scolaires [16]. Mais, il est intéressant de noter que les coûts liés à une rénovation sont moindres que ceux liés à l'augmentation du nombre de classes.

1.2.2 Polluants émergents

Depuis le début de cette prise de conscience vis-à-vis de la pollution de l'air intérieur, la majorité des recherches se sont concentrées sur les polluants qu'il était possible d'identifier et de quantifier avec des méthodes d'échantillonnage et d'analyse classiques, facilement déployables pour la réalisation de campagnes de mesure à grande échelle. Les études se sont donc majoritairement concentrées sur des polluants comme les COV, incluant les aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, hexaldéhyde, etc.), les particules (PM10, PM2,5), et différents polluants biologiques (champignons, bactéries, etc.). Cependant, d'autres polluants pouvant avoir un impact sur la santé peuvent aussi être présents. Leurs concentrations sont souvent faibles, ce qui rend leur quantification plus difficile. Ces polluants font partie des catégories des composés organiques très volatils (COTV ou VVOC en anglais) et des composés organiques semi-volatils (COSV ou SVOC en anglais).

Les COTV sont des molécules très volatiles dont le point d'ébullition se situe entre <0 °C et (50 °C à 100 °C) et dont la chaîne carbonée comporte moins de 6 atomes de carbone [18]. Ces composés se retrouvent donc majoritairement dans des produits contenant des solvants tels que les produits d'entretien, les parfums, les peintures ou les colles [19], [20]. Ces composés légers peuvent aussi être produits lors de réaction chimique en air intérieur. Nous pouvons par exemple citer les réactions de COV avec l'ozone tels que des monoterpènes en méthanol, formaldéhyde, acide formique, éthanol, acétaldéhyde et acétone qui sont des COTV [21]. Ces composés peuvent atteindre de très forts niveaux de concentration. Ainsi, différentes études de terrains ont pu mettre en évidence des concentrations en méthanol, ethanol et acetone comprises entre $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ et plusieurs mg.m^{-3} avec des concentrations médianes comprises entre $70 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $700 \mu\text{g.m}^{-3}$ [22], [23]. Cependant, de fortes concentrations peuvent être détectées lors de l'installation de nouveaux matériaux contenant des traces de solvants chimiques provenant de la production [20].

Les COSV ont des températures d'ébullition qui se situent entre (240 °C à 400 °C) [18]. De par leurs propriétés physico-chimiques, ils se partagent entre les phases gazeuse et particulaire de l'air et peuvent s'adsorber sur les surfaces et les poussières sédimentées [24], [25]. Les voies d'exposition à ces polluants sont donc multiples en comparaison des COV ou COTV pour lesquels l'inhalation est prépondérante. Bon nombre de ces composés sont des perturbateurs endocriniens et sont suspectés d'avoir des effets sur le système immunitaire et nerveux ainsi que d'être mutagènes, cancérigènes et reprotoxiques [26]. Les PolyBromoDiphényle Éthers (PBDE), largement utilisés comme ignifugeants, sont par exemple suspectés d'être des perturbateurs endocriniens, en particulier pour le foie et la thyroïde [27]. Leur usage est à présent interdit [28], [29]. D'autres retardateurs de flamme, les organophosphorés (triéthylphosphate : TEP, tris(2-chloro-isopropyle)phosphate : TCPP, etc.), très utilisés dans les meubles rembourrés, sont suspectés d'être toxiques pour le système nerveux et irritants pour les voies respiratoires et les muqueuses [30]. D'autres additifs des matériaux comme les phtalates auraient des effets sur l'asthme et la régulation hormonale [25], [31], [32].

Il ressort des différentes campagnes de mesures dans le monde que de nombreux retardateurs de flamme et plastifiants sont détectés, même à de faibles niveaux de concentration dans l'air intérieur (du ng.m^{-3} à la dizaine de $\mu\text{g.m}^{-3}$) [33], [34]. Dans les logements français, la majorité d'entre eux proviennent de produits ajoutés tels que des plastifiants (phtalates) ou des retardateurs de flamme [2], [26], [35]. De plus, ces composés peuvent être liés aux activités humaines telles que la combustion (HAP) ou l'utilisation

de pesticides. Les concentrations sont fortement dépendantes des lieux de mesure. Ainsi, la moyenne de la somme des concentrations de 3 retardateurs de flamme organophosphorés (TCPP, TCEP et TDCPP) est égale à 22 ng.m⁻³ dans des logements, 81 ng.m⁻³ dans des bureaux, et 21 µg.m⁻³ dans des lieux publics [36]. Cette différence est due à l'utilisation plus massive de ces composés dans des lieux recevant du public, en lien avec la réglementation sur l'ignifugation des meubles rembourrés [37].

1.3 Impact économique

En 2015 l'OMS estimait à 1 250 milliards d'euros le coût des décès dus à la pollution de l'air (intérieur et extérieur) dans 53 pays d'Europe dont 47 milliards d'euros rien que pour la France. Ce coût passe à 1 430 milliards d'euros en prenant en compte les maladies. [3]

Souvent reliée aux risques sanitaires, la question de l'impact économique de la qualité de l'air intérieur est de plus en plus présente. En effet, des études récentes ont montré que la pollution de l'air provoquerait à elle seule des coûts très élevés. Pour l'EPA (Environmental Protection Agency), les coûts liés aux dédommagements et aux soins lors des arrêts maladies liés à la mauvaise QAI pourraient s'élever à 20 milliards de dollars aux États-Unis. Ces coûts passent à 120 milliards de dollars si les pertes et diminutions de productivité liées aux absentéismes sont pris en compte [38].

En France, l'OQAI a estimé, lors d'une étude exploratoire, des coûts socio-économiques liés à la QAI de 19 milliards d'euros par an au minimum en ne prenant en compte que 6 polluants de la QAI (le benzène, le trichloroéthylène, le radon, le monoxyde de carbone, les particules et la fumée de tabac) [39].

Il est important de noter que le calcul des coûts réels de la pollution de l'air intérieur n'est que des estimations en raison de ses effets, encore pour partie méconnus. Cependant, tous les spécialistes s'accordent sur le fait qu'ils s'élèvent à plusieurs dizaines de milliards pour les États-Unis ou l'Europe.

1.4 Enjeu du bâtiment et de la construction : la transition énergétique

Dans la situation environnementale actuelle, les instances de l'État cherchent à réduire la consommation énergétique. En France, c'est le secteur du bâtiment qui est le plus consommateur d'énergie avec 43 % de la consommation annuelle [40]. Afin de limiter cette consommation énergétique, la réglementation thermique 2012 (RT 2012) a été mise en place [41]. Cette réglementation impose différentes contraintes aux nouvelles constructions ou rénovations comme la limitation de la perméabilité à l'air [42]. Ceci implique donc une diminution globale des échanges entre l'air intérieur et l'air extérieur et par conséquent induit un risque d'augmentation des concentrations en polluants dont les sources sont à l'intérieur du bâtiment. Le problème se pose donc afin de trouver un compromis entre la diminution de la consommation énergétique et un renouvellement de l'air suffisant pour maintenir des environnements intérieurs sains. L'ICEB (Institut pour la Conception Eco-responsable du Bâti) a par exemple préconisé de doubler ou tripler la ventilation dans les lieux accueillant les enfants en bas âge [41] qui sont les personnes les plus sensibles à la QAI (avec les personnes âgées). Cependant, une telle amélioration de la ventilation rendrait la plupart des bâtiments « non conformes » vis-à-vis de la RT 2012. Parallèlement à l'optimisation du renouvellement de l'air, une démarche de diminution de l'introduction de sources de pollution dans les environnements intérieurs doit donc être envisagée. Les matériaux mis en œuvre dans les

environnements intérieurs (peinture, sol, etc.), les objets et produits (parfums, désodorisants, bougies, etc.), et les meubles sont donc des leviers d'action forts si leurs émissions en polluants sont diminuées.

La QAI devrait donc être prise en considération dans les réglementations énergétiques et les règles de construction.

1.5 Aspects réglementaires

Les réglementations concernant la QAI sont encore peu nombreuses. En France, un premier décret 2011-1728, daté du 2 décembre 2011 [43], visait à améliorer la QAI des établissements recevant du public (ERP) par la surveillance obligatoire et régulière du benzène et du formaldéhyde. Ces mesures devaient être mises en place à partir du 1^{er} janvier 2015 dans les crèches et écoles maternelles puis devaient être étendues aux écoles primaires, collèges, lycées et hôpitaux. Si les concentrations en polluants étaient trop élevées, des actions correctives devaient être mises en place. Ce dispositif de surveillance ayant été jugé trop complexe, le décret 2015-1000 du 17 août 2015 a permis de simplifier cette réglementation [44]. À l'obligation de surveillance, deux options sont proposées aux gestionnaires des ERP : soit des mesures de formaldéhyde et de benzène dans l'air des bâtiments, soit l'application d'actions simples permettant de diminuer les risques de pollution décrites dans un « guide de bonnes pratiques » [45].

D'autres mesures réglementaires visant à améliorer la QAI ont été mises en place. Elles concernent les matériaux de construction et de décoration qui sont l'une des principales sources intérieures de COV :

- L'Arrêté du 28 mai 2009 interdit depuis le 1er janvier 2010 la commercialisation en France des matériaux émettant plus de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de composés reconnus comme mutagènes et reprotoxiques de catégories 1 et 2 (le benzène, le phtalate de bis [2-éthylhexyle] et le phtalate de dibutyle en font partie) [46].
- L'Arrêté du 19 avril 2011 impose un étiquetage sanitaire (décret n° 2011-321 du 23 mars 2011) [47] à partir du 1er septembre 2013 des matériaux de construction et de décoration utilisés en environnement intérieur. Cet étiquetage vise 10 polluants (Tableau 3) dont les concentrations déterminées dans une chambre d'émission en conditions de laboratoire (Cf § 4.1) et extrapolées à une pièce modèle permettent de classer le matériau de A+ à C.

Tableau 3 : Polluants relatifs à l'étiquetage obligatoire des matériaux de construction et de décoration

Polluants	N° CAS	Priorité selon l'OQAI	Concentration pour la classe A+ (CLI* Anses** 2009 µg.m ⁻³)	Concentration pour la classe C (µg.m ⁻³)
Formaldéhyde	50-00-0	Hautement prioritaire	≤ 10	≥ 120
Acétaldéhyde	75-07-0	Hautement prioritaire	≤ 200	≥ 400
Toluène	108-88-3	Très prioritaire	≤ 300	≥ 600
Tétrachloroéthylène	127-18-4	Très prioritaire	≤ 200	≥ 500
Xylène	1330-20-7	Prioritaire	≤ 200	≥ 400
1,2,4-Triméthylbenzène	95-63-6	Prioritaire	≤ 1 000	≥ 2 000
1,4-Dichlorobenzène	106-46-7	Prioritaire	≤ 60	≥ 120
Ethylbenzène	100-41-4	Prioritaire	≤ 750	≥ 1 500
2-Butoxyéthanol	111-76-2	Prioritaire	≤ 1 000	≥ 2 000
Styrène	100-42-5	Prioritaire	≤ 250	≥ 500
COVT***	-	-	≤ 1 000	≥ 2 000

* CLI : Concentration Limite d'Interêt

**ANSES : Agence Nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

*** COVT : Composés organiques volatils totaux

Cependant, cette réglementation ne concerne que des matériaux de construction et de décoration et ne concerne ni l'ameublement, ni les objets ou produits de consommation. Les réglementations pour ces types de produits sont à l'étude. Pour l'ameublement par exemple, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) a été saisie par les ministères en charge de la santé et de l'écologie pour déterminer les substances qui seront concernées par cette norme ainsi que leurs valeurs guides de l'air intérieur (VGAI). De plus, des travaux ont déjà été effectués tels que ceux de l'Institut National de l'environnement industriel et des risques (INERIS) pour les produits de consommation tels que des produits de nettoyage ou des bougies, encens, etc [48].

En dehors des normes et réglementations, plusieurs écolabels et certifications peuvent aider les clients à orienter leur choix d'achat de matériaux. (Tableau 4).

Tableau 4 : Exemple de labels concernant des produits de construction et de décoration

Nom	Logo	Création	Produits concernés	Polluants suivis
Ange bleu [49]		1977	Sol / isolant / peintures	Formaldéhyde / COSV / COVT
GUT [50]		1990	Tapis / moquettes	COV / aromates / formaldéhyde et cancérigènes interdits
Écolabel Européen [51], [52]		1992	Peintures / vernis / revêtements	Formaldéhyde / COV / COSV / cancérigènes interdit
GEV – Emicode® [53]		1997	Colles / vernis / joints / enduits pour sol	COVT / COSVT / formaldéhyde / acétaldéhyde / cancérigènes interdit
NaturePlus [54]		2001	Revêtements / isolants / colles / adhésifs/peintures	COV / COSV / formaldéhyde / poussières / fibres
Indoor Air Comfort [55]		2010	Revêtements de sol / isolant / colle / adhésifs	COV / COVT / formaldéhyde

En conclusion, la réglementation pour l'amélioration de la QAI reste peu développée en Europe. Le récent rapport du « Think Thank » Building Performance Institute Europe (BPIE) [56] met en avant ces lacunes. Les huit pays ayant une réglementation (Allemagne, Belgique, Danemark, France, Italie, Pologne, Royaume-Uni et Suède) reconnaissent les bénéfices liés à une bonne QAI. Cependant, seuls quatre d'entre eux (Belgique, Danemark, France et Suède) ont une réglementation obligatoire concernant la ventilation (bien que celle de la France ait plus de 30 ans). Les réglementations contraignantes fixant des niveaux de polluants, de fuites et de renouvellement d'air minimum sont quasi inexistantes dans les pays européens et presque aucun contrôle n'est systématiquement effectué.

2 LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

2.1 Définitions et sources

D'après les paragraphes précédents, Il ressort que les contributions majoritaires de COV à la QAI sont des sources intérieures comme les matériaux de construction, les meubles, l'activité humaine ainsi que l'utilisation de produits de consommation (bougies, encens, désodorisants, produits de nettoyage, etc.) [57]–[61].

Plusieurs définitions des COV existent. La plus usitée concernant l'air intérieur définit les COV comme étant des composés dont la température d'ébullition se situe entre (50 °C à 240 °C) [18].

Les COVT (Composés organiques volatils totaux) [18] correspondent à la somme des COV, échantillonnés sur une cartouche d'adsorbant Tenax TA® dont l'élution sur une colonne capillaire non polaire se produit entre le n-hexane et le n-hexadécane inclus. La détection peut s'effectuer par ionisation de flamme (COVT-FID) ou par spectrométrie de masse (COVT-MS) et la quantification s'effectue par la conversion de la surface totale du chromatogramme dans cette fenêtre analytique en équivalent toluène. La définition des COVT n'étant pas unique, nous nous baserons uniquement sur celle présentée ci-dessus.

2.2 Méthodes normalisées de mesure de la QAI

2.2.1 Prélèvements actifs

Les méthodes de prélèvement et de mesure de la qualité de l'air intérieur par des méthodes dites « actives » sont décrites dans les normes NF EN ISO 16000-3 « *Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés dans l'air intérieur et dans l'air des chambres d'essai — Méthode par échantillonnage actif* » [62] et NF EN ISO 16000-6 « *Dosage des composés organiques volatils dans l'air intérieur des locaux et chambres d'essai par échantillonnage actif sur le sorbant Tenax TA, désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS ou MS-FID* » [18]. Le prélèvement actif met en jeu le pompage de l'air à un débit fixe à travers un support capable de piéger les molécules de polluants. Le piégeage peut s'effectuer par adsorption ou chimisorption. Ainsi, les prélèvements actifs s'effectuent sur des durées courtes ou intermédiaires (plusieurs minutes à quelques heures) et permettent d'obtenir des données ponctuelles sur les concentrations en polluants. Ce principe de prélèvement permet de déterminer une exposition à court terme ou de suivre l'évolution de la pollution de l'air intérieur (identification de pics de pollution).

Pour les COV, le piégeage se fait par adsorption sur un support solide contenu dans un tube, généralement en inox (Figure 1). Le tube d'adsorbant sera par la suite thermodésorbé et analysé par GC/MS ou GC/FID. Parmi les adsorbants les plus utilisés, nous pouvons donc citer à titre d'exemple, le Tenax TA® polymère poreux à base d'oxyde de 2,6-diphénylène ($35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), bien adapté au piégeage d'une large gamme de COV (C5 à C26). Pour le prélèvement de plus petites molécules (C3-C9), des adsorbants forts comme le Carbograph4 (noir de carbone graphité), dont la surface spécifique est élevée ($220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) sont nécessaires.



Figure 1 : Tubes de prélèvement Tenax® avec et sans bouchon

Le formaldéhyde, molécule très volatile et thermolabile, nécessite d'être dérivé chimiquement pour être analysé (chimisorption). Pour cela, une cartouche contenant un support de silice ou de Florisil imprégné d'un réactif spécifique, la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine), est utilisée (Figure 2). La réaction chimique entre le formaldéhyde et la DNPH forme une hydrazone qui sera ensuite éluée de la cartouche avec de l'acétonitrile puis analysée par chromatographie liquide haute performance avec une détection UV (HPLC /UV). À noter que cette technique permet de mesurer spécifiquement d'autres aldéhydes (acétaldéhyde, notamment) et les cétones.



Figure 2 : Exemple de cartouches DNPH [63]

2.2.2 Prélèvements passifs

Les mesures de qualité de l'air intérieur par des méthodologies de prélèvement passif font appel aux normes NF EN ISO 16000-4 « Dosage du formaldéhyde — Méthode par échantillonnage diffusif » [64] et NF EN ISO 16017-2 « Échantillonnage par diffusion — Échantillonnage et analyse des COV par tubes à adsorption/désorption thermique/chromatographique en phase gazeuse sur capillaire » [65]. Le prélèvement passif s'effectue en exposant à l'air intérieur un dispositif (tube à diffusion par exemple) doté d'une surface adsorbante ou, pour le formaldéhyde notamment, un solide imprégné d'un réactif spécifique pour un piégeage par chimisorption (Cf. § 2.2.1). De par le principe d'échantillonnage par diffusion, le débit de prélèvement est faible et permet une exposition sur de longues périodes (souvent de plusieurs jours). Ils permettent donc l'obtention d'une concentration moyenne sur la durée d'échantillonnage, représentative d'une exposition chronique. Le tube d'adsorbant sera par la suite thermodésorbé et les composés analysés par GC/MS ou GC/FID. Dans le cas du formaldéhyde, les dérivés formés par chimisorption sont élués par de l'acétonitrile et analysés par HPLC/UV.

Pour un prélèvement passif, nous devons considérer la diffusion d'un composé dans l'air vers un adsorbant. L'équation (1) suivante décrit le flux unidirectionnel dn/dt d'un COV à travers un volume d'air élémentaire d'épaisseur dx , A étant la surface de la section d'entrée et de sortie du volume élémentaire, D_g étant le coefficient de diffusion moléculaire du composé dans l'air ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). D'après la 1^{ère} loi de diffusion de Fick, le flux est proportionnel au gradient de concentration qui s'établit dans le volume d'air où la diffusion se produit :

$$F = D_g * A * \frac{dC}{dx} = \frac{dn}{dt} \quad (1)$$

Dans le cas de l'échantillonnage passif de type tube à diffusion, en régime permanent, la quantité n (μg) de composé collectée sur la surface de piégeage S (cm^2) en t secondes est obtenue par intégration de l'équation (1):

$$n = \int_{n=0}^n dn = D_g * S * \frac{dC}{dx} * \int_{t=0}^t dt \quad (2)$$

On note l , la longueur de diffusion ; C , la concentration de composé dans l'air et C_{sorb} , celle à la surface de l'adsorbant. Lorsque la cinétique d'adsorption est rapide par rapport à celle de diffusion, la concentration C_{sorb} est proche de zéro, d'où (3):

$$n = D_g * \frac{S}{l} * (C - C_{sorb}) * t = D_g * \frac{S}{l} * C * t \quad (3)$$

$$\text{Avec : } D = D_g * \frac{S}{l} \quad (4)$$

Après quelques dizaines de seconde, en régime permanent, la quantité adsorbée n pour un échantillonneur donné ne dépend que de la concentration du composé dans l'air et du temps d'échantillonnage, le débit d'échantillonnage (D) étant fixé par la géométrie de l'échantillonneur et le coefficient de diffusion du composé.

La quantification se fait donc grâce aux courbes $n=f(C*t)$ dont l'allure est représentée sur la Figure 3.

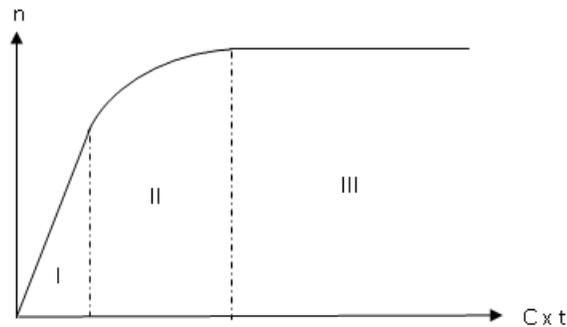


Figure 3 : Evolution de la quantité n adsorbée en fonction du produit " $C \times t$ "

La zone I correspond au domaine d'application de la première loi de Fick (équation. (1)). Elle est exploitée pour l'analyse quantitative des composés dans l'air dans des conditions de fonctionnement hors équilibre.

La zone II met en évidence une diminution de la quantité adsorbée n en fonction du produit $C \times t$. Le flux diffusif diminue progressivement du fait d'une augmentation de la concentration C à la surface de l'adsorbant. Dans cette zone de régime transitoire, la quantification des composés à analyser n'est plus possible.

Enfin, la zone III correspond à l'établissement d'un état d'équilibre entre les phases fluide et solide. La quantité adsorbée n est alors indépendante du temps et n'est plus fonction que de la concentration du composé dans le fluide.

Parmi les dispositifs de prélèvement passif de COV dans l'air, nous pouvons citer les tubes Radiello®. Le système est constitué d'un corps diffusif contenant une cartouche d'adsorbant et d'un support (Figure 4). En fonction des polluants recherchés, il existe différents types de cartouches. Certaines permettent l'échantillonnage des COV [66] et d'autres permettent le piégeage des aldéhydes et en particulier du formaldéhyde par le même principe de chimisorption que celui utilisé pour l'échantillonnage actif [67]



Figure 4 : Système Radiello® cartouche sur support [68]

D'autres systèmes de prélèvements passifs sous forme de badges permettent d'évaluer les concentrations moyennes d'exposition d'une personne aux polluants. Nous pouvons ainsi citer le badge GABIE (Gas Adsorbent Badges for Individual Exposure) développé par l'Institut National français de Recherche et de Sécurité (INRS), les badges AIRCHECK ou le badge UMEX.

2.3 Analyseurs et capteurs

2.3.1 Analyseurs de formaldéhyde

En raison notamment du nouveau décret de surveillance de la QAI dans les ERP, des techniques rapides, simples et peu coûteuses pour mesurer les polluants prioritaires, en particulier le formaldéhyde, sont de plus en plus attendues. Ainsi, de nombreux analyseurs de formaldéhyde ont été développés ces dernières années. Le Tableau 5 suivant présente 4 exemples de systèmes commercialisés utilisant un échantillonnage actif [69].

Tableau 5 : Exemple d'analyseurs (échantillonnage actif) pour le formaldéhyde

Analyseur	Limite de détection ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Répétabilité (%)	Temps de prélèvement	Interférence/ Paramètres influents
4160-1000b INTERSCAN	1	/	Temps réel	/
FM-801 Gray-Wolf	25	/	Temps réel	/
μf -1 Analyseur In'Air Solution	1	/	Quelques minutes	/
AL 4021 AEROLASER	0,1	10 %	Quelques minutes	Température

L'analyseur Interscan est basé sur une réaction électrochimique alors que les trois autres utilisent la réaction de Hantzsch qui met en jeu de l'acétyl acétone et de l'ammoniac qui, avec le formaldéhyde, réagissent pour donner la 3,5- diacétyl-1,4-dihydroxyltoluidine (DDL). Cette molécule absorbe à 410 nm et sa fluorescence est mesurée à 510 nm. Le μf -1 Analyzer est issu des résultats du projet PRIMEQUAL2 [70]. Cette technologie a été transférée à In'Air Solution.

En raison de leur coût ou de leur limite de détection trop élevées, ces analyseurs ne sont pas toujours adaptés à de nombreuses campagnes de prélèvement ou à des mesures multi-sites. Cependant, leur capacité de suivi du formaldéhyde en temps réel peut être intéressante.

2.3.2 Analyseurs multi-COV

Les premiers systèmes permettant une analyse multi-COV rapide sont les GC/MS en ligne [71]. Contrairement aux GC/MS classique, ils ne nécessitent pas de pré-concentration des composés présents dans l'air sur un tube ou une cartouche. L'air ambiant est directement injecté dans le système puis les composés sont séparés par chromatographie gazeuse et analysés par spectrométrie de masse. L'avantage de ce système est de permettre un suivi temporel des concentrations d'une pièce. Cependant, la nécessité d'une séparation des composés à l'aide d'une colonne chromatographique ne permet pas un suivi en temps réel des concentrations en polluants.

Les récentes avancées dans le domaine analytique ont permis le développement de nouveaux analyseurs multi-COV. Nous pouvons citer en exemple le PTR-MS (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry) [72]. Cet appareil permet une quantification en temps réel à des concentrations de l'ordre du ppb (partie par billion) de molécules organiques. Son fonctionnement est basé sur l'ionisation des molécules organiques à l'aide d'ions H_3O^+ . Lors de la réaction, un transfert de proton s'effectue vers la molécule de COV. Nous avons donc une molécule de $\text{COV}+\text{H}^+$ et une molécule d'eau après réaction. C'est cette molécule de COV protonée qui est analysée par spectrométrie de masse. L'ionisation est peu énergétique ce qui permet de limiter la fragmentation des composés et donc l'apparition d'espèces secondaires. L'identification sans séparation chromatographique est donc possible. Les gaz majoritaires contenus dans l'air n'influencent pas l'analyse en raison de leur affinité protonique inférieure à celle de l'eau ou des autres COV. Cette méthode laissait envisager la possibilité d'une analyse du formaldéhyde, cependant, sa solubilité dans l'eau rend sa détection difficile par cette technique [72].

Une autre technique basée sur une détection directe en spectrométrie de masse est le Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS) [73]. Cet appareil permet une quantification en temps réel de COV à des concentrations faibles de l'ordre du ppt (partie par trillion). Son fonctionnement est basé sur une ionisation chimique douce à l'aide de 8 agents réactifs (H_3O^+ , NO^+ , O_2^+ , O^- , O_2^- , OH^- , NO_2^- et NO_3^-). Ces agents réactifs réagissent de manière contrôlée avec les molécules organiques tels que les COV. Cette technique permet l'analyse du formaldéhyde, ce qui offre des perspectives intéressantes de mesure en temps réel de cette molécule. Nous pouvons par exemple citer des limites de détection de 35 ppb lors d'étude du formaldéhyde en temps réel [74].

Ces nouveaux dispositifs sont cependant volumineux et coûteux. Ils permettent néanmoins un suivi en temps réel de la concentration de plusieurs COV, dont le formaldéhyde, y compris sur site.

2.3.3 Capteurs, objets connectés grand public

Pour le grand public, l'apparition récente et massive des objets connectés a mené au développement de nombreux dispositifs permettant d'évaluer la qualité de l'air intérieur (Tableau 6). L'apparition de ces objets, bien que donnant souvent des mesures peu spécifiques, permet un suivi de la QAI en temps réel dans des environnements étendus et variés. À terme, Cela pourrait permettre un screening global de la QAI dans un immeuble, une ville, une région ou bien un pays.

Tableau 6 : Objets connectés traitant la thématique de la QAI

Appareil \ Paramètre	CO ₂	CO	PM	COVT	Formaldéhyde	T	HR	P	B	L
Nemo	X		X	X	X	X	X	X		
Fireflies	X			X	X	X	X		X	
CubeSensors	X					X	X	X	X	X
Netatmo	X					X	X	X	X	
AirAir			X			X				
TZOA			X			X	X			X
Footbot	X	X	X	X		X	X			
Diya One			X			X	X			
Home				X						X
Birdi	x	X				X	X			

CO₂ : dioxyde de carbone ; CO : monoxyde de carbone ; PM : particule ; T : température ; HR : humidité relative ; P : pression ; B : bruit ; L : luminosité

Ces dispositifs récents présentent un intérêt en raison de leur compacité, de leur simplicité d'utilisation et de leur faible coût, qui ouvre le marché des utilisateurs « grand public ». Cependant leurs performances de mesure ne sont pas toujours définies et validées. Les spécifications annoncées par les constructeurs restent générales pour des limites de détection de l'ordre du $\mu g.m^{-3}$. Cependant, pour les COVT, aucune donnée précise n'est fournie concernant les molécules détectées. Il n'y a pas non plus d'éléments sur les interférences possibles ou les dérives des réponses des capteurs.

3 IMPACT DES MATERIAUX SUR LA QAI

Les échanges de polluants entre les matériaux et l'air intérieur peuvent être de différentes natures :

- Émission : le matériau est un émetteur de polluants suite à sa dégradation ou à l'émission des composants de sa structure ou de résidus de synthèse.
- Adsorption/désorption : le matériau est capable de piéger à sa surface des molécules de polluants présentes dans l'air intérieur et de les réémettre dans l'air en plus ou moins grandes quantités en fonction des conditions environnementales
- Réaction : la surface du matériau peut induire des réactions avec les polluants présents dans l'air. Il peut en résulter une diminution des concentrations de polluants dans l'air de par leur dégradation à la surface ou dans le matériau, mais il peut aussi y avoir formation de sous-produits ou d'intermédiaires de réaction plus toxiques que la molécule initiale. Ces réactions peuvent être souhaitées dans le cas de matériaux conçus pour la dépollution de l'air intérieur.

3.1 Les émissions de COV

Un moyen qui s'est imposé naturellement pour l'amélioration de la qualité de l'air intérieur est de réduire les sources majeures de la pollution intérieure. Pour les matériaux de construction et de décoration, l'étiquetage sanitaire est une première aide au choix de matériaux moins émissifs. Cependant, il s'avère que les matériaux de construction pouvant libérer de fortes quantités de COV, et ce, sur de longues périodes.

À titre d'exemple, les taux d'émission de COVT de différents panneaux à base de bois varient de $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ à $350 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ après un jour de conditionnement en chambre d'essai d'émission [57]. Ces taux d'émission diminuent pour atteindre des valeurs inférieures à $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ après une semaine en chambre de conditionnement.

Dans une autre étude, les taux d'émission de différents panneaux de particules (aggloméré, MDF, HDF) ont été mesurés après 7 jours de conditionnement en chambre d'émission (Tableau 7) [58]. Nous constatons ainsi la confirmation de la diminution rapide des taux d'émission au cours du temps, mais surtout qu'ils peuvent être très élevés, et ce pour des matériaux qui sont utilisés sur de grandes surfaces dans un bâtiment. La restriction de leur utilisation et/ou la surventilation durant les premiers mois s'avèrent donc nécessaires pour réduire leur contribution à la QAI, surtout à la livraison ou juste après la rénovation du bâtiment.

Tableau 7 : Taux d'émissions de différents matériaux à base de bois après 1 et 7 jours de conditionnement en chambre d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) [58]

Matériaux	Formaldéhyde		COVT	
	1 jour	7 jours	1 jour	7 jours
Panneau en aggloméré (PB)	410	240	120	45
Panneau de fibres à moyenne densité (MDF)	380	230	110	45
Panneau de fibres à haute densité (HDF)	125	115	90	40
Panneau stratifié de fibres à haute densité (LHDF)	35	30	45	20

L'utilisation de matériaux considérés comme ayant de faibles émissions en polluants est donc intéressante. Ce type de matériaux arrive actuellement sur le marché, mais peu d'études ont été réalisées quant à leur réel impact sur la QAI.

Le Tableau 8 suivant montre, sur la base de quelques exemples, l'importance du choix d'un matériau pour un environnement intérieur sain. Ainsi il est évident qu'un sol en céramique sera moins émetteur qu'un sol vinyle, bien que dans cette étude, les conditions de mise en œuvre des matériaux n'aient pas été considérées. Nous constatons que la peinture aqueuse émet moins de COV que la peinture à base d'huile. De plus, le p-xylène représente 99.5% des COVT.

Tableau 8 : Comparaison des émissions à 5 jours de matériaux divers ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [59]

	Matériau recyclé bois + plastique	Bois traité sous pression	Dalle céramique	Vinyle	Peinture à base aqueuse	Peinture à base d'huile
COVT	1 170	4 220	0	2 310	18 900	6 940 000
3-carène	670	673				
Camphène	38					
Toluène		2 890		10		
d-limonène		564		966		
2-buty-1-octanol						292 000
o-xylène						308 000
p-xylène				719	18 800	938 000

Les peintures sont de bons exemples de fortes sources d'émissions en polluants. Ainsi, pour réduire leurs contributions à la QAI, des peintures notées comme étant à faibles ou zéro émission en COV sont récemment apparues sur le marché. Selon une étude de 2015 [75], lors d'une application sur une surface de verre, la majorité des peintures testées ayant cette appellation se sont avérées avoir de faibles émissions en polluants (Tableau 8). Cependant, certaines d'entre elles présentent tout de même des taux d'émissions en COVT très élevées : jusqu'à $55\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ après 3 jours. De plus, cette même étude met en évidence que la diminution en COV de ce type de peintures a été compensée par l'augmentation en COSV dans les compositions de celles-ci. Ceci revient, à terme, à transférer le problème sur des composés peu faciles à analyser et dont nous connaissons moins la toxicité que pour les COV.

Cette étude s'est penchée sur le cas d'une peinture purifiante pour l'air intérieur. Cette peinture est notée comme étant capable d'adsorber et de neutraliser les COV et les odeurs sans autre mention. Un mélange de 22 COV différents (hexane, nonane, cyclohexane, o/m/p-xylène, ethylbenzène, hexanal, etc.) dont la somme des concentrations est égale à $2\,500\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a été injecté dans une chambre avant et après application de la peinture dépolluante sur une plaque de verre. Il a ainsi été montré que la décroissance de la concentration était plus rapide (concentration 10 fois plus faible après 50 h) dans le cas de la chambre après application de la peinture. Ceci indique que la peinture adsorbe bien les COV mais il n'y a aucune précision quant aux COV les plus adsorbés. Cependant, il a aussi été montré que la concentration en COVT dans la chambre se stabilise après 26 h à une concentration de $250\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Cela indique donc une désorption de la peinture vers l'air de la chambre puisque cette peinture purifiante n'est pas source de COVT (Tableau 9). La peinture devient donc une source d'émission secondaire en COV ce qui indique une

adsorption en partie ou totalement réversible. Les matériaux purifiants peuvent donc jouer un rôle dans l'abattement de la concentration en polluants intérieur mais au risque de devenir des sources secondaires d'émission.

Tableau 9 : Taux d'émission en COVT de peintures aqueuses ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) évaluées en chambre d'émission [75]

Peintures	5 h	24 h	48 h	72 h
Peinture zéro-COV n°1 100% acrylique	530	50	70	130
Peinture zéro-COV n°2 acrylique + latex	10 000	3 100	1 900	1 000
Peinture zéro-COV n°3 acrylique + latex	1 000	650	430	390
Peinture zéro-COV n°4 100% latex	2 000	3 000	1 600	1 300
Peinture très faible en COV acrylique + latex	14 700	55 000	21 500	17 800
Peinture zéro-COV n°5 100% acrylique	2 200	2 000	1 100	600
Peinture purifiante 100% acrylique	121	/	/	2

Le mobilier est aussi une source importante de pollution intérieure. Un article de 2011 répertorie des émissions de 39 polluants différents pour une chaise (MDF), une table de chevet (MDF + HDF + panneau de particule + PVC), une table de salon (MDF), un sofa (mousse + cuir) et un bureau (panneau de particule + MDF + polypropylène) [76]. Pour les COVT, il apparaît que les émissions peuvent être élevées dans le cas d'un meuble neuf. Cependant, ces valeurs décroissent rapidement jusqu'à atteindre des valeurs constantes après 14 jours. L'émission la plus élevée est celle de la table de salon en MDF avec $18\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ initialement puis $2\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ après 14 jours. La moins élevée est celle du bureau avec $460\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ initialement puis $250\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ après 14 jours.

La mesure d'émission de meubles entiers est contraignante car elle nécessite d'utiliser des chambres environnementales de grands volumes (plusieurs m^3). D'autres approches consistant à évaluer les contributions individuelles des parties du meuble afin d'en déduire l'émission globale sont à l'étude, notamment par le FCBA (institut technologique Forêt Cellulose Bois construction Ameublement). Les résultats de premiers travaux montrent des différences importantes en fonction du type de mesure [77] (Tableau 10).

Tableau 10 : Essais d'émission réalisés par le FCBA sur des meubles [77]

Meubles	Formaldéhyde $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$		COVT $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	
	Sommes des émissions des éléments constituant le meuble	Meuble entier	Sommes des émissions des éléments constituant le meuble	Meuble entier
Placard en panneaux bois E1	7,0	13,4	21,3	56,5
Placard en panneaux bois	2,6	2,6	69,9	61,2
Chaise en bois massif verni	50,0	54,9	<5	43,6
Table en panneau de particules surfacé mélaminé	5,2	4,3	36,8	3,3

Cette étude permet de constater que l'émission d'un assemblage de matériaux n'est pas systématiquement égale à la somme des émissions des matériaux le constituant. Si cette observation est constatée pour les meubles, rien n'indique qu'elle ne le soit pas pour les matériaux de construction.

3.2 Processus de sorption

Les surfaces des matériaux de construction et de décoration qui sont en contact direct avec l'air de la pièce peuvent être le lieu de processus d'adsorption/désorption des COV. Si un matériau est fortement adsorbant, il jouera alors un rôle de puits de polluants. Ce phénomène d'adsorption concerne généralement des forces d'énergie faible de type électrostatique (Van Der Waals) ou liaison hydrogène [78]. Ces interactions faibles impliquent un processus réversible ou partiellement réversible (désorption). Dans le cas de la chimisorption, la liaison formée est de forte énergie [79]. L'adsorption est alors partiellement ou totalement irréversible.

3.2.1 Modélisation des processus de sorption

Les modélisations concernant les processus de sorption s'appuient sur différentes hypothèses. Ainsi, si les processus d'adsorption et de désorption sont considérés comme se déroulant uniquement à la surface du matériau, alors le modèle est un modèle de sorption simple. Le modèle le plus répandu est le modèle développé par B. Tichenor et al., 1991 [80]. Ce modèle s'appuie sur l'isotherme de Langmuir pour décrire l'évolution de la concentration en COV i dans l'air et à la surface du matériau j selon l'équation suivante :

$$V \frac{dC_i}{dt} = F_{air} C_{ext} - F_{air} C_i + k_a C_i A_j - k_d C_{sij} A_j \quad (5)$$

Avec V le volume d'air dans la pièce (m^3), t le temps (h), C_i la concentration du COV i dans l'air ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), F_{air} le flux d'air entrant et sortant de la pièce ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), C_{ext} la concentration en composé i à l'extérieur de la pièce ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), k_a la constante d'adsorption du matériau j pour le COV i ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), et k_d la constante de

désorption du matériau j pour le COV i (h^{-1}), C_{sij} la concentration en COV i à la surface du matériau j ($\mu g \cdot m^{-2}$), et A_j la surface du matériau j (m^2).

A l'état d'équilibre, et dans le cas d'un système fermé ($F_{air} = 0$), une relation d'équilibre lie alors la constante d'adsorption et de désorption d'un matériau pour un COV. Cette relation est étendue aux systèmes ouverts en régime permanent ayant un flux d'air entrant faible :

$$C_{sij} = \frac{k_a}{k_d} C_i = K_e C_i \quad (6)$$

$$K_e = \frac{C_{sij}}{C_i} \quad (7)$$

Avec K_e la constante d'équilibre du matériau (m).

Le modèle de sorption simple s'appuie sur l'hypothèse que les processus de sorption ne se déroulent qu'à la surface du matériau. D'autres modèles s'appuient sur l'hypothèse selon laquelle les processus de sorption se déroulent sur l'entièreté de l'épaisseur du matériau, c'est le modèle de diffusion-adsorption. Dans ce type de modélisation, l'équation de conservation de la matière s'écrit comme suit [81] :

$$V \frac{dC_i}{dt} = F_{air} C_{ext} - A_j D_m \frac{\partial C_m}{\partial x} - F_{air} C_i \quad (8)$$

$$-D_m \frac{\partial C_m}{\partial x} = h_{ij} \left(\frac{C_m}{K} - C_i \right) \quad (9)$$

$$K = \frac{C_m}{C_i} \quad (10)$$

Avec V le volume d'air dans la pièce (m^3), t le temps (h), C_i la concentration du COV i dans l'air ($\mu g \cdot m^{-3}$), F_{air} le flux d'air entrant et sortant de la pièce ($m^3 \cdot h^{-1}$), C_{ext} la concentration en composé i à l'extérieur de la pièce ($\mu g \cdot m^{-3}$), A_j la surface du matériau j (m^2), D_m le coefficient de diffusion du COV i dans le matériau j ($m^2 \cdot h^{-1}$), C_m la concentration en COV i contenu dans l'épaisseur du matériau j ($\mu g \cdot m^{-3}$), h_{ij} le coefficient de transfert de masse convectif ($m \cdot h^{-1}$), et K le coefficient de partition matériau/air du COV i .

Ces deux types de modélisation s'appuient sur des hypothèses distinctes supposant que les processus de sorption se produisent à l'interface matériau/air ou dans la totalité de l'épaisseur du matériau.

3.2.2 Mesure des processus de sorption

Les études des processus de sorption de COV à la surface de matériaux de construction sont encore récentes et s'appuient sur les deux modèles précédemment présentés. Les travaux de thèses de M. Rizk, 2015 [82] ont permis de calculer les constantes d'adsorption et de désorption de plusieurs matériaux pour plusieurs COV. Ces mesures ont été réalisées en posant une cellule d'émission type FLEC® à la surface de matériaux (Cf § 4.1). Un cycle d'injection en continue d'un flux d'air chargé en COV jusqu'à atteindre une concentration constante en sortie de cellule (phase d'adsorption) puis une injection en continue d'air zéro jusqu'à une concentration en sortie de cellule d'émission proche de 0 sont pratiqués. La concentration en

sortie de la chambre d'émission est suivie en temps réel à l'aide d'un PTR-MS (cf § 2.3.2). La masse en COV adsorbé sur le matériau peut être calculée à partir du flux d'air injecté et des concentrations mesurées en entrée et en sortie de cellule. Les constantes d'adsorption et de désorption peuvent alors être obtenues analytiquement à partir de l'évolution de la concentration en COV dans l'air de la cellule et à la surface du matériau :

$$\frac{dC_i}{dt} = \lambda C_{ext} - \lambda C_i - k_a C_i L + k_d C_s L \quad (11)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = k_a C_i - k_d C_s \quad (12)$$

Avec λ le taux de renouvellement d'air (h^{-1}), C_s la concentration en COV à la surface du matériau ($\mu g.m^{-2}$), L le taux de charge du matériau ($m^2.m^{-3}$).

Nous pouvons ainsi citer en exemple les résultats obtenus dans le cas d'une plaque de plâtre pour 5 COV différents (Tableau 11) [83] :

Tableau 11 : Constante d'adsorption et de désorption de 5 COV sur une plaque de plâtre

	Benzène	Toluène	C8 aromatique	o-xylène	p-xylène
k_a ($m.h^{-1}$)	1,5	1,5	1,3	0,16	1,8
k_d (h^{-1})	11	5,1	1,7	0,20	2,2
K_e (m)	0,13	0,30	0,76	0,79	0,81

Comme mentionné dans l'équation (5), plus le K_e est grand et plus le matériau aura tendance à se comporter comme un puits pour le COV en question. Plusieurs autres études ont portées sur la détermination de constantes d'adsorption et de désorption pour différents matériaux et polluants [80], [84]–[87] comme pour des plaques de plâtre peint (Tableau 12):

Tableau 12 : Constantes de sorption pour différents composés pour des plaques de plâtre peint

Composé		Plâtre peint		
		[80]	[84]	[86]
Formaldéhyde	ka			0,51
	kd			0,03
	Ke			14,7
Ethylbenzène	ka	0,45	0,25	
	kd	1,5		
	Ke	0,3	0,046	
Tétrachloroéthylène	ka	0,21		
	kd	1,5		
	Ke	0,14		
Benzaldéhyde	ka		0,18	
	Ke		1,25	
Cyclohexane	ka		0,076	
	Ke		0,32	
Dichlorobenzène	ka		0,32	
	Ke		1,13	
Dodecane	ka		0,076	
	Ke		2,93	

Récemment, les travaux de Thevenet et al. 2018 [74] ont permis d'effectuer la mesure du coefficient de partition K_e (cf équation 7) du toluène et du formaldéhyde pour des plaques de plâtre à l'aide d'un SIFT-MS (cf § 2.3.2). Les mesures ont été effectuées sur 3 plaques de plâtre différentes : une plaque classique (GB), une plaque physisorptive (PGB), et une plaque chimisorptive spécifique au groupe carbonyle (CGB). Il a pu être mis en évidence que les plaques de plâtre pouvaient présenter des coefficients de partage très différents selon leur fonctionnalisation. Pour le toluène, à 23 °C et 50 % d'humidité relative, une valeur de 0,4 m a été obtenue pour la GB (en accord avec les précédents résultats de Rizk et al., 2016, [88]), 1,2 m pour la PGB et 0,4 m pour la CGB. Dans le cas du formaldéhyde, une valeur de K_e de 40 m est évaluée pour la GB, 800 m pour la PGB et 1000 m pour la CGB. Ces résultats permettent de mettre en évidence le rôle variable que peut avoir la fonctionnalisation d'un matériau en fonction du COV cible ainsi que le bon fonctionnement de la plaque chimisorptive spécifique au groupe carbonyle.

De plus, la variation de l'humidité relative a aussi été étudiée. Ainsi, pour la plaque GB, le coefficient de partage du toluène chute de 1,5 m à 0,4 m lorsque l'humidité relative augmente de 0 % à 50 %. Une tendance inverse est observée pour le formaldéhyde avec une hausse de 26 m à 40 m lorsque l'humidité augmente de 0 % à 50 %. Dans le cas du toluène, les molécules d'eau viennent occuper des sites d'adsorption du matériau ce qui diminue l'adsorption du toluène lorsque l'humidité relative augmente. Dans le cas du formaldéhyde, l'adsorption augmente lorsque l'humidité relative augmente. L'hypothèse principale de ce phénomène se base sur la solubilité du formaldéhyde dans l'eau. Ce composé est alors solubilisé dans la couche d'eau se formant à la surface du matériau lorsque l'humidité augmente. Ce phénomène avait déjà pu être observé dans de précédents travaux [86], [89], [90].

Ces résultats mettent en évidence le rôle important des conditions environnementales sur les processus de sorption. Or, l'ensemble des études présentées jusqu'à maintenant déterminent les constantes d'adsorption et de désorption avec de fortes concentrations en COV et aldéhydes injectées en continues (de l'ordre du mg.m^{-3}) à des taux de renouvellement d'air élevés (plus de 10 volumes par heure).

Or, ces conditions ne sont pas forcément représentatives de conditions environnementales réelles. Des études de processus de sorption *in situ* sont donc nécessaires. Nous pouvons ainsi citer en exemple les travaux de Plaisance et al., 2013 [91] qui ont permis de mettre en évidence le rôle adsorbant des surfaces intérieures dans une chambre meublée. L'évolution de la concentration en formaldéhyde dans la pièce suite à une forte injection ponctuelle ($3\ 500\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) a été suivie parallèlement au taux de renouvellement d'air de la pièce. Il a alors pu être mis en évidence que la décroissance de la concentration en formaldéhyde dans la pièce était due à la combinaison des effets du taux de renouvellement de l'air et de l'adsorption sur les surfaces en contact avec l'air de la pièce représentée par la constante d'élimination du formaldéhyde selon l'équation suivante :

$$\frac{dC_i}{dt} = \lambda C_{ext} - (\lambda + k)C_i \quad (13)$$

Avec λ le taux de renouvellement de l'air (h^{-1}) et k la constante d'élimination du formaldéhyde lié aux surfaces intérieures (h^{-1}).

Les résultats obtenus sont un taux de renouvellement de l'air moyen de $0,60\ \text{h}^{-1}$ et une valeur de k de $0,34\ \text{h}^{-1}$. Le rôle d'adsorption des surfaces dans ces conditions de test est donc important puisqu'il représente 1/3 de la décroissance du formaldéhyde, les 2/3 restant étant dus au renouvellement de l'air de la pièce.

L'adsorption est un phénomène qui peut être réversible [74], [92]. La désorption d'un polluant adsorbé peut survenir à la suite d'une variation de température, d'humidité, d'ensoleillement, ou d'autres variations environnementales. Ceci peut aussi être conditionné par le type d'adsorption du polluant. Bien que ces processus soient connus et aient été mis en évidence sur des matériaux de construction et de décoration, il est encore difficile d'évaluer la contribution que peuvent avoir les processus d'adsorption et de désorption sur la qualité de l'air intérieur.

3.3 Impact de la mise en œuvre des matériaux

3.3.1 Matériaux assemblés

Dans la plupart des études et des réglementations, les émissions de matériaux sont estimées sur des matériaux testés individuellement. Or, dans les conditions réelles de mise en œuvre et d'usage, les matériaux sont assemblés (composants d'une paroi ou cloison, sol sur un ragréage, etc.). Cependant, peu de travaux portent sur l'étude de l'influence des assemblages ou des conditions de mise en œuvre des matériaux sur la QAI. À titre d'exemple, nous pouvons citer l'étude de J. Low de 1998 sur l'effet de la vitesse d'air et des multicouches sur les émissions en polluants des matériaux [93]. Ainsi, l'étude a révélé que l'émission des matériaux seuls n'est pas équivalente à l'émission des matériaux assemblés. Sur la Figure 5, nous pouvons constater que l'adhésif seul présente un pic d'émission en COVT à $1\ 500\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, la moquette seule à $2\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et l'assemblage à $500\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Il semblerait donc que dans cet exemple, la moquette joue un rôle de « barrière » et limite les émissions en COVT de l'adhésif.

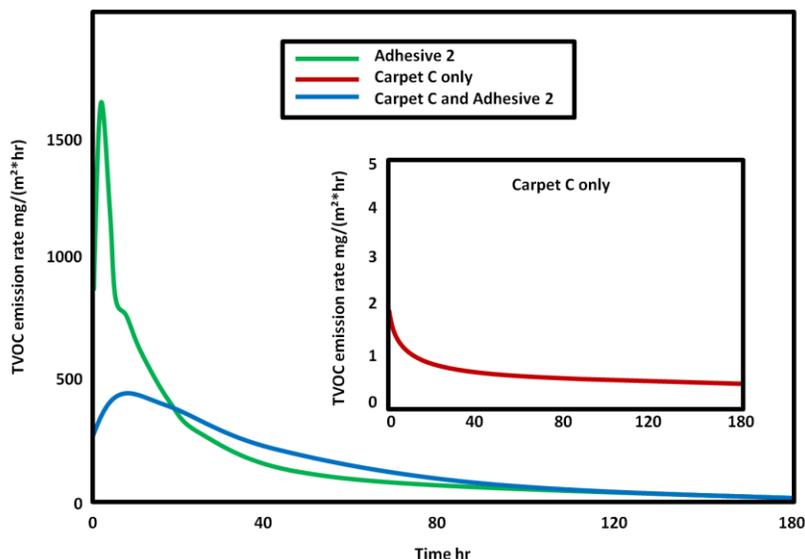


Figure 5 : Comparaison des courbes d'émission d'un adhésif, d'une moquette et de leur assemblage au cours du temps [93]

En plus de l'étude de l'assemblage ou de la mise en œuvre de matériaux, l'association de différentes natures de matériaux dans une pièce peut aussi avoir un impact sur la QAI : en effet, il semblerait que certaines combinaisons de matériaux soient plus favorables que d'autres. Pour démontrer cela, I. Senitkova, 2014, a étudié différentes associations de matériaux de mur et de sol [94]. Les concentrations en COVT émises ont été mesurées dans une chambre d'essai d'émission dans des conditions similaires à celles de la norme NF EN ISO 16000-9 (Cf. § 4.1). Les prélèvements d'air de la chambre après 3 jours de conditionnement à 25°C et 50 % d'humidité relative ont été effectués sur les matériaux seuls puis associés. Les valeurs des concentrations en COVT obtenues sont répertoriées dans le Tableau 13. Il en ressort ainsi qu'une combinaison d'un sol de vinyle avec un mur de plâtre peint amène à une concentration en polluants plus faible que la somme des concentrations lorsque les matériaux sont étudiés seuls. Cela pourrait s'expliquer par un phénomène d'échange de COV entre les matériaux, l'un (plâtre) jouant un rôle d'adsorbant des COV émis par l'autre matériau (sol vinyle). Cette non-additivité des émissions individuelles de matériaux s'observe pour toutes les combinaisons étudiées, avec globalement, des concentrations plus faibles lorsque les matériaux sont associés. Les essais n'ayant été effectués qu'après 3 jours de conditionnement des matériaux en chambre d'émission, il est difficile d'extrapoler les résultats à une durée plus longue (28 jours par exemple), lorsque les émissions sont considérées comme stabilisées.

Tableau 13 : Résultats des concentrations en COVT ($\mu\text{g.m}^{-3}$) mesurées dans l'air d' une chambre d'essai d'émission pour des matériaux seuls puis associés [94]

	Panneau de plâtre peint	Papier peint vinyle	Sol PVC	Panneau HDF	Sol Polyamide	Panneau OSB
Matériau seul	527	116	513	241	152	1 154
Associé au panneau de plâtre peint	/	/	240	390	444	1 297
Associé au papier peint vinyle	/	/	334	162	220	904

O. Wilke et al., 2004, [95] ont mesuré les émissions en COVT et COSVT de revêtements de sol, d'adhésifs et de leur assemblage dans une chambre d'émission à 23 °C et 50 % d'humidité relative. Leurs résultats ont montré qu'il n'y avait aucune perméabilité des revêtements de PVC et de linoléum aux COV et COSV contenus dans l'adhésif utilisé. En effet, les taux d'émission des assemblages mesurés après 1, 10 et 28 jours de conditionnement sont équivalents aux résultats obtenus pour les revêtements seuls. Cependant, dans le cas d'une moquette, les concentrations mesurées dans le cas de l'assemblage sont jusqu'à 10 fois plus élevées que celles de la moquette seule.

Les travaux de Plaisance et al. [91] ont mis en évidence l'effet de ralentissement des émissions de COV lié à l'assemblage des matériaux entre eux par un effet « barrière » des matériaux de surface. Pour ce faire, un assemblage de matériaux simulant une paroi de maison à ossature bois (OSB, mastic, , laine de verre, pare vapeur, tasseau de bois, plâtre et peinture) a été placé dans une chambre d'émission. Les constantes de décroissance des concentrations de xylènes et de l'éthylbenzène, fortement émis par le mastic-colle en polyuréthane, sont 10 fois plus faibles que pour le mastic seul. Ce résultat permet de mettre en évidence l'effet barrière d'une superposition de matériaux lors d'un assemblage.

3.3.2 Études *in situ*

Les matériaux de construction et de décoration sont, dans la très grande majorité des cas, étudiés dans des environnements contrôlés tels que des chambres environnementales (Cf § 4.1). Cependant, lorsqu'ils sont mis en œuvre sur site, de nombreux paramètres environnementaux peuvent influencer leur impact sur la QAI. Ces paramètres ont déjà été étudiés dans le cadre de différents travaux [96]. Nous pouvons constater que beaucoup de paramètres extérieurs peuvent influencer les émissions telles que la température, l'humidité, la luminosité et la vitesse de l'air, et l'ozone. De plus, l'équipe de C. Lin et al., 2009, [97] a pu mettre en évidence l'impact de la température, de l'humidité relative et du taux de renouvellement de l'air sur les émissions et COVT d'un sol composite en fibre de bois. Les résultats montrent un faible impact du taux de renouvellement de l'air. Cependant, la masse totale en COV émis sur une période de 192 h passe de 4 μg à 15 °C à 34 μg à 30 °C lorsque l'humidité relative est de 50 %. De la même manière, la masse émise évolue de 34 μg à 50 % d'humidité relative à 59 μg à 80 % d'humidité relative lorsque la température est de 30 °C.

Similairement, les travaux de N. Kagi et al., 2009 [98], ont mis en évidence l'impact des rayonnements IR et solaire sur les émissions de revêtements de sols en bois massif. Ainsi, un sol initialement non émissif en formaldéhyde émet ce composé après une exposition d'une heure à une lampe à infrarouge (taux d'émission de 68 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) ou solaire (taux d'émission de 82 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$). Les émissions d'acétaldéhyde

augmentent également fortement de $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ à $96 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et $92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ dans le cas de l'exposition respectivement à une lampe IR et solaire. D'autres composés tels que l'acide acétique, le benzaldéhyde, la cyclohexanone, le toluène ou bien le 2-décène suivent la même tendance lors d'une exposition à ces lampes. Enfin, un taux d'émission de $31 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ en formaldéhyde est déterminé après 1 h d'exposition à 750 ppb d'ozone alors que le matériau n'en émettait pas initialement. Cet effet de l'ozone n'est pas observé pour les autres COV étudiés : certains comme le toluène voient leurs émissions divisées d'un facteur 2. Cela permet de mettre en évidence la réactivité chimique de l'ozone provoquant la dégradation de certains COV en COV plus léger ce qui conduit à des émissions secondaires.

En plus de l'influence de paramètres environnementaux, L'étude du changement d'échelle est un élément clé pour évaluer la transposabilité des résultats obtenus dans des conditions de laboratoire à des conditions réelles. Par exemple, les phases de mises en œuvre des matériaux peuvent avoir un impact sur la qualité de l'air intérieur du bâtiment fini. Ainsi, plusieurs études ont été effectuées sur l'évaluation de l'influence des phases chantier sur la QAI.

Dans ce contexte, une étude a été menée sur des maisons à ossature bois dont la construction est en progression en France [99]. Ce projet avait pour but de déterminer les sources de contamination du bâtiment lors des différentes phases chantier. Il a été remarqué que la hausse de pollution était due à l'introduction de nouveaux matériaux sources. Par exemple, de fortes teneurs en m/p-xylène et éthylbenzène (supérieures à $1\,000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ont été mesurées lors de l'étanchéification du bâtiment à l'aide de mastic/colle polyuréthane. Cependant, à la fin du chantier les niveaux de concentration sont faibles (concentrations en COVT inférieures à $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). À ce stade, les polluants majoritaires sont les aldéhydes et les terpènes qui sont des composés fortement émis par les matériaux bois.

Une autre étude s'est déroulée dans un appartement en construction à Beijing (Chine) en 2010. Il a alors été constaté que l'introduction des meubles, placards et portes a un fort impact sur la QAI [100]. Les concentrations en toluène, α -pinène et COVT augmentent fortement lors de l'introduction de ces sources (Tableau 14).

Tableau 14 : Concentrations en polluants à chaque étape de construction/pose ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [100]

Étape de construction/pose	Toluène	Ethylbenzène	α -pinène	Propylène glycol	COVT
Mastic (05/16/10)	25	107	9	502	1 729
Papier peint (05/20/10)	137	36	9	1 123	2 129
Portes et encadrements (05/25/10)	666	97	1 314	322	8 748
Placard (05/27/10)	637	138	2 125	312	9 075
Meubles (06/07/10)	448	162	1 520	162	6 535

Une troisième étude a été réalisée lors de la construction de nouveaux logements en Corée [101]. Les matériaux utilisés sont des matériaux à faibles émissions. L'étude *in situ* a d'abord été précédée d'une évaluation des émissions en formaldéhyde et en COVT des matériaux en laboratoire (chambre d'essai d'émission) (cf. § 4.1). Il ressort de cette étude préliminaire que seuls les meubles et les adhésifs ont des taux d'émissions supérieurs respectivement à $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et $500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ pour les COVT et respectivement de $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ pour le formaldéhyde. Les autres matériaux (papier

peint, sol, etc.) ont tous des niveaux d'émission inférieurs. Lors de l'étude *in situ* qui s'en est suivie, les mêmes conclusions que celles déduites des mesures préliminaires en laboratoire ont été faites. Les niveaux des polluants mesurés ont fortement augmenté lors de l'installation des meubles et en particulier pour ceux de la cuisine. Par exemple, la concentration en formaldéhyde passe de $35 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $104 \mu\text{g.m}^{-3}$; celle du toluène passe de $27 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $777 \mu\text{g.m}^{-3}$ et celle du o/m/p-xylène passe de $5,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $64,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ après l'installation des meubles. Si l'utilisation de matériaux de construction à faibles émissions permet bien l'amélioration de la qualité de l'air intérieur, l'ajout d'équipements tels que les meubles peut contribuer à la dégrader.

L'utilisation de matériaux biosourcés est de plus en plus envisagée pour réduire l'impact des matériaux sur la QAI. Cependant, ce n'est pas nécessairement le gage d'un niveau d'émission faible en COV. Une étude a été menée en Corée sur la comparaison *in situ* des concentrations en formaldéhyde, BTEX et COVT lors de chaque étape de construction de 3 maisons neuves. Des matériaux conventionnels ont été utilisés dans la première, la seconde a bénéficié de matériaux uniquement considérés comme biosourcés et la dernière a bénéficié d'une association des deux [102]. Les résultats montrent qu'en fonction des polluants considérés, les matériaux biosourcés ne sont pas forcément moins émetteurs que les matériaux conventionnels. Ainsi, à la fin des chantiers, la concentration en formaldéhyde mesurée dans la maison biosourcée est de $59 \mu\text{g.m}^{-3}$, de $78 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans la maison conventionnelle, et de $39 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans la maison contenant les deux types de matériaux. Les concentrations en xylènes qui ont été mesurées en fin de chantier sont de $18 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans la maison biosourcée, $32 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans la maison conventionnelle et $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans la maison contenant le mélange. Pour les COVT en revanche, la solution « biosourcée » semble significativement meilleure que les deux autres configurations avec une concentration de $10\,000 \mu\text{g.m}^{-3}$ alors que $23\,000 \mu\text{g.m}^{-3}$ ont été mesurés pour la maison conventionnelle et $12\,000 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'association matériaux biosourcés/conventionnels. Globalement, l'utilisation des matériaux biosourcés ou de l'association matériaux biosourcés et conventionnels apporte des concentrations finales en polluants plus faibles ou équivalentes au scénario mettant en jeu les matériaux conventionnels. Par contre, quel que soit le type de matériau utilisé, les niveaux de concentration augmentent fortement lors de l'application de la peinture et de l'installation des meubles avec des pics en COVT dans la maison conventionnelle allant jusqu'à $65\,000 \mu\text{g.m}^{-3}$ après l'application de la peinture et $85\,000 \mu\text{g.m}^{-3}$ après l'ameublement ce qui confirme la constatation effectuée précédemment. Cependant, ces fortes hausses décroissent rapidement à $23\,000 \mu\text{g.m}^{-3}$ en une dizaine de jours.

4 CARACTERISATION DES ECHANGES MATERIAU/AIR

4.1 Caractérisation des émissions

Deux méthodes normalisées peuvent être utilisées pour l'évaluation des émissions de matériaux. La première utilise une chambre d'essai d'émission. La méthode est décrite dans la norme NF EN ISO 16000-9 [103]. Cette méthode consiste à déposer un matériau dans une chambre d'essai d'émission (Figure 6). Le volume de la chambre n'est pas imposé, mais doit respecter certaines conditions:

- la chambre fermée doit avoir une étanchéité supérieure à 95 %,

- le taux de renouvellement de l'air dans la chambre doit être compris entre $0,5 \text{ h}^{-1}$ et $1,0 \text{ h}^{-1}$,
- la vitesse d'air à la surface du matériau doit être comprise entre $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ et $0,3 \text{ m.s}^{-1}$,
- la température et l'humidité relative de l'air sont contrôlées à $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et $50 \pm 5 \%$,
- le matériau est soumis à un flux d'air zéro (air sans polluants) durant une durée de 28 jours.

Durant la période de conditionnement, des prélèvements d'air actifs (cf. § 2.2.1) sont pratiqués, généralement après 3 jours d'exposition et après 28 jours, et permettent de déterminer les concentrations en COV dont le formaldéhyde émis par le matériau. Ces prélèvements sont effectués à l'aide de tubes d'adsorbant (pour les COV) ou de cartouche DNPH (pour le formaldéhyde) tels que décrits au paragraphe 2.2.1. La concentration mesurée est par la suite convertie en taux d'émission spécifique du matériau selon l'équation suivante :

$$\tau_{ij} = \frac{C_i * V_c * \lambda_c}{A_j} \quad (14)$$

Avec τ_{ij} le taux d'émission spécifique (SER) en composé i du matériau j en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, C_i la concentration expérimentale dans la chambre d'essai d'émission en $\mu\text{g.m}^{-3}$, V_c le volume de la chambre en m^3 , λ_c le renouvellement d'air dans la chambre d'essai d'émission en h^{-1} , et A_j la surface du matériau j en m^2 .

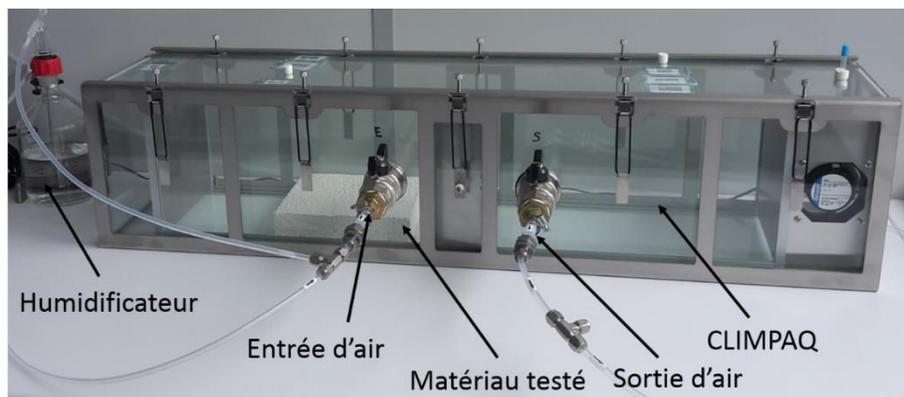


Figure 6 : Exemple d'une chambre d'essai d'émission CLIMPAQ® de 50,9 L

Dans le cas d'un matériau trop volumineux pour la chambre d'essai d'émission ou déjà mis en œuvre sur site, un procédé utilisant une cellule d'émission de type FLEC® (Field and Laboratory Emission Cell, (Figure 7) peut être mis en œuvre. Ce procédé est décrit dans la norme NF EN ISO 16000-10 [104]. Cette cellule en acier inoxydable poli est directement déposée à la surface du matériau à tester. La surface du matériau exposée à l'air de la cellule est de 177 cm^2 pour un volume interne de 35 mL . Tout comme pour les essais en chambre d'émission, un flux d'air zéro humidifié à 50% d'humidité relative est appliqué dans la cellule. Les polluants émis par le matériau sont alors entraînés en sortie de cellule et piégés sur un tube d'adsorbant et/ou une cartouche DNPH. Nous pouvons alors obtenir les taux d'émission spécifique des polluants émis par le matériau testé.



Figure 7 : Cellule d'émission FLEC®

Ce type de cellule fait actuellement l'objet d'études afin d'améliorer et de faciliter les mesures sur sites. Ainsi, des recherches sur le couplage d'une cellule d'émission FLEC® avec un PTR-MS ou SIFT-MS (cf. § 2.3.2) permettraient d'obtenir des résultats rapides et de réaliser des études de cinétiques d'émission par exemple [105]. De plus ces systèmes représentent un investissement important et sont encombrants et lourds à mettre en œuvre.

Pour pallier ces difficultés, une autre méthodologie basée sur un échantillonnage passif associant une cellule d'émission avec un prélèvement des COV sur une fibre de micro-extraction sur phase solide (SPME) a été développée.

4.2 Présentation du couplage DOSEC®-SPME

Le dispositif est un système de prélèvement passif inspiré du couplage d'une cellule FLEC® avec la SPME [106], [107]. Il a été développé en partenariat entre le laboratoire C2MA de l'IMT Mines Alès, le LaTEP de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et NOBATEK/INEF4 [108], [109].

4.2.1 Principe de la cellule d'émission DOSEC®

Le dispositif est constitué d'une cellule d'émission en verre dont les dimensions ont été optimisées selon des critères de représentativité de la surface de matériau échantillonné et de limites de détection des COV. La cellule est surmontée d'un septum, permettant l'introduction d'une fibre de SPME pour le prélèvement des COV (Figure 8).



Figure 8 : Cellule d'émission DOSEC®

Similairement à la cellule FLEC®, la cellule DOSEC® est déposée directement à la surface du matériau à tester. Par contre, aucun flux d'air n'est appliqué dans la cellule (conditions statiques). Les taux d'émissions du matériau en polluants de la surface vers la phase gazeuse peuvent alors être déterminés en appliquant la première loi de Fick (cf. § 2.2.2):

$$\tau_i = -D_{i\text{air}} \frac{dC}{dx} = -D_{i\text{air}} \frac{C_i - C_{si}}{\delta} \quad (15)$$

Avec τ_i le taux d'émission du COV en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, $D_{i\text{air}}$ le coefficient de diffusion du composé i dans l'air en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, C_i la concentration du composé i dans l'air en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, C_{si} la concentration du composé i de la phase gazeuse à la surface du matériau en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et δ l'épaisseur de la couche limite de diffusion en m.

Les conditions étant statiques, le taux d'émission en polluants du matériau ainsi que la concentration de ces composés vont évoluer au cours du temps jusqu'à atteindre un état d'équilibre. L'évolution du taux d'émission et de la concentration dans l'air de la cellule peut être schématisée comme suit (Figure 9) :

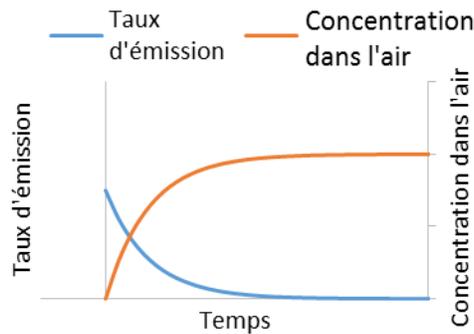


Figure 9 : Évolution temporelle du taux d'émission du matériau et de la concentration dans l'air de la cellule DOSEC®

Ce graphique permet de constater qu'au début de la cinétique, le taux d'émission du matériau est maximal alors que la concentration dans l'air est nulle. Au fur et à mesure que le composé diffuse dans l'air de la DOSEC®, le taux d'émission diminue alors que la concentration dans l'air augmente symétriquement. Lorsque l'équilibre entre la concentration dans l'air et la concentration de surface du matériau est atteint, le taux d'émission du matériau est nul. Dans ces conditions, la concentration en COV dans l'air de la cellule peut être considérée comme égale à la concentration à la surface du matériau (concentration à l'interface matériau/air : C_{si}).

Une fois l'équilibre atteint dans la cellule DOSEC®, les composés présents en phase gazeuse sont extraits à l'aide d'une fibre SPME.

4.2.2 La fibre SPME

La fibre SPME consiste en une petite fibre de silice fondue recouverte d'une phase stationnaire. Sa nature ne sera pas mentionnée pour cause de confidentialité. Cette fibre est rétractable dans une aiguille protectrice en acier inoxydable (Figure 10). Durant le prélèvement, la fibre est exposée à l'échantillon d'air

et les COV diffusent vers la phase stationnaire où ils se concentrent (prélèvement passif). La fibre est ensuite rétractée dans l'aiguille et directement désorbée dans un injecteur split/splitless d'un chromatographe en phase gazeuse. Le système est donc simple à mettre en œuvre et ne requiert pas d'équipement spécifique et coûteux pour l'analyse.



Figure 10 : Fibre SPME et son support

Pour le prélèvement des COV dans la cellule DOSEC®, La fibre est introduite à travers le septum de la cellule et est exposée à l'échantillon d'air pendant un temps fixé en fonction du niveau de concentration des COV [106], [110] (Figure 11).

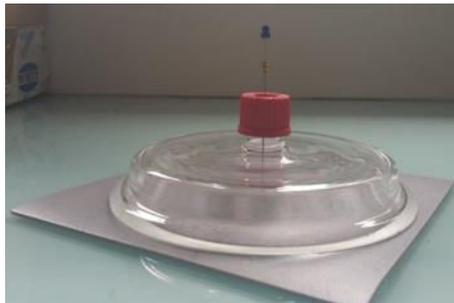


Figure 11 : Extraction à l'aide d'une fibre SPME modifiée dans une cellule DOSEC® posée sur une éprouvette

Le prélèvement étant passif, la première loi de diffusion de Fick décrite au paragraphe 2.2.2 s'applique.

Au début de l'échantillonnage, la concentration du composé dans l'air à la surface de la fibre est négligeable par rapport à la concentration du composé dans l'air C_i . La quantité de matière extraite n est alors directement proportionnelle au produit de C_i et du temps d'extraction t :

$$n = K \cdot C_i \cdot t \quad (16)$$

avec K terme constant dépendant du coefficient de diffusion moléculaire du composé dans l'air, des paramètres géométriques de la fibre SPME et de la longueur de diffusion. Cette relation linéaire est exploitée pour l'étalonnage du GC et la quantification des composés.

Afin de permettre l'extraction et l'analyse des aldéhydes et autres COV d'intérêt, la fibre a été modifiée. Le protocole de cette modification ne sera pas détaillé ici en raison de sa confidentialité. Après extraction, la fibre SPME est directement thermodésorbée dans l'injecteur d'un GC/MS/FID.

Le couplage DOSEC®-SPME, de par sa simplicité d'utilisation (échantillonnage passif), est facile à mettre en œuvre sur site. De plus, les performances analytiques de cette méthode (limite de détection de 0,5 µg.m⁻³ pour le formaldéhyde selon un mode d'acquisition SIM (Single Ion Monitoring) en spectrométrie de masse et avec une répétabilité de 16 % [110]) permettent de mesurer de façon satisfaisante les émissions de polluants des matériaux. Enfin, la rapidité du prélèvement permet d'envisager son adaptation à la mesure des processus d'adsorption et de désorption des COV ou aldéhydes, en alternative aux méthodes de caractérisation décrites ci-après.

4.3- Caractérisation des processus de sorption

Ces phénomènes, bien que moins bien documentés, font l'objet de normes de mesure, tout comme l'émission. Les normes NF EN ISO 16000-23 [111] et NF EN ISO 16000-24 [112] permettent d'évaluer le potentiel de sorption d'un matériau en formaldéhyde et en COV. Les essais se déroulent dans les mêmes conditions que les essais d'émission en chambre environnementale (cf. 4.1). Cependant, l'air injecté dans la chambre n'est pas de l'air zéro, mais de l'air chargé en polluants à des concentrations maîtrisées. Ainsi, en effectuant la soustraction de la quantité entrante et sortante, nous pouvons calculer le potentiel d'adsorption du matériau mis en place dans la chambre. Les mesures s'effectuent à l'aide de prélèvements actifs sur tube d'adsorbant (Tenax TA, pour les COV) et cartouche DNPH (aldéhydes) après 1, 3, 7, 14 et 28 jours. L'essai peut être arrêté si la concentration de sortie atteint le même niveau que la concentration d'entrée (plus d'adsorption). Dans ce cas, le matériau est complètement saturé en polluant et n'adsorbera plus. Afin de valider le résultat, un essai de réémission peut-être pratiqué en remplaçant l'air chargé avec de l'air zéro afin d'évaluer la quantité en polluant réémis par le matériau saturé, et donc la réversibilité de l'adsorption dans les conditions de test.

Une autre méthodologie utilisée en laboratoire consiste à déterminer les coefficients de diffusion (D_m) et de partition (K) d'un COV pour un matériau. Pour se faire, un matériau est placé entre 2 chambres d'essai d'émission. Une concentration maîtrisée en COV est injectée dans la première chambre (chambre 1). La seconde chambre (chambre 2) est balayé avec de l'air zéro. Sa concentration est mesurée en entrée et en sortie de chambre. Lors de son injection dans la chambre 1, le COV va s'adsorber à la surface et dans la masse du matériau jusqu'à diffuser sur toute son épaisseur. La concentration en COV va donc augmenter dans la chambre 2 suite à sa diffusion de la chambre 1 à travers le matériau séparant les 2 chambres. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la concentration en COV en sortie de chambre 1 et 2 est stable dans le temps. Le coefficient de diffusion et de partition sont déterminés comme suit :

$$D_m = \frac{C_{2eq}}{C_{1eq} - C_{2eq}} * \frac{L}{A} F_{2air} \quad (1)$$

$$K = 2 \int_0^{teq} (F_{1air}(C_{1inj} - C_1) - F_{2air}C_{2inj})dt * \frac{1}{(C_{1eq} + C_{2eq})V_{mat}} \quad (2)$$

Avec D_m le coefficient de diffusion du composé à travers le matériau (m².s⁻¹), K le coefficient de partition à l'équilibre, C_{1inj} et C_{2inj} les concentrations en composé injectées dans les chambre 1 et 2 (µg.m⁻³), C_{1eq} et C_{2eq} les concentrations à l'équilibre en sortie de chambre 1 et 2 (µg.m⁻³), F_{1air} et F_{2air} les flux d'air

entrant dans les chambres 1 et 2 ($m^3 \cdot s^{-1}$), L l'épaisseur du matériau (m), A la surface du matériau (m^2), et V_{mat} le volume du matériaux (m^3).

La grande majorité des travaux qui ont été menés en laboratoire sont basés sur ce principe. Des cycles d'injection d'air chargé en polluants puis d'air zéro permettent de calculer des coefficients de partage du composé entre le matériau et l'air et de diffusion du composé dans le matériau [80], [81], [85], [89]. Ces essais ne permettent cependant pas d'obtenir des conditions environnementales de tests réalistes des environnements intérieurs. En effet, les concentrations en polluants sont fortes ($> 4\ 000\ \mu g \cdot m^{-3}$ en formaldéhyde par exemple [90]). De plus, cette méthodologie ne permet pas d'étudier ces phénomènes sur des matériaux qui ont réellement été mis en œuvre dans un bâtiment.

Une méthode alternative a été développée dans le cadre des travaux de thèse de Malak Rizk [82], [83], [88]. Ce système se base sur le même principe que la chambre d'émission : alternance entre injection d'un flux d'air chargé en polluants et un flux d'air zéro. Cependant, une cellule FLEC[®] est utilisée ce qui permet d'effectuer des mesures directement sur site. De plus, l'analyse de l'évolution de la concentration en sortie de cellule est effectuée à l'aide d'un PTR-MS. Ce type d'analyse permet d'obtenir une quantification en temps réel des concentrations en polluants. Mais, ce système comporte des inconvénients : besoin de générer des gaz chargés en polluants sur de longues périodes et sur site, lourdeur de la mise en place du matériel d'analyse, application de taux de renouvellement d'air élevés qui conduisent à des vitesses d'air importantes dans la cellule FLEC[®] (200 à 500 $mL \cdot min^{-1}$ dans un volume de 35 mL) et la difficulté de quantifier certains composés en temps réel comme le formaldéhyde. Cependant, les dernières avancées dans les systèmes d'analyse ont amené au couplage de la cellule FLEC[®] avec un SIFT-MS [74]. Ce couplage a alors permis le suivi en temps réel de l'évolution du toluène et du formaldéhyde lors de mesures de sorption.

Une autre possibilité pour caractériser les phénomènes de sorption est la mesure *in situ* de la décroissance de la concentration d'un polluant dans une pièce [113], [114]. Pour ce faire, une quantité contrôlée en polluant est injectée dans la pièce. La décroissance de la concentration de ce polluant est alors gouvernée par sa constante d'élimination et le taux de renouvellement d'air. En posant l'hypothèse qu'il n'y a aucune réactivité entre le formaldéhyde et l'air de la pièce, cette constante d'élimination est assimilable à l'adsorption de l'ensemble des surfaces internes. L'obtention de cette dernière donnée permet alors de quantifier l'adsorption d'un composé dans des conditions réelles. Cependant, cette méthodologie ne permet d'évaluer qu'un potentiel global d'élimination d'un composé dans un environnement intérieur.

5 MODELISATION DE LA QAI

Dans les années 70, les préoccupations de réduction du coût énergétique des bâtiments ont orienté les premières recherches vers l'étude de l'influence du mode de ventilation sur la QAI [115], [116]. À partir de là, une multitude d'approches permettant la caractérisation aéraulique d'un bâtiment a émergé. Ainsi, Axley (2001) [117] inventorie jusqu'à treize sortes de modèles [118]–[121]. Leur intérêt réside dans le fait qu'ils sont généralement transposables à l'étude du transfert de polluants dans l'air du bâtiment. Ils peuvent être classés en quatre catégories, listées ci-dessous, en fonction du niveau de finesse choisi pour étudier le bâtiment :

- Monozone
- Multizone
- Zonal
- CFD (Computational Fluid Dynamics).

La littérature fait également état de modèles statistiques, basés notamment sur l'analyse en composantes principales [122], de modèles neuronaux [123] et de modèles stochastiques [124].

5.1 Modèle monozone

Dans ce type de modèle, le bâtiment est considéré comme une zone unique dans laquelle la température, la pression et la concentration en polluants sont supposées uniformes. Le bâtiment est donc délimité par une enveloppe, qui constitue l'interface d'échange entre l'extérieur et l'intérieur de la zone. Ce concept d'enveloppe permet de définir un volume de contrôle, qui correspond au volume de la zone unique, dans lequel on établit des bilans de conservation. Dans la littérature, cette approche est connue sous le nom de " Box Model " [125].

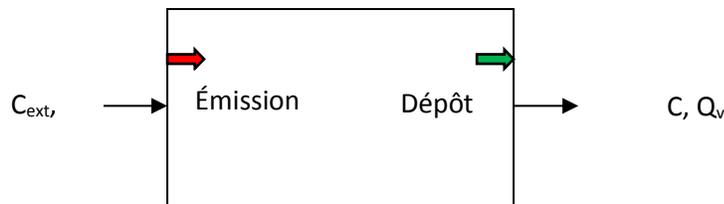


Figure 12 : Modèle monozone simple avec émission/dépôt de polluants en système ouvert

Le bilan matière du polluant i dans la zone de la Figure 12 s'écrit :

$$V \frac{dC}{dt} = Q_v C_{ext} - Q_v C + E - LC \quad (17)$$

Avec V le volume de la zone (m^3), C la concentration du polluant i à un instant donné t ($\mu g.m^{-3}$), Q_v le flux volumique d'air balayant le volume ($m^3.s^{-1}$), C_{ext} la concentration en polluant i dans l'air entrant ($\mu g.m^{-3}$), E le flux massique d'émission du polluant par les matériaux ($\mu g.s^{-1}$), L le flux de dépôt du polluant sur les parois ($m^3.s^{-1}$).

Si les paramètres C_{ext} , E et L sont constants, la solution analytique de l'équation 19 est la suivante :

$$C(t) = C_0 e^{-\frac{L+Q_v}{V}t} + \frac{E + C_{ext}Q_v}{L + Q_v} \left(1 - e^{-\frac{L+Q_v}{V}t} \right) \quad (18)$$

Avec C_0 , la concentration de l'espèce i dans la zone à l'instant initial.

En régime stationnaire ($dC/dt = 0$), la concentration en polluant dans la zone (C_{sta}) est égale à :

$$C_{sta} = \frac{E + C_{ext}Q_v}{L + Q_v} \quad (19)$$

À titre d'exemple, l'équation 121 permet de déterminer le taux d'émission des matériaux de construction en chambre d'essai d'émission dans le cadre de la norme NF EN ISO 16000-9 [103]. L'équation 20 est mise en œuvre dans le simulateur Indoor Air Quality Emission Simulation Tool (IA-QUEST) du National Research Council (2005).

L'équation 19 peut être complétée pour tenir compte de phénomènes plus complexes comme l'adsorption/désorption de polluants sur les parois ou la réactivité du polluant en phase gazeuse [126]–[130]. La résolution de l'équation différentielle fera alors appel à des méthodes de résolution numérique.

5.2 Autres modèles

5.2.1 Multizone

Dans cette approche, le bâtiment est représenté par un ensemble de zones en réseau. Chaque zone, appelée également nœud, correspond à une pièce du bâtiment ou au milieu extérieur. Les zones sont reliées entre elles par des connexions représentant le chemin emprunté par le flux d'air (système de ventilation, ouvertures de portes, fenêtres, défauts d'étanchéité de l'enveloppe ...). Cette approche a débouché sur une multitude de modèles [131]. Elle est appliquée dans divers simulateurs comme COMIS (1989) ou CONTAM (AIRNET, 1989).

5.2.2 Modèle zonal

Le modèle zonal consiste en un partitionnement de la zone du bâtiment en un ensemble de volumes de contrôle parallélépipédiques, homogènes en température et concentration avec une pression qui varie de façon hydrostatique dans la zone [120], [132]. La pièce étudiée est divisée en n zones, couplées entre elles par des flux d'air aux interfaces. Les lois de conservation de la matière sont appliquées dans chaque zone.

5.2.3 Modèle CFD

Le modèle CFD repose sur le même principe que le modèle zonal, mais avec une prise en compte stricte de la quantité de mouvement de l'air dans la zone étudiée. Il est basé sur la résolution des équations de Navier-Stokes, qui décrivent les lois de conservation de la matière et de la quantité de mouvement [133]. Son utilisation est largement répandue pour modéliser les distributions spatiales de température et de vitesse dans un local [134]–[136]. Il est aussi largement utilisé pour étudier la ventilation naturelle du bâtiment couplée à l'effet du vent [137]. Son application à l'émission de polluants par les matériaux est beaucoup plus récente et fait l'objet de nombreux travaux à l'heure actuelle [138]. Une autre voie d'investigation de ce modèle réside dans l'étude des interfaces homme/air intérieure pour prédire les concentrations d'inhalation de COV ou de particules [139].

Le modèle CFD repose sur les lois de conservation de la matière et de la quantité de mouvement. Malgré la complexité intrinsèque de la modélisation physique locale de l'écoulement, l'apparition de logiciels a grandement facilité le traitement de problèmes de mécanique des fluides en milieu industriel. Parmi les nombreux produits disponibles sur le marché, nous pouvons citer CFX et Fluent (ANSYS), STAR-CCM+ (CD-adapco), AcuSolve (ACUSIM), OpenFOAM (OpenCFD), Code Saturne (EDF), etc.

CONCLUSION ET OBJECTIF DE LA THESE

Étant donnée l'évolution des politiques actuelles pour la réduction de la consommation énergétique, il s'avère nécessaire de considérer prioritairement le bâtiment qui représente à lui seul 43 % de la consommation d'énergie annuelle française. Cependant, l'enveloppe de plus en plus étanche du bâtiment peut avoir des conséquences néfastes sur la QAI. En effet, des concentrations en polluants mesurées dans l'air intérieur peuvent être jusqu'à 7 fois supérieures à celles de l'air extérieur. Parmi les nombreux polluants recensés dans l'air intérieur, les COV sont considérés comme prioritaires et les matériaux de construction et de décoration font partie de leurs principales sources.

Ces matériaux sont donc un bon levier pour contribuer à réduire la pollution de l'air intérieur de nos bâtiments. La compréhension et la prise en compte des échanges entre les matériaux et l'air et entre les matériaux est donc un enjeu important pour le développement et la sélection de produits peu émissifs ou sains.

Actuellement, en France, la sélection de matériaux à faible impact sur la QAI s'appuie majoritairement sur la réglementation de l'étiquetage sanitaire. Cependant, la méthodologie de mesure associée (norme NF EN ISO 16000-9) ne considère que les émissions de matériaux seuls et ne prend donc en compte ni les effets des assemblages de matériaux, ni les phénomènes d'adsorption/désorption.

Dans le chapitre 2 de cette thèse, l'utilisation du dispositif de prélèvement DOSEC®-SPME est envisagée en raison de sa simplicité d'utilisation et de sa polyvalence (mesures en laboratoire, mais aussi sur site). Cela permettra l'acquisition des nouvelles données nécessaires à la compréhension des échanges matériaux/air pour des matériaux seuls et des assemblages. Les résultats seront confrontés à ceux obtenus par la méthode normalisée (NF EN ISO 16000-9), par le biais de mesures certifiées faites par l'institut FCBA. Ces différentes données seront mesurées sur des matériaux disponibles dans le commerce : des matériaux courants, mais aussi des nouveaux matériaux reflétant les nouvelles tendances d'écoconception comme des matériaux biosourcés ou naturels ou des matériaux actifs dits « dépolluants ».

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, en plus des émissions primaires des matériaux, les processus d'adsorption/désorption aux interfaces matériaux/air peuvent avoir un impact sur la qualité de l'air intérieur. Le chapitre 3 sera donc consacré à la détermination de constantes d'adsorption et de désorption du formaldéhyde, polluant hautement prioritaire, sur les matériaux étudiés au chapitre 2 et dont les surfaces sont en contact direct avec l'air intérieur. Une nouvelle méthodologie de détermination de ces constantes sera développée en se basant sur le du couplage DOSEC®-SPME.

Ce travail a aussi pour objet d'aborder l'étude de l'impact du changement d'échelle et la difficulté de transposer les essais depuis le laboratoire jusqu'à l'échelle d'une pièce. Pour cela, dans le chapitre 4, les

mêmes matériaux que ceux sélectionnés au chapitre 2 seront mis en œuvre à l'échelle d'une pièce dans 3 modules tests (plateforme QAI&CO de Nobatek/INEF4) correspondant à 3 configurations de construction différentes : « classique », « naturelle », et « peu émissive / décontaminante ». Les concentrations de COV dans l'air intérieur et à l'interface matériaux/air seront suivies sur une période de 2 à 5 mois et les résultats seront confrontés à ceux obtenus en laboratoire.

Enfin, le chapitre 5 traitera du développement d'un modèle prédictif de la QAI. Trois modèles monozone seront testés. Dans un premier temps, un modèle monozone basé sur les taux d'émission obtenus lors de la phase laboratoire (matériaux seuls et assemblés). Dans un second temps, un modèle monozone basé sur les concentrations de surfaces obtenues lors de la phase laboratoire (matériaux seuls et assemblés) ainsi que lors de la phase de mise en œuvre réelle (QAI&Co). Enfin, un modèle monozone prenant en compte les taux d'émission des matériaux, les concentrations de surfaces et les processus de sorption sera développé et utilisé en se basant sur les données obtenues en phase laboratoire et *in situ*.

Les résultats modélisés pourront être comparés à la QAI réellement obtenue dans les modules de la plateforme QAI&Co. Il sera alors possible de sélectionner le modèle le plus précis ainsi que les données d'entrées les plus pertinentes pour modéliser les concentrations obtenues dans les modules.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail, "Qualité de l'air." [Online]. Available: <https://www.anses.fr/fr/content/qualité-de-l-air>. [Accessed: 29-Apr-2015].
- [2] OQAI - Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, "Campagne nationale - Logements. Etat de la qualité de l'air dans les logements français - Rapport final," 2007.
- [3] OMS - Organisation Mondiale de la santé, "Economic cost of the health impact of air pollution in Europe," 2015.
- [4] CNRS, "La liste des substances CMR," 2014. [Online]. Available: <http://www.prc.cnrs-gif.fr/spip.php?rubrique14>. [Accessed: 29-Apr-2014].
- [5] A. Perdrix, S. Parat, S. Liaudy, and A. Maître, "Syndrome des batiments malsains (SBM)," *Rev. Française des Lab.*, vol. 2005, no. 373, pp. 67–72, 2005.
- [6] OMS - Organisation Mondiale de la santé, "Sick building syndrome," *Pam. - Hous.*, vol. 2, 2004.
- [7] W. J. Kim, N. Terada, T. Nomura, R. Takahashi, S.-C. Lee, J. H. Park, and A. Konno, "Effect of formaldehyde on the expression of adhesion molecules in nasal microvascular endothelial cells: The role of formaldehyde in the pathogenesis of sick building syndrome," *Clin. Exp. Allergy*, vol. 32, no. 2, pp. 287–295, 2002.
- [8] P. J. Franklin, "Indoor air quality and respiratory health of children," *Paediatr Respir Rev*, vol. 8, no. 4, pp. 281–286, 2007.
- [9] M. J. Mendell, "Indoor residential chemical emissions as risk factors for respiratory and allergic effects in children: A review," *Indoor Air*, vol. 17, no. 4, pp. 259–277, 2007.
- [10] N. Mitha, J. Lévy, I. Annesi-Maesano, J. Lafortune, a. M. Magnier, and G. Ibanez, "Pollution de l'air intérieur et asthme chez l'adulte," *Revue des Maladies Respiratoires*, vol. 30, no. 5, pp. 374–413, 2013.
- [11] H. H. Shin, P. Jones, R. Brook, R. Bard, K. Oliver, and R. Williams, "Associations between personal exposures to VOCs and alterations in cardiovascular physiology: Detroit Exposure and Aerosol Research Study (DEARS)," *Atmos. Environ.*, vol. 104, pp. 246–255, Mar. 2015.
- [12] International Agency for Research on Cancer, "IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans: Chemicals, industrial processes and industries associated with cancer in humans, IARC Monographs," vol. 1–29, 1982.
- [13] A. E. Janitz, J. E. Campbell, S. Magzamen, A. Pate, J. A. Stoner, and J. D. Peck, "Benzene and childhood acute leukemia in Oklahoma," *Environ. Res.*, vol. 158, no. June, pp. 167–173, 2017.
- [14] V. S. Vaishnav, S. G. Patel, and J. N. Panchal, "Development of ITO thin film sensor for detection of benzene," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 206, pp. 381–388, 2015.
- [15] O. Olujimi, Oliver Steiner, and W. Goessler, "Pollution indexing and health risk assessments of trace elements in indoor dusts from classrooms, living rooms and offices in Ogun State, Nigeria," *J. African Earth Sci.*, vol. 101, pp. 396–404, 2015.
- [16] T. M. Stafford, "Indoor Air Quality and Academic Performance," *J. Environ. Econ. Manage.*, vol. 70, pp. 34–50, 2015.
- [17] M. Turunen, O. Toyinbo, T. Putus, A. Nevalainen, R. Shaughnessy, and U. Haverinen-Shaughnessy, "Indoor environmental quality in school buildings, and the health and wellbeing of students," *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 217, no. 7, pp. 733–739, 2014.
- [18] AFNOR Certification, "NF EN ISO 16000-6 : 2011 Dosage des composés organiques volatils dans l'air intérieur des locaux et chambres d'essai par échantillonnage actif sur le sorbant Tenax TA, désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS ou MS-FID," 2011.
- [19] M. Hippelein, "Analysing selected VVOCs in indoor air with solid phase microextraction (SPME): A case study," *Chemosphere*, vol. 65, pp. 271–277, 2006.

- [20] T. Salthammer, "Very volatile organic compounds: An understudied class of indoor air pollutants," *Indoor Air*, vol. 26, no. 1, pp. 25–38, 2014.
- [21] B. Finlayson-Pitts and J. J. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. 2000.
- [22] M. A. Bari, W. B. Kindzierski, A. J. Wheeler, M. È. Héroux, and L. A. Wallace, "Source apportionment of indoor and outdoor volatile organic compounds at homes in Edmonton, Canada," *Build. Environ.*, vol. 90, pp. 114–124, 2015.
- [23] S. Uchiyama, T. Tomizawa, A. Tokoro, M. Aoki, M. Hishiki, T. Yamada, R. Tanaka, H. Skamoto, T. Yshida, K. Bekki, Y. Inaba, H. Nakagome, and N. Kunugita, "Gaseous chemical compounds in indoor and outdoor air of 602 houses throughout Japan in winter and summer," *Environ. Res.*, vol. 137, pp. 364–372, 2015.
- [24] C. Mandin, F. Mercier, O. Ramalho, J. P. Lucas, E. Gilles, O. Blanchard, N. Bonvallet, P. Glorennec, and B. Le Bot, "Semi-volatile organic compounds in the particulate phase in dwellings: A nationwide survey in France," *Atmos. Environ.*, vol. 136, no. 82–94, 2016.
- [25] M. Ghislain, "Développement d'un outil innovant de mesure in-situ de composés organiques semi-volatils émis par les matériaux. Contribution à l'évaluation de la qualité de l'air intérieur," *Thèse Dr. Univ. Pau des Pays l'Adour*, p. 190, 2016.
- [26] M. Keirsbulck and Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail, "Les composés organiques semi-volatils : De quoi parle-t-on ?," 2015.
- [27] Ineris, "Retardateurs de flammes bromés : l'INERIS propose une méthode pour évaluer l'exposition," pp. 1–2, 2013.
- [28] "Directive n° 2011/65/UE du 08/06/11 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques," 2011.
- [29] "Décret n° 2013-988 du 6 novembre 2013 relatif à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques," 2013.
- [30] ANSES, "Evaluation des risques liés à l'exposition aux retardateurs de flamme dans les meubles rembourrés : Partie 2 - Evaluation des effets sur la santé et sur l'environnement, et estimation qualitative du rapport bénéfices/risques," 2015.
- [31] Santé Publique, "Produits de nettoyage." 2014.
- [32] M. Ghislain, J. Beigbeder, L. Dumazert, J.-M. Lopez-Cuesta, M. Lounis, S. Leconte, and V. Desauziers, "Determination of the volatile fraction of phosphorus flame retardants in cushioning foam of upholstered furniture: towards respiratory exposure assessment," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 188, no. 576, 2016.
- [33] G.-L. Wei, D.-Q. Li, M.-N. Zhuo, Y.-S. Liao, Z.-Y. Xie, T.-L. Guo, J.-J. Li, S.-Y. Zhang, and Z.-Q. Liang, "Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure," *Environ. Pollut.*, vol. 196, pp. 29–46, 2015.
- [34] S. Takeuchi, H. Kojima, I. Saito, K. Jin, S. Kobayashi, T. Tanaka-Kagawa, and H. Jinno, "Detection of 34 plasticizers and 25 flame retardants in indoor air from houses in Sapporo, Japan," *Sci. Total Environ.*, vol. 491–492, pp. 28–33, 2014.
- [35] J.-P. Lucas, P. Bretin, F. Bouay, A. Etchevers, P. Glorennec, S. Kirchner, B. Le Bot, C. Lecoffre, Y. Le Strat, A. Le Tertre, C. Mandin, Y. Ouhote, J. Poupon, and F. Douay, "Contamination par le plomb des logements français abritant au moins un enfant âgé de 6 mois à 6 ans," p. 168pp, 2012.
- [36] L. Zhou, M. Hiltcher, D. Gruber, and W. Püttmann, "Organophosphate flame retardants (OPFRs) in indoor and outdoor air in the Rhine/Main area, Germany: comparison of concentrations and distribution profiles in different microenvironments," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 12, pp. 10992–11005, 2016.
- [37] "Directive (UE) de la Commission modifiant l'annexe II, appendice C, de la directive 2009/48/CE du Parlement européen et du Conseil relative à la sécurité des jouets en ce qui concerne le TCEP, le

- TCCP et le TDCP,” 2014.
- [38] T. Gonsoulin and T. Worthan, “The consequences of bad IAQ,” *facilitiesnet.com*, 2009.
- [39] Observatoire de la qualité de l’air intérieur, “Coût socio-économique de la pollution de l’air intérieur,” *Bull. l’OQAI*, vol. 7, 2014.
- [40] Ministère du logement de l’égalité des territoires et de la ruralité, “Bâtiment et energie,” 2015. [Online]. Available: <http://www.territoires.gouv.fr/batiment-et-energie>. [Accessed: 29-Apr-2015].
- [41] Batiweb and C.T., “La RT 2012 se base sur un seuil de renouvellement de l’air insuffisant selon l’ICEB.” [Online]. Available: <http://www.batiweb.com/actualites/legislation-et-reglements/la-rt-2012-se-base-sur-un-seuil-de-renouvellement-de-lair-insuffisant-selon-liceb-15-05-2014-24346.html>. [Accessed: 01-Jan-2015].
- [42] Ministère de l’écologie du développement durable et de l’énergie, “Réglementation Thermique 2012,” 2011. [Online]. Available: <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Chapitre-I-La-reglementation.html>. [Accessed: 27-Apr-2015].
- [43] JORF, “Décret n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l’air intérieur dans certains établissements recevant du public,” 2011. .
- [44] JORF, “Décret n° 2015-1000 du 17 août 2015 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l’air intérieur dans certains établissements recevant du public,” p. 14456, 2015.
- [45] Ministère de l’écologie du Développement durable et de l’Energie, “La surveillance de la qualité de l’air intérieur dans les lieux accueillant des enfants,” 2014.
- [46] JORF, “Arrêté du 28 mai 2009 modifiant l’arrêté du 30 avril 2009 relatif aux conditions de mise sur le marché des produits de construction et de décoration contenant des substances cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques de catégorie 1 ou 2,” 124, 2009. [Online]. Available: <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000020677416&dateTexte=&categorieLien=id>.
- [47] JORF, “Arrêté du 19 avril 2011 relatif à l’étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils,” 111, 2011. [Online]. Available: <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000023991852&dateTexte=&categorieLien=id>.
- [48] Ineris, “Rapport préliminaire en vue de l’étiquetage des produits de grande consommation Classement en fonction des exposition dans l’air intérieur,” p. 89, 2011.
- [49] “Ange Bleu.” [Online]. Available: <https://www.blauer-engel.de/en>. [Accessed: 01-Jan-2015].
- [50] UFTM, “GUT.” [Online]. Available: http://www.moquette-uftm.com/sante_gp_environnement.htm. [Accessed: 01-Jan-2015].
- [51] AFNOR Certification, “Ecolabel Européen.” [Online]. Available: <http://www.ecolabels.fr/fr/l-ecolabel-europeen-qu-est-ce-que-c-est>. [Accessed: 01-Jan-2015].
- [52] AFNOR Certification, “Ecolabel Européen Peintures et vernis d’intérieur et d’extérieur,” 2014.
- [53] GEV - Emicode, “GEV et EMICODE - Questions & Réponses,” pp. 2–3, 2008.
- [54] Nature Plus, “Critères de Base pour l’attribution du label qualité NaturePlus,” 2011.
- [55] Eurofins, “Indoor Air Comfort.” [Online]. Available: <http://www.eurofins.com/product-testing-services/information/ecolabels,-quality-labels/indoor-air-comfort-eurofins-certified-products.aspx>. [Accessed: 01-Jan-2015].
- [56] BPIE, S. Kunkel, E. Kontonasiou, A. Arcipwska, F. Mariottini, and B. Atanasiu, “Indoor air quality, thermal comfort and daylight. Analysis of residential building regulations in eight EU member states,” 2015.
- [57] H. Guo, F. Murray, and S. C. Lee, “Emissions of total volatile organic compounds from pressed wood products in an environmental chamber,” *Build. Environ.*, vol. 37, no. 11, pp. 1117–1126, 2002.
- [58] S. Kim, Y. K. Choi, K. W. Park, and J. T. Kim, “Test methods and reduction of organic pollutant

- compound emissions from wood-based building and furniture materials," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 16, pp. 6562–6568, 2010.
- [59] J. P. James, "Emissions of Volatile Organic Compounds from Several Green and Non-Green Building Materials: A Comparison," *Indoor and Built Environment*, vol. 14, pp. 69–74, 2005.
- [60] M. Derudi, S. Gelosa, A. Sliepcevich, A. Cattaneo, R. Rota, D. Cavallo, and G. Nano, "Emissions of air pollutants from scented candles burning in a test chamber," *Atmos. Environ.*, vol. 55, pp. 257–262, 2012.
- [61] A. W. Nørgaard and P. W. Nrcwe, "Quantification of the product emissions by laboratory testing," *Ephect Proj.*, vol. 6, p. 112, 2013.
- [62] AFNOR Certification, "NF EN ISO 16000-3 : Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés dans l'air intérieur et dans l'air des chambres d'essai - Méthode par échantillonnage actif," 2011.
- [63] Sigma-Aldrich, "Cartouches DNPH," 2018. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/21014?lang=fr®ion=FR>. [Accessed: 16-Oct-2018].
- [64] AFNOR Certification, "NF EN ISO 16000-4 : Dosage du formaldéhyde - Méthode par échantillonnage diffusif," 2011.
- [65] AFNOR Certification, "NF ISO 16017-2 : 2003 Air intérieur - Partie 2 : Echantillonnage par diffusion - Echantillonnage et analyse des COV par tubes à adsorption/désorption thermique/chromatographique en phase gazeuse sur capillaire," 2003.
- [66] Radiello, "Gamme Radiello." [Online]. Available: http://www.radiello.com/francais/full_fr.htm. [Accessed: 01-Jan-2015].
- [67] Radiello, "Radiello - Aldéhyde," 2004. [Online]. Available: http://www.radiello.com/immagini/FR/C1_C4_FR_02_04.pdf. [Accessed: 01-Jan-2015].
- [68] AMS-Analitica, "Radiello," 2018. [Online]. Available: <http://www.amsanalitica.com/en/product-details/items/radiello.html>. [Accessed: 16-Oct-2018].
- [69] J. Vignau-Laulhère, P. Mocho, H. Plaisance, K. Raulin, T.-H. Tran-Thi, and V. Desauziers, "Formaldehyde passive sampler using an optical chemical sensor: design optimization to limit humidity interference," *Indoor air 2018 Conf.*
- [70] S. Le Calvé, M. Guglielmino, W. Zheng, P. Bernhardt, S. Englaro, M. B. M. Emo, and S. Becker, "Analyseur du formaldéhyde dans l'air - Réalisation d'un prototype transportable automatisé et piloté," *Proj. PRIMEQUAL 2*, 2013.
- [71] X. Nie, W. H. McClennen, K. Liu, and H. L. C. Meuzelaar, "Development of on-line GC/MS monitoring techniques for high pressure fuel conversion process," *Prepr. Pap. - anl.gov*, 1993.
- [72] J. De Gouw and C. Warneke, "Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry," *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 26, pp. 223–257, 2007.
- [73] D. Smith and P. Španěl, "Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis," *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 24, no. 5, pp. 661–700, 2005.
- [74] F. Thevenet, O. Debono, M. Rizk, F. Caron, M. Verrielle, and N. Locoge, "VOC uptakes on gypsum boards: sorption performances and impact on indoor air quality," *Build. Environ.*, vol. 137, pp. 138–146, 2018.
- [75] Alexandra Schieweck and M.-C. Bock, "Emissions from low-VOC and zero-VOC paints – Valuable alternatives to conventional formulations also for use in sensitive environments?," *Build. Environ.*, vol. 85, pp. 243–252, 2015.
- [76] D. X. Ho, K.-H. Kim, J. Ryeul Sohn, Y. Hee Oh, and J.-W. Ahn, "Emission Rates of Volatile Organic Compounds Released from Newly Produced Household Furniture Products Using a Large-Scale Chamber Testing Method," *Sci. World J.*, vol. 11, pp. 1597–1622, 2011.

- [77] M.-L. Roux, "Le rôle de l'ameublement dans la qualité de l'air intérieur," *Présentation à "Qualité l'air à l'intérieur des bâtiments - Bordeaux,"* 2013.
- [78] J. W. Axley, "Adsorption Modelling for Building Contaminant Dispersal Analysis," *Indoor Air*, vol. 1, no. 2, pp. 147–171, 1991.
- [79] R. E. Treybal, "Mass-transfer operations," *McGraw-Hill Int.*, 1981.
- [80] B. A. Tichenor, Z. Guo, J. E. Dunn, L. E. Sparks, and M. A. Mason, "The Interaction of Vapour Phase Organic Compounds with Indoor Sinks," *Indoor Air*, vol. 1, no. 1, pp. 23–35, 1991.
- [81] J. Xiong, C. Liu, and Y. Zhang, "A general analytical model for formaldehyde and VOC emission/sorption in single-layer building materials and its application in determining the characteristic parameters," *Atmos. Environ.*, vol. 47, pp. 288–294, 2012.
- [82] M. RIZK, "Développement, validation et mise en œuvre sur le terrain d'une méthode de caractérisation in - situ des processus de sorption des composés organiques volatils par les matériaux de construction," *Thèse Dr. Univ. Lille 1*, p. 213, 2015.
- [83] M. Rizk, M. Verrielle, M. Mendez, N. Blond, S. Dusanter, C. Schoemaeker, P. Blondeau, S. Le Calvé, and N. Locoge, "Data on comparison between FLEC and CLIMPAQ methods used for fast sorption measurements of VOCs on building materials," *Build. Environ.*, vol. 7, pp. 518–523, 2016.
- [84] Y. An, J. S. Zhang, and C. Y. Shaw, "Measurements of VOC adsorption/desorption characteristics of typical interior building materials," *HVAC R Res.*, vol. 5, no. 4, pp. 297–316, 1999.
- [85] R. B. Jorgensen and O. Bjorseth, "Sorption behaviour of volatile organic compounds on material surfaces - The influence of combinations of compounds and materials compared to sorption of single compounds on single materials," *Environ. Int.*, vol. 25, no. 1, pp. 17–27, 1999.
- [86] X. Liu, M. Mason, Z. Guo, K. Krebs, and N. Roache, "Gypsum wallboard as a sink for formaldehyde," *9th Int. Conf. Exhib. - Heal. Build. 2009, HB 2009*, pp. 1–5, 2009.
- [87] S. Gulia, S. Chinthala, C. Silva, C. Rana, and K. Mower, "Emission Characteristics of Eco-friendly Sustainable Building Construction Material-Part I," 2015.
- [88] M. Rizk, M. Verrielle, S. Dusanter, C. Schoemaeker, S. Le Calve, and N. Locoge, "Fast sorption measurements of volatile organic compounds on building materials: Part 1 - Methodology developed for field applications," *Build. Environ.*, vol. 6, pp. 953–958, 2016.
- [89] J. Xu and J. S. Zhang, "An experimental study of relative humidity effect on VOCs' effective diffusion coefficient and partition coefficient in a porous medium," *Build. Environ.*, vol. 46, no. 9, pp. 1785–1796, 2011.
- [90] J. Xu, J. S. S. Zhang, X. Y. Liu, and Z. Gao, "Determination of partition and diffusion coefficients of formaldehyde in selected building materials and impact of relative humidity," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 62, no. 6, pp. 671–679, 2012.
- [91] A. Gross, P. Mocho, H. Plaisance, C. Cantau, N. Kinadjian, C. Yrieix, and V. Desauziers, "Assessment of VOCs material/air exchanges of building products using the DOSEC®-SPME method," *Energy Procedia*, vol. 122, pp. 367–372, 2017.
- [92] W. Ye, S. S. Cox, X. ZHAO, C. E. FRAZIER, and J. C. Little, "Partially irreversible sorption of formaldehyde in polymeric materials," *Indoor air Conf.*, 2014.
- [93] J. M. M. Low, J. S. S. Zhang, E. G. G. Plett, and C. Y. Y. Shaw, "Effects of airflow on emissions of volatile organic compounds from carpet-adhesive assemblies," *ASHRAE Trans.*, vol. 104, no. 2, pp. 1281–1288, 1998.
- [94] I. Senitkova, "Impact of indoor surface material on perceived air quality," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 36, pp. 1–6, 2014.
- [95] O. Wilke, O. Jann, D. Brodner, and D. Brödner, "VOC and SVOC emissions from adhesives, floor coverings and complete floor structures.," *Indoor Air*, vol. 14, no. s8, pp. 98–107, 2004.
- [96] E. Uhde and T. Salthammer, "Impact of reaction products from building materials and furnishings on indoor air quality-A review of recent advances in indoor chemistry," *Atmos. Environ.*, vol. 41, no.

- 15, pp. 3111–3128, 2007.
- [97] C. C. Lin, K. P. Yu, P. Zhao, and G. Whei-May Lee, “Evaluation of impact factors on VOC emissions and concentrations from wooden flooring based on chamber tests,” *Build. Environ.*, vol. 44, no. 3, pp. 525–533, 2009.
- [98] N. Kagi, S. Fujii, H. Tamura, and N. Namiki, “Secondary VOC emissions from flooring material surfaces exposed to ozone or UV irradiation,” *Build. Environ.*, vol. 44, no. 6, pp. 1199–1205, 2009.
- [99] H. Plaisance, J. Vignau-Laulhere, P. Mocho, N. Sauvat, K. Raulin, and V. Desauziers, “Volatile organic compounds concentrations during the construction process in newly-built timber-frame houses: source identification and emission kinetics,” *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 19, no. 5, pp. 696–710, 2017.
- [100] W. Liang, C. Wang, C. Yang, and X. Yang, “Volatile organic compounds in different interior construction stages of an apartment,” *Build. Environ.*, vol. 81, pp. 380–387, 2014.
- [101] J. C. Park, Y. C. Kwon, and H. Do Jun, “A Study on the Improvement of Indoor Air Quality of Newly-Built Apartment Houses Using Low Emission Building Materials,” *Journal of Asian Architecture and Building Engineering*, vol. 10, pp. 235–240, 2011.
- [102] S. K. Pang, H. Cho, J.-R. Sohn, and K. D. Song, “Assessment of the Emission Characteristics of VOCs from Interior Furniture Materials during the Construction Process,” *Indoor and Built Environment*, vol. 16, pp. 444–455, 2007.
- [103] AFNOR Certification, “NF EN ISO 16000-9 : Dosage de l’émission de composés organiques volatils de produits de construction et d’objets d’équipement - Méthode de la chambre d’essai d’émission,” 2006.
- [104] AFNOR Certification, “NF EN ISO 16000-10 : Dosage de l’émission de composés organiques volatils de produits de construction et d’objets d’équipement - Méthode de la cellule d’essai d’émission,” 2006.
- [105] M. Rizk and M. Verrielle, “Comment améliorer les modèles de qualité de l’air intérieur? Développement d’un dispositif de mesure in-situ des paramètres de sorption,” *Journées Interdiscip. la Qual. l’Air*, 2014.
- [106] J. Nicolle, V. Desauziers, and P. Mocho, “Rapid and simple solid phase micro extraction sampling for on-site evaluation of volatile organic compounds emitted from building materials,” *Adsorpt. J. Int. Adsorpt. Soc.*, vol. 1208, p. 2008, 2008.
- [107] J. Nicolle, “Développement d’une méthodologie d’analyse de composés organiques volatils en traces pour la qualification de matériaux de construction,” Thèse de l’Université de Pau et des Pays de l’Adour, 2009.
- [108] D. Bourdin, “Composés organiques volatils émis par les matériaux de construction : Impact sur la qualité de l’air intérieur,” *Thèse Dr. Univ. Pau des Pays l’Adour*, p. 233, 2013.
- [109] D. Bourdin, P. Mocho, H. Plaisance, and V. Desauziers, “Formaldehyde emission behavior of building materials: On-site measurements and modeling approach to predict indoor air pollution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 280, pp. 164–173, 2014.
- [110] D. Bourdin and V. Desauziers, “Development of SPME on-fiber derivatization for the sampling of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 406, no. 1, pp. 317–328, 2014.
- [111] AFNOR Certification, “NF EN ISO 16000-23 : essai de performance pour l’évaluation de la réduction des concentrations en formaldéhyde par des matériaux de construction sorptifs.” 2010.
- [112] AFNOR Certification, “NF EN ISO 16000-24 : essai de performance pour l’évaluation de la réduction des concentrations en composés organiques volatils (sauf formaldéhyde) par des matériaux de construction sorptifs.” 2010.
- [113] G. W. Traynor, D. W. Anthon, and C. D. Hollowell, “Technique for determining pollutant emissions from a gas-fired range,” *Atmos. Environ.*, vol. 16, no. 12, pp. 2979–2987, 1982.

- [114] H. Plaisance, A. Blondel, V. Desauziers, and P. Mocho, "Field investigation on the removal of formaldehyde in indoor air," *Build. Environ.*, vol. 70, pp. 277–283, 2013.
- [115] W. A. Cote, W. A. Wae, and J. E. Yocom, "A study of indoor air quality," *EPA-650/4-74-042, U.S. Environ. Prot. Agency*, vol. Research T, 1974.
- [116] C. D. Hollowel, J. V. Berk, M. L. Boegel, R. R. Miksch, W. W. Nazaroff, and G. W. Traynor, "Building Ventilation and Indoor Air Quality," *Stud. Environ. Sci.*, vol. 8, pp. 387–396, 1980.
- [117] J. Axley, "Residential passive ventilation systems: Evaluation and design," *Tech. Note n°54, Air Infiltration Vent. Center, Coventry*, p. 158, 2001.
- [118] M. W. Liddament, "A guide to energy efficient ventilation," *Air Infiltration Vent. Center, Coventry*, p. 274, 1996.
- [119] F. Allard, "Natural ventilation of building, a design handbook," *Ed. James James Ltd*, p. 356, 1998.
- [120] L. Mora, "Prédiction des performances thermo-aérauliques des bâtiments par association de modèles de différents niveaux de finesse au sein d'un environnement orienté objet," 2003.
- [121] M. Trocmé, "Aide aux choix de conception de bâtiments économes en énergie," *Thèse Dr. Mines Paris Tech*, 2009.
- [122] O. Poupard, P. Blondeau, V. Iordache, and F. Allard, "Statistical analysis of parameters influencing the relationship between outdoor and indoor air quality in schools," *Atmos. Environ.*, vol. 39, pp. 2071–2080, 2005.
- [123] V. Vukovic and J. Srebric, "Application of neural networks trained with multi-zone models for fast and accurate detection of contaminant sources in buildings," *ASHRAE Trans.*, vol. 113, pp. 154–162, 2007.
- [124] S. Jerzy, "Comparison of methods of including stochastic factors into deterministic models of indoor air quality," *Energy Build.*, vol. 27, no. 3, pp. 301–308, 1998.
- [125] National Research Council, *Indoor Pollutants*. 1981.
- [126] W. W. Nazaroff and G. R. Cass, "Mathematical modelling of chemically reactive pollutants in indoor air," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 20, pp. 924–934, 1986.
- [127] R. Kamens, M. Jang, C. J. Chien, and K. Leach, "Aerosol formation from the reaction of a-pinene and ozone using a gas phase kinetics-aerosol partitioning model," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 1430–1438, 1999.
- [128] C. J. Weschler and H. C. Shields, "The influence of ventilation on reactions among indoor pollutants: modeling and experimental observations," *Indoor air 2000 Conf.*, 2000.
- [129] A. Elkilani, W. Bouhamra, and B. D. D. Crittenden, "An indoor air quality model that includes the sorption of VOCs on fabrics," *Trans IChemE*, vol. 79, no. B, pp. 233–243, 2001.
- [130] N. Carslaw, "A new detailed chemical model for indoor air pollution," *Atmos. Environ.*, vol. 41, no. 6, pp. 1164–1179, 2007.
- [131] H. E. Feustel and J. Dieris, "A survey of airflow models for multizone structures," *Energy Build.*, vol. 30, pp. 3–18, 1992.
- [132] Z. Ren and J. Stewart, "Prediction of personal exposure to contaminant sources in industrial buildings using a sub-zonal model," *Environ. Model. Softw.*, vol. 20, no. 5, pp. 623–638, 2005.
- [133] A. Bonnet and J. Luneau, "Aérodynamique : Théories de la Dynamique des Fluides," *Ed. Cépaduès*, p. 544, 1989.
- [134] J. Lau and J. L. Niu, "Measurement and CFD simulation of the temperature stratification in an atrium using a floor level air supply method," *Indoor Built Environ.*, vol. 12, pp. 265–280, 2003.
- [135] C. N. Kim, W. H. Choi, S. J. Choung, C. H. Park, and D. S. Kim, "Efficient ventilation of VOC spread in a small-scale painting process," *Build. Environ.*, vol. 37, pp. 1321–1328, 2002.
- [136] Y. Jiang and Q. Chen, "Buoyancy-driven single-sided natural ventilation in buildings with large openings," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 46, pp. 973–988, 2003.
- [137] R. Ramponi and B. Blocken, "CFD simulation of cross-ventilation for a generic isolated building:

- Impact of computational parameters," *Build. Environ.*, vol. 53, pp. 34–48, 2012.
- [138] B. Deng and C. N. Kim, "CFD simulation of VOCs concentrations in a resident building with new carpet under different ventilation strategies," *Build. Environ.*, vol. 42, no. 1, pp. 297–303, 2007.
- [139] B. Zhao and P. Ping Guan, "Modeling particle dispersion in personalized ventilated room," *Build. Environ.*, vol. 42, pp. 1099–1109, 2007.

**CHAPITRE 2 : MESURE DES ÉMISSIONS DE MATÉRIAUX SEULS ET ASSEMBLES PAR
COUPLAGE DOSEC®-SPME ET CHAMBRE D'ESSAI D'EMISSION**

SOMMAIRE

1	OBJECTIF ET DEMARCHE	60
2	MATERIEL ET METHODOLOGIE	60
2.1	Préparation des éprouvettes d'essai	60
2.2	Méthodologie d'essai en chambre d'émission (NF EN ISO 16000-9)	61
2.2.1	<i>Conditionnement des échantillons</i>	61
2.2.2	<i>Prélèvements et analyses des COV</i>	62
2.2.3	<i>Analyse des aldéhydes de faible poids moléculaire</i>	62
2.2.4	<i>Étalonnage des équipements</i>	62
2.2.5	<i>Exploitation des données expérimentales</i>	63
2.3	Présentation de la méthodologie de couplage DOSEC®-SPME	63
2.3.1	<i>Quantification des composés</i>	64
2.3.2	<i>Étalonnage de la méthode DOSEC®-SPME</i>	64
2.3.3	<i>Détermination du temps d'équilibre matériau/air dans la cellule DOSEC®</i>	65
3	SELECTION DES MATERIAUX ET COMPOSES A ETUDIER : SCREENING DOSEC®	66
3.1	Sélection des COV cibles	67
3.2	Sélection des matériaux	69
3.3	Sélection des assemblages	69
4	MESURE DES EMISSIONS DE MATERIAUX SEULS PAR DOSEC®-SPME ET EN CHAMBRE D'ESSAI D'EMISSION	70
4.1	Résultats des mesures d'émission	70
4.2	Recherche de corrélation entre les deux méthodes	74
4.2.1	<i>Développement calculatoire</i>	74
4.2.2	<i>Corrélation pour le formaldéhyde</i>	74
4.3	Évaluation de l'effet des paramètres de conditionnement	78
4.3.1	<i>Résultats obtenus</i>	78
5	MESURE DES EMISSIONS D'ASSEMBLAGES PAR DOSEC®-SPME ET EN CHAMBRE D'ESSAI D'EMISSION	80
5.1	Méthode d'assemblages des matériaux	80
5.2	Résultats des mesures d'émission	82
5.3	Comparaison entre les deux méthodes	85
	CONCLUSION	86
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	88

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1 : Éprouvette d'essai avec chants protégés pour l'essai selon la norme NF EN ISO 16000-9 (parquet, scénario « Sol/Plafond »).....</i>	<i>61</i>
<i>Figure 2 : Exemple de droites d'étalonnage du toluène (analyse par TD/GC/MS/FID, détection FID) et du formaldéhyde (analyse par HPLC/UV).....</i>	<i>63</i>
<i>Figure 3 : DOSEC® fermée avec vanne d'entrée et de sortie utilisée pour l'étalonnage</i>	<i>65</i>
<i>Figure 4 : Droites d'étalonnage du toluène et du formaldéhyde pour la détection en FID avec la méthodologie DOSEC®SPME modifiée</i>	<i>65</i>
<i>Figure 5 : Figure représentant l'évolution de la concentration en formaldéhyde dans la cellule DOSEC® au cours du temps.</i>	<i>66</i>
<i>Figure 6 : Comparaison des concentrations de surface mesurées par DOSEC®-SPME et celles calculées à partir du taux d'émission (NF EN ISO 16000-9) par rapport à la première bissectrice.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure 7 : Comparaison des concentrations de surface mesurées par DOSEC®-SPME et celles calculées à partir du taux d'émission (NF EN ISO 16000-9) pour les matériaux bruts.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure 8 : Comparaison des concentrations de surface mesurées par DOSEC®-SPME et celles calculées à partir du taux d'émission (NF EN ISO 16000-9) pour les matériaux liquides et revêtus.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 9 : Concentrations de surface d'un panneau de particules et d'un faux-plafond déterminées par la méthode DOSEC® et calculées dans la chambre Climpaq (les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des mesures).....</i>	<i>79</i>
<i>Figure 10 : Concentrations de surface d'un panneau de particules surfacé mélaminé déterminée par la méthode DOSEC® et calculée dans la chambre Climpaq avec l'incertitude analytique.....</i>	<i>79</i>
<i>Figure 11 : Assemblages de sols préparés : a) sol PVC « classique »; b) sol parquet massif « naturel » et c) carrelage « peu émissif ».....</i>	<i>81</i>
<i>Figure 12 : Étapes d'assemblage d'un échantillon de mur : a) isolant dans le coffrage, b) découpe et pose de la plaque de plâtre BA13 et c) enduit, peinture et protection de l'ensemble.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure 13 : Comparaison des concentrations de surface calculées à partir des résultats en chambre d'essai d'émission en fonction des concentrations de surface en DOSEC®-SPME pour les 6 assemblages avec les courbes de corrélation des matériaux seuls pour le formaldéhyde.....</i>	<i>85</i>

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Liste des matériaux présélectionnés.....</i>	<i>67</i>
<i>Tableau 2 : Résumé des résultats de l'étape de screening des 20 matériaux de construction avec leur incertitude de mesure – Composés de l'étiquetage des matériaux en gras.....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau 3 : Concentration en COVT émis par les matériaux évalués par screening DOSEC®-SPME ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).....</i>	<i>69</i>
<i>Tableau 4 : Résultats des mesures à 3 jours en chambre d'essai d'émission (SER en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) et DOSEC®-SPME ($C_s$ en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau 5 : Présentation des 4 scénarios de conditionnement dans la chambre Climpaq</i>	<i>78</i>
<i>Tableau 6 : Comparaison des concentrations de surface des assemblages en DOSEC®-SPME avec la somme des concentrations de surface des matériaux seuls ($\sum C_{sj}$) à 3 jours ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).</i>	<i>83</i>
<i>Tableau 7 : Comparaison des taux d'émission des assemblages en chambre d'émission avec la somme des taux d'émission des matériaux seuls ($\sum \tau_j$) à 3 jours ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).</i>	<i>84</i>

1 OBJECTIF ET DEMARCHE

Un des objectifs principaux de cette thèse est d'évaluer l'effet de la mise en œuvre des matériaux de construction sur leurs émissions de COV, de formaldéhyde et d'acétaldéhyde. Cela a conduit tout d'abord à étudier les émissions de matériaux seuls puis assemblés en laboratoire, études qui font l'objet de ce chapitre. L'impact du changement d'échelle sera par la suite évalué par la mise en œuvre en conditions réelles des matériaux dans des modules expérimentaux spécifiquement construits dans le cadre de ce projet. Ils constituent la plateforme QAI&Co qui sera détaillée dans le chapitre 4.

Une première étape de la démarche a donc consisté à sélectionner des matériaux et composants (assemblages de matériaux) d'intérêt selon trois configurations de construction et d'aménagement. Celles-ci correspondent au marché actuel (configuration « matériaux classiques »), mais aussi aux tendances et évolutions récentes en matière de produits peu émissifs ou décontaminants (configuration « matériaux peu émissifs »), et de matériaux d'origine biosourcée ou naturelle (configuration « matériaux naturels »).

Pour sélectionner les matériaux qui seront mis en place dans les modules QAI&Co, un screening des émissions d'une vingtaine d'entre eux a été effectué. Pour cela, la méthodologie de couplage DOSEC®-SPME (cf. § 4.2, Chapitre. 1), rapide et facile à mettre en œuvre, a été appliquée. À partir des résultats d'analyse, une liste de COV cibles a également été établie.

Un autre objectif de ce chapitre est la comparaison de la méthodologie de couplage DOSEC®-SPME, méthode alternative basée sur un mode de prélèvement passif, avec la méthodologie normalisée de mesure des émissions de matériaux en chambre d'émission (NF EN ISO 16000-9 [1]). Cette comparaison sera menée sur les matériaux sélectionnés étudiés seuls, mais aussi assemblés entre eux pour évaluer en laboratoire l'impact de l'assemblage avant la mise en œuvre en conditions réelles dans les modules.

2 MATERIEL ET METHODOLOGIE

Le matériel et la méthodologie utilisés pour l'ensemble des mesures selon la norme NF EN ISO 16000-9, effectuées par le laboratoire de l'Institut FCBA, et selon la méthodologie de couplage DOSEC®-SPME sont présentés dans ce paragraphe.

Pour leur envoi et leur conservation avant les essais d'émission, les échantillons ont été préparés selon la norme NF EN ISO 16000-11 [2] : ils ont été enveloppés dans plusieurs feuilles d'aluminium et placés dans un sac en polyéthylène qui a ensuite été hermétiquement fermé. Cela permet d'éviter toute contamination extérieure de l'échantillon, mais aussi de limiter les émissions de composés volatils durant son transport ou stockage. Dans ces conditions, les échantillons peuvent ensuite être stockés à température ambiante (20 ± 5 °C) jusqu'à l'essai d'émission. Les matériaux liquides sont conservés dans leur emballage d'origine.

2.1 Préparation des éprouvettes d'essai

Pour chacune des deux méthodes de mesure des émissions (DOSEC® et NF EN ISO 16000-9), une éprouvette d'essai a été préparée à partir d'un même lot du matériau. Les éprouvettes des matériaux solides et souples ont été découpées au minimum à 30 cm des bords d'un échantillon plus grand. Les matériaux liquides ont été appliqués à l'aide d'un rouleau de peinture neuf sur des plaques de verre

(supports non émissifs). Afin d'être représentatif d'une application réelle, les peintures ont été appliquées en deux couches par un unique opérateur. Après application, l'éprouvette a été laissée à l'air libre 3 jours pour séchage. L'une des éprouvettes a été envoyée au laboratoire de l'institut FCBA (Bordeaux) pour la mesure normalisée, l'autre a été conservée au laboratoire C2MA (Pau) pour la mesure DOSEC®.

2.2 Méthodologie d'essai en chambre d'émission (NF EN ISO 16000-9)

2.2.1 Conditionnement des échantillons

Dans le cadre de la norme NF EN ISO 16000-9, la surface de l'éprouvette doit respecter un taux de charge (rapport « surface de matériau sur volume de la chambre d'essai ») défini selon différents scénarios d'usage du matériau dans une pièce modèle de 30 m³ décrite dans l'arrêté du 19 avril 2011 [3]. Pour un mur, le matériau mis en œuvre aura une surface émissive de 30 m² pour un volume de pièce de 30 m³. L'essai en laboratoire devra respecter un taux de charge de 1 m².m⁻³. Pour le scénario « Sol/Plafond », le taux de charge sera de 0,4 m².m⁻³.

Les chants et la contre face des éprouvettes d'essai sont ensuite colmatés à l'aide d'un scotch aluminium peu émissif afin que seule la surface de l'éprouvette soit prise en compte dans le test d'émission (Figure 1). Les émissions de ce scotch ont été évaluées en laboratoire à l'aide du couplage DOSEC®-SPME.

Ces mesures ont permis de montrer que le côté adhésif du scotch est fortement émetteur en 2-éthylhexanol ($\approx 500 \mu\text{g.m}^{-3}$). Le côté non adhésif est une barrière efficace puisque le 2-éthylhexanol n'a jamais été détecté avant et après un collage correctement effectué. Cependant, une mesure lors du dépôt de la DOSEC® sur le bord du scotch après collage montre tout de même une émission de l'ensemble ($\approx 100 \mu\text{g.m}^{-3}$).



Figure 1 : Éprouvette d'essai avec chants protégés pour l'essai selon la norme NF EN ISO 16000-9 (parquet, scénario « Sol/Plafond »)

Les éprouvettes sont alors conditionnées en chambre d'essai d'émission à $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et $50 \pm 5 \%$ d'humidité relative (cf. chapitre 1 § 4.1). Des chambres d'essai Climpaq (Climtech, Lyngby, Danemark) de 50,9 L et 225 L ont été utilisées en fonction de la taille de l'échantillon. Le renouvellement d'air appliqué dans la chambre est compris entre 0,5 et 1,0 h⁻¹. La vitesse de l'air à 1 cm de la surface du matériau est comprise entre 0,1 et 0,3 m.s⁻¹. Une période de 28 jours de conditionnement du matériau a été appliquée comme demandé dans l'arrêté du 19 avril 2011 [3].

Des prélèvements d'air de la chambre ont été effectués après 3 jours et 28 jours pour l'analyse des COV et des aldéhydes émis par le matériau.

2.2.2 Prélèvements et analyses des COV

Pour les COV, les conditions de prélèvement et d'analyse suivent la norme NF EN ISO 16000-6 [2].

Un prélèvement actif sur tube d'adsorbant Tenax TA® (Perkin Elmer) de l'air de la chambre d'essai d'émission a été effectué. Le volume prélevé après 3 jours de conditionnement est de 5 litres (1 tube) ou de 9 litres (2 tubes en série) après 28 jours de conditionnement du matériau. Les prélèvements ont été dupliqués.

L'analyse a ensuite été réalisée par désorption thermique (TD) en ligne avec la chromatographie en phase gazeuse couplée à une double détection par spectrométrie de masse et ionisation de flamme (GC/MS/FID) (voir détail en annexe). La quantification par FID a été effectuée selon l'étalonnage spécifique des composés sélectionnés lors du screening qui sera présenté au paragraphe 3.1.

La concentration en COV totaux (COVT) (cf. chap. 1 § 2.1) a aussi été déterminée. Seuls les COV présentant une concentration supérieure à $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en équivalent toluène ont été retenus. Les résultats présentés correspondent à la moyenne des deux prélèvements analysés.

2.2.3 Analyse des aldéhydes de faible poids moléculaire

Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, et le propanal ont été analysés selon la norme NF EN ISO 16000-3 [4]. Un prélèvement actif de l'air de la chambre d'essai (50 L) a été mené à l'aide de cartouches DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) (Sigma Aldrich S10). Ces cartouches sont par la suite éluées avec 5 ml d'acétonitrile. Les prélèvements ont été dupliqués.

Les éluats sont analysés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec un détecteur UV (voir détail en annexe). Les résultats présentés correspondent à la moyenne des deux prélèvements analysés. Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le propanal sont identifiés selon leur temps de rétention et quantifiés selon leurs propres facteurs de réponse (étalonnage externe effectué à l'aide de solution étalons des hydrazones correspondants dans l'acétonitrile).

2.2.4 Étalonnage des équipements

Les appareils sont étalonnés à l'aide d'étalonnages spécifiques externes.

L'étalonnage du TD/GC/MS/FID pour les COV est effectué à l'aide de 5 points correspondant à 5 niveaux de concentration en COV différents. La quantification est effectuée en FID. La droite d'étalonnage du toluène est présentée en exemple en Figure 2.

L'étalonnage de l'HPLC/UV est effectué à l'aide de solutions étalons préparées par dilution d'une solution certifiée Carbonyl-DNPH Mix1 (CRM47672, Sigma Aldrich) contenant un mélange de dérivés aldéhyde-DNPH. La droite d'étalonnage du formaldéhyde est présentée en exemple en Figure 2.

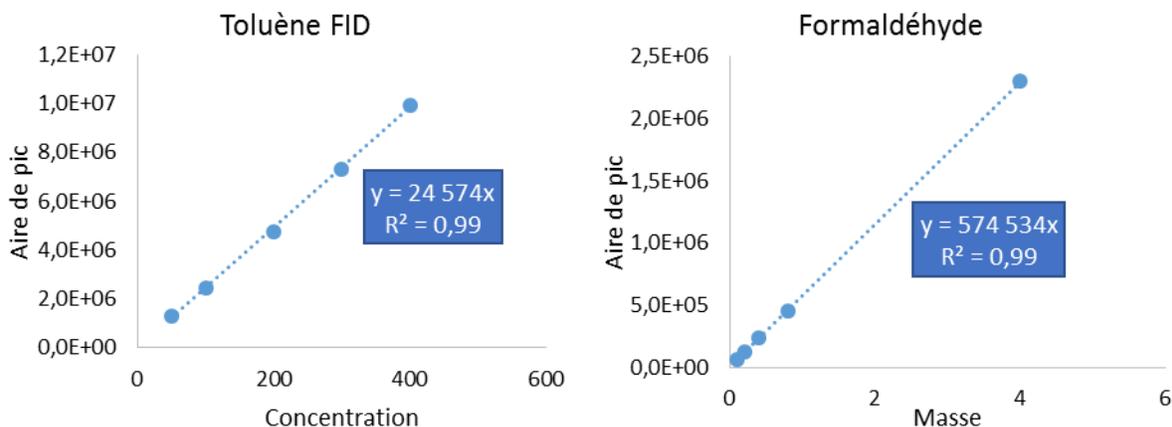


Figure 2 : Exemple de droites d'étalonnage du toluène (analyse par TD/GC/MS/FID, détection FID) et du formaldéhyde (analyse par HPLC/UV)

Les performances analytiques de ces méthodologies sont présentées en annexe.

2.2.5 Exploitation des données expérimentales

Les concentrations déterminées dans l'air des chambres d'émission (exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) dépendent des conditions expérimentales appliquées telles que le taux de renouvellement d'air ou le volume de la chambre utilisée. Afin d'avoir des résultats comparables à d'autres essais en chambre, ceux-ci sont donc exprimés en taux d'émission spécifique (SER) afin de prendre en compte les conditions expérimentales appliquées (cf. chap. 1 § 4.1).

2.3 Présentation de la méthodologie de couplage DOSEC®-SPME

Dans le cadre de la méthode DOSEC®-SPME, les éprouvettes de matériau ont été découpées selon un carré de 18 cm de côté minimum afin d'avoir une surface au moins identique à celle couverte par la cellule.

Un conditionnement de 3 jours en chambre Climpaq de 50,9 L à 23 ± 2 °C et 50 ± 5 % d'humidité relative a été effectué préalablement à l'essai d'émission DOSEC®. Ce temps de conditionnement volontairement court a été fixé pour correspondre aux mesures normalisées après 3 jours de conditionnement en chambre environnementale et évaluer la possibilité d'utiliser la méthode DOSEC® comme alternative aux essais normalisés. La méthode DOSEC®-SPME, décrite au § 4.2 du chapitre 1, est une méthode statique qui permet de déterminer la concentration à l'interface matériau/air (C_s). C'est une alternative à la mesure du taux d'émission en chambre environnementale présentée ci-dessus. Après conditionnement du matériau, la cellule DOSEC® est posée à sa surface. Les composés vont alors diffuser dans l'air de la cellule jusqu'à atteindre un équilibre entre la concentration dans l'air et la surface du matériau. La concentration à la surface du matériau (C_s) est alors déterminée à l'aide d'une extraction des composés sur une fibre SPME modifiée. La nature de la fibre ainsi que le protocole de modification sont confidentiels. La modification permet une extraction des COV et des aldéhydes.

2.3.1 Quantification des composés

Les fibres modifiées sont thermodésorbées directement dans l'injecteur d'un GC/MS/FID (voir détail en annexe). L'acquisition en spectrométrie de masse a été effectuée en mode SIM/scan (voir détail en annexe). Une double détection par ionisation de flamme (FID) a permis la quantification des composés. La quantification par FID a été effectuée selon l'étalonnage spécifique des composés sélectionnés lors du screening qui sera présenté au paragraphe 3.1. Les autres composés ont été quantifiés à l'aide du facteur de réponse du toluène (équivalence toluène).

Les composés organiques volatils totaux (COVT) ont été quantifiés à l'aide du facteur de réponse du toluène (FID).

2.3.2 Étalonnage de la méthode DOSEC®-SPME

2.3.2.1 Génération des gaz étalons

L'étalonnage de la méthode DOSEC®-SPME nécessite l'utilisation de générateurs de gaz étalons. Dans le cas de composés ne pouvant être manipulés à température ambiante (ex : formaldéhyde, acétaldéhyde), les gaz étalons sont générés à l'aide d'un perméamètre PUL110 (Calibrage, Saint Chamas, France) (voir détails en annexe).

Dans le cas de composés liquides à température ambiante (ex : toluène, styrène, etc.), les gaz étalons sont vaporisés à l'aide d'un générateur de gaz basé sur l'injection continue du mélange liquide de COV dans un flux d'air. Le système utilisé au laboratoire (Calibrage saint Chamas, France) (voir détails en annexe) a été précédemment validé selon la procédure NF EN ISO 6143 (2001) : « Analyse des gaz – détermination de la composition de mélange de gaz par étalonnage. Méthode par comparaison ». Il est ainsi possible d'atteindre une gamme de concentration allant de 1 à 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Afin d'effectuer des étalonnages dans des conditions similaires aux essais d'émission, un étage de dilution supplémentaire a été ajouté en sortie des deux générateurs afin d'obtenir un air synthétique à 50 % d'humidité relative pouvant délivrer des concentrations comprises entre 0,5 et 500 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Les concentrations générées ont été systématiquement vérifiées avant chaque étalonnage à l'aide de méthodes normalisées (prélèvement sur cartouche DNPH et analyse par HPLC/UV pour les aldéhydes, et prélèvement sur cartouche d'adsorbant suivi d'une analyse par TD/GC/MS/FID pour les COV) (conditions opératoires détaillées en paragraphe 2.2).

2.3.2.2 Étalonnage du GC-MS/FID

Pour que l'étalonnage soit représentatif de l'échantillonnage par DOSEC®-SPME, il doit être effectué dans un dispositif de prélèvement ayant les mêmes caractéristiques géométriques que la cellule DOSEC®. Une cellule fermée de mêmes dimensions que la DOSEC® a donc été conçue [5]. Elle est munie de deux robinets en Téflon permettant de la remplir de gaz étalon puis de la fermer hermétiquement (Figure 3). Le prélèvement se fait ensuite comme avec la DOSEC®, en introduisant la fibre SPME par un septum placé au centre de la cellule.

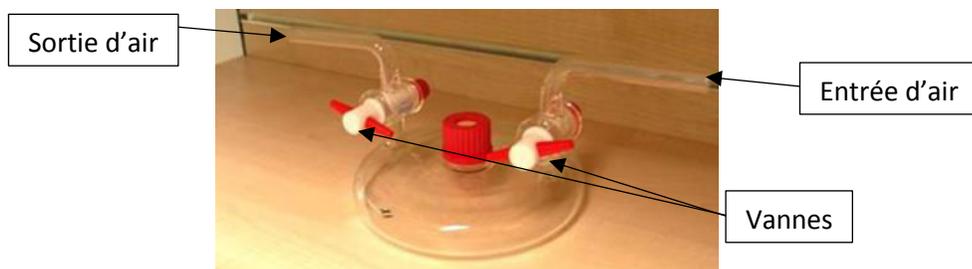


Figure 3 : DOSEC® fermée avec vanne d'entrée et de sortie utilisée pour l'étalonnage

L'étalonnage DOSEC®-SPME a été réalisé pour une seule concentration de COV et d'aldéhydes en faisant varier le temps d'extraction sur la fibre. Nous pouvons alors tracer une droite d'étalonnage qui a pour équation (cf. chapitre 1 § 4.3, 1^{ère} loi de Fick) :

$$A = a * C * t \quad (1)$$

Avec A l'aire du pic chromatographique (proportionnelle à la quantité de COV sur la fibre), a la pente de droite, C la concentration dans la cellule ($\mu\text{g.m}^{-3}$) et t le temps d'extraction (min).

Après extraction, les prélèvements ont été analysés par GC/MS/FID comme précédemment détaillé (cf. § 2.3.1). Les droites d'étalonnage du toluène et du formaldéhyde sont présentées ci-dessous à titre d'exemple :

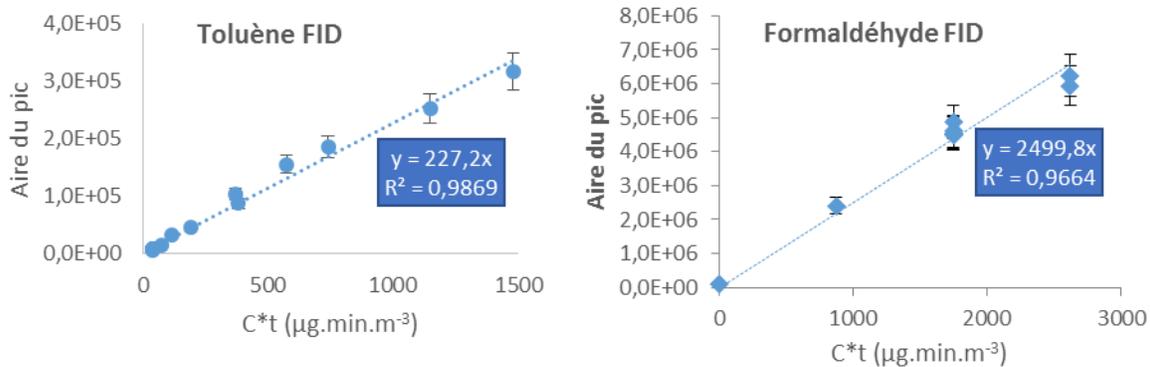


Figure 4 : Droites d'étalonnage du toluène et du formaldéhyde pour la détection en FID avec la méthodologie DOSEC®-SPME modifiée

Les performances analytiques de cette méthodologie sont présentées en annexe.

2.3.3 Détermination du temps d'équilibre matériau/air dans la cellule DOSEC®

Avant d'effectuer les essais de screening des émissions de matériaux, il a fallu déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre le matériau et l'air dans la cellule DOSEC®. Pour cela, des cinétiques d'émission ont été réalisées avec plusieurs matériaux. Les matériaux ont été conditionnés 3

jours en chambre Climpaq à l'aide d'un balayage d'air zéro. Puis, la cellule a été déposée à leur surface et des extractions SPME successives de 5 min chacune ont été réalisées après 3 h, 5 h, 8 h, 24 h, et 26 h. Les résultats qui comprennent le plus de points de mesure sont présentés en Figure 5. Ils concernent un parquet ainsi qu'un panneau OSB.

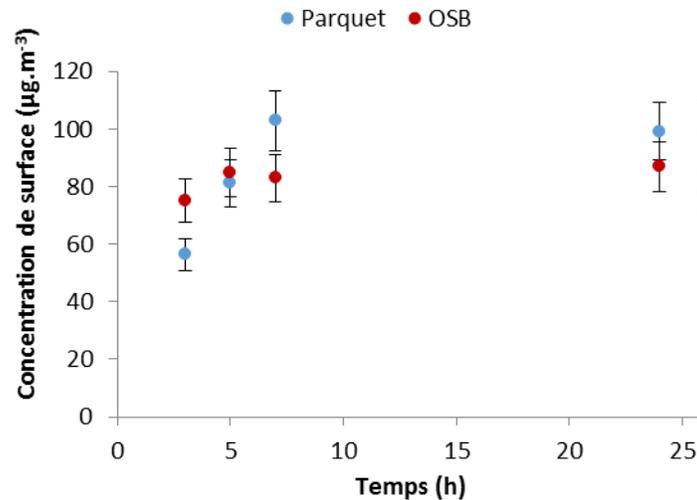


Figure 5 : Figure représentant l'évolution de la concentration en formaldéhyde dans la cellule DOSEC® au cours du temps.

La Figure 5 montre que l'équilibre est atteint après environ 3 h dans le cas de l'OSB et 8 h pour le parquet. Une dizaine de matériaux ont ainsi été étudiés pour l'ensemble des composés émis. Il apparaît que le temps d'équilibre est inférieur à 8 h dans l'ensemble des essais. Ce travail a aussi été effectué dans le cadre des travaux de thèse de D.Bourdin [6]. Un temps d'équilibre de quelques minutes à plus de 3 h a ainsi été mesuré pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde respectivement. Ces différents temps d'équilibre sont provoqués par une vitesse de diffusion des composés différente selon leur nature chimique ainsi que leur masse moléculaire. Afin de s'assurer que l'équilibre matériau/air soit atteint pour tous les matériaux et composés étudiés, le temps entre la pose de la cellule sur le matériau et l'extraction des COV par SPME a été fixé entre 22 h et 24 h.

3 SELECTION DES MATERIAUX ET COMPOSES A ETUDIER : SCREENING DOSEC®

Les matériaux sélectionnés correspondent aux 3 configurations de construction présentées en introduction de ce chapitre et qui sont constituées de:

- matériaux classiques, qui sont des matériaux couramment utilisés et n'ayant aucune performance ou provenance particulière (plaque de plâtre, laine de verre, peinture phase aqueuse, sol PVC, etc.),
- matériaux naturels, qui sont des matériaux d'origine naturelle tels que le bois ou les matériaux biosourcés (isolant, matériau minéral naturel, parquet, etc.),

- matériaux peu émissifs, qui sont des matériaux émettant peu de COV et de formaldéhyde et/ou ont une propriété décontaminante pour l'air intérieur (matériaux photocatalytiques ou adsorbant, par exemple).

Plus de 30 matériaux/produits représentatifs du marché actuel ont été présélectionnés. Le choix des matériaux avancés (biosourcés et fonctionnalisés) a été effectué en fonction des parts de marché actuelles et futures du produit et du procédé qu'il met en jeu. Quant aux assemblages de matériaux (composants de bâtiment) choisis, ils tiennent compte des produits nécessaires à la mise en œuvre et des diverses couches qui peuvent constituer un sol, un mur ou un plafond (isolant, revêtement dur, finition, etc.).

Selon ces critères, une première liste présentée dans le Tableau 1 ci-dessous a été retenue :

Tableau 1 : Liste des matériaux présélectionnés

	Classique	Naturel	Peu émissif
Revêtement de sol	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Lame PVC</u> • <u>Sol PVC</u> • <u>Moquette</u> 	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Parquet en chêne massif</u> • <u>Parquet contrecollé 1</u> • <u>Parquet contrecollé 2</u> • <u>Sol caoutchouc</u> • <u>Linoléum</u> • <u>Moquette</u> 	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Carrelage</u>
Revêtement mural	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Peinture</u> 	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Lambris en épicéa massif</u> • <u>Peinture 1</u> • Peinture 2 • Enduit à la chaux 	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Peinture</u>
Plafond	<ul style="list-style-type: none"> • Faux plafond 		
Cloison	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Plaque de plâtre BA13 1</u> • Plaque de plâtre BA13 2 	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Panneau OSB4 MUF</u> • <u>Panneau OSB3 PMDI</u> • Plaque d'argile 	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Plaque de plâtre BA13 1</u> • Plaque de plâtre BA13 2
Isolation	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Laine de verre 1</u> 	<ul style="list-style-type: none"> • Isolation fibres de chanvre, de coton et de lin • Ouate de cellulose • Laine de mouton • Isolation en fibres de bois • Isolation fibres de chanvre 	<ul style="list-style-type: none"> • Laine de verre 2
Mise en œuvre	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Colle pour sol souple</u> • Enduit de rebouchage 		

Dans le but d'affiner cette présélection de matériaux et ne retenir finalement que ceux qui seront mis en œuvre dans les modules expérimentaux QAI&Co, un screening des émissions par la méthode DOSEC®-SPME, selon le protocole décrit au paragraphe 2.3, a été effectué. Les 20 matériaux testés sont soulignés dans le Tableau 1.

3.1 Sélection des COV cibles

Le screening, a permis d'identifier plus de 100 composés sur les 20 matériaux analysés. Parmi ces composés, 46 ont été détectés sur au moins 2 matériaux, et seulement 6 composés ont été détectés sur au moins 6 matériaux. Le Tableau 2 suivant détaille les substances détectées en fonction de leur occurrence. Les composés appartenant à la liste de l'étiquetage sanitaire obligatoire des matériaux de

construction et de décoration [3] y sont présentés en gras. Les concentrations ont été déterminées a posteriori à l'aide d'étalonnages spécifiques mis en place après l'établissement de la liste des COV cibles. Les performances analytiques (répétabilité, limite de détection) sont présentées en annexe.

Tableau 2 : Résumé des résultats de l'étape de screening des 20 matériaux de construction avec leur incertitude de mesure – Composés de l'étiquetage des matériaux en gras

Composés	Matériaux émetteurs (%)	Concentration minimum ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Concentration maximum ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Formaldéhyde	90 %	1,7 ± 0,3	321 ± 47
Hexanal	65 %	5,0 ± 0,7	21 454 ± 3 150
Acétaldéhyde	60 %	4,0 ± 0,7	985 ± 149
Limonène	30 %	1,1 ± 0,2	109 ± 16
α -pinène	20 %	11 ± 1,5	4 799 ± 720
3-Carène	20 %	3,0 ± 0,5	298 ± 45
Acétate de butyle	20 %	42 ± 6,3	62 ± 9,3
2-éthylhexanol	20 %	84 ± 12	1 300 ± 190
Propanal	20 %	7,0 ± 1,0	516 ± 75
Hexane	15 %	6,0 ± 1,0	17 ± 2,5
Xylène	15 %	12 ± 1,8	103 ± 15
Pentanol	15 %	43 ± 6,4	575 ± 77
Camphène	15 %	25 ± 3,8	1 297 ± 190
Toluène	10 %	41 ± 6,2	88 ± 13
Ethylbenzène	10 %	9,0 ± 1,3	12 ± 1,8
1,2,4-triméthylbenzène	5 %	11 ± 1,6	11 ± 1,6
1,4-dichlorobenzène	5 %	7,0 ± 1,0	7,0 ± 1,0
Benzène	< LD	/	/
Tétrachloroéthylène	< LD	/	/
Styrène	< LD	/	/
2-Butoxyéthanol	< LD	/	/

Nous pouvons constater que les aldéhydes et les terpènes sont les composés majoritaires identifiés lors de cette étape de screening. Ce résultat est lié à la présence d'une forte proportion de matériaux bois (50 %) qui sont les sources principales de ces composés. Le formaldéhyde a été détecté dans 90 % des matériaux testés. Ce composé est principalement émis par la dégradation des colles et résines urée formol utilisées comme liants dans les panneaux de bois. C'est un polluant ubiquitaire de l'air intérieur que l'on retrouve dans plus 95 % des logements français [7]. Les BTEX et le styrène sont faiblement représentés. Ce résultat est dû à la faible représentation de matériaux pétrosourcés dans la sélection faite pour le screening. L'absence de benzène est attendue puisque la présence de cette substance CMR dans nos intérieurs est principalement due au trafic routier et aux phénomènes de combustion (tabagisme, bougies, encens...) [8]. Le 2-éthylhexanol est quant à lui souvent lié aux émissions de matériaux plastiques, des colles et vernis [9], [10].

À partir des substances majoritairement détectées lors de l'étape de screening (Tableau 2) et des COV de l'étiquetage sanitaire, 18 composés ont été suivis spécifiquement dans la suite de ces travaux de thèse. Seuls l'hexane, le tétrachloroéthylène et le 2-butoxyéthanol ont été retirés de la liste des composés cibles pour leur non détection, leur faible occurrence, ou leurs faibles concentrations. La liste définitive est donc composée de : formaldéhyde, hexanal, acétaldéhyde, limonène, α -pinène, 3-carène, acétate de butyle,

2-éthylhexanol, propanal, xylène, pentanol, camphène, toluène, ethylbenzène, 1,2,4-triméthylbenzène, 1,4-dichlorobenzène, benzène et styrène.

3.2 Sélection des matériaux

Le screening a permis de mettre en évidence la faible émission de certains matériaux tels que les moquettes, le carrelage, les plaques de plâtre, la laine de verre, ainsi que les matériaux décontaminants (Tableau 3). Ces essais ont donc permis d'établir une liste définitive de matériaux pour lesquels les deux méthodologies de mesure des émissions, NF EN ISO 16000-9 et DOSEC®-SPME, seront comparées.

Tableau 3 : Concentration en COVT émis par les matériaux évalués par screening DOSEC®-SPME ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Matériau	Concentration en COVT	Matériau	Concentration en COVT
Carrelage	< LD	PVC 2	1 336
Laine de verre	81	Peinture classique	1 530
Moquette classique	116	Parquet massif	2 443
Plaque de plâtre BA13	117	Linoléum	2 730
Plaque de plâtre décontaminante	174	Caoutchouc	2 448
Peinture décontaminante	241	Colle sol souple	2 655
Moquette naturelle	311	Parquet Contrecollé 1	3 736
Peinture naturelle	797	Parquet Contrecollé 2	3 734
PVC 1	597	OSB 1	7 936

L'ensemble des matériaux retenus sera testé selon les deux méthodologies, dont l'essai en chambre d'émission défini dans la norme NF EN ISO 16000-9. Or, ce type d'essai nécessite un conditionnement de 28 jours du matériau dans une chambre d'essai d'émission. La longue durée de ces essais et la limitation du matériel ont donc induit un nombre maximum d'une trentaine de matériaux qui seront testés. Au vu des résultats de screening (faibles émissions), il a été décidé de retirer les moquettes. La liste présentée précédemment est donc confortée, les moquettes en moins (Tableau 1). Comme initialement prévu, un fort accent a été porté sur les matériaux d'origine naturelle pour leur réputation de plus faible impact environnemental. La liste finale de matériaux est constituée de 17 matériaux naturels, 9 matériaux classiques et 4 matériaux peu émissifs.

Une sélection sera effectuée parmi ces matériaux afin de constituer 6 assemblages (3 sols + 3 murs/plafonds) qui seront testés en laboratoire et mis en œuvre dans les modules QAI&Co à échelle 1.

3.3 Sélection des assemblages

Afin d'évaluer l'effet d'assemblage des matériaux sur leurs émissions en aldéhydes et COV, les assemblages ont été réalisés à partir des matériaux seuls évalués en laboratoire. Ces assemblages seront par la suite mis en œuvre en situation réelle dans la plateforme QAI&Co qui sera détaillée au chapitre 4. Pour chacun des trois scénarios envisagés (« classique », « naturel » et « peu émissif »), 3 types d'assemblages doivent être préparés : le sol, le mur, et le plafond. Il a été décidé que les murs et les plafonds seraient identiques dans chacun des scénarios. Un unique assemblage mur/plafond sera donc préparé. Les 6 assemblages sélectionnés sont :

- Scénario « classique » :
 - o Sol : colle pour sol souple et revêtement de sol PVC
 - o Mur et plafond : Laine de verre, plaque de plâtre BA13 classique, enduit de rebouchage et peinture classique
- Scénario « naturel » :
 - o Sol : sous-couche acoustique fibre de bois et parquet en chêne massif
 - o Mur et plafond : Panneau OSB3, isolation en fibre de bois, plaque de plâtre classique, enduit de rebouchage et peinture naturelle
- Scénario « peu émissif » :
 - o Sol : carrelage et joint de carrelage
 - o Mur et plafond : Laine de verre, plaque de plâtre BA13 décontaminante, enduit de rebouchage et peinture décontaminante

Les essais en laboratoire des assemblages sont présentés à la fin de ce chapitre (cf. § 5).

4 MESURE DES EMISSIONS DE MATERIAUX SEULS PAR DOSEC®-SPME ET EN CHAMBRE D'ESSAI D'EMISSION

Les émissions des composés cibles sur la sélection des matériaux listés ont été mesurées à l'aide des méthodologies en chambre d'essai d'émission et du couplage DOSEC®-SPME décrites précédemment dans les paragraphes 2.2 et 2.3. Les résultats pour chaque méthodologie de mesure ainsi que des comparaisons entre méthodologies sont présentés ci-après.

4.1 Résultats des mesures d'émission

Dans le cas des essais selon la norme NF EN ISO 16000-9, il y a nécessité de colmater le dessous et les bords de l'échantillon (chants) afin d'avoir une émission uniquement surfacique. Nous ne pouvons certifier que ce matériau n'ait eu aucun impact lors de son utilisation, en particulier dans le cas de matériaux poreux tels que les isolants ou les parquets (jointures). Compte tenu des résultats de mesures d'émission réalisées sur ce scotch aluminium (Cf. § 2.2.1) montrant des concentrations significatives en 2-éthylhexanol, ce composé a été retiré de l'analyse des résultats.

Les mesures effectuées avec les deux méthodologies sur les émissions des matériaux ont permis de mettre en évidence la faible présence de la grande majorité des COV ciblés. Pour l'ensemble des matériaux testés, seuls 1 COV et 3 aldéhydes légers ont pu être quantifiés plus de 3 fois selon les 2 méthodes après une mesure d'émission à 3 jours : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propanal et l'hexanal. La suite de la comparaison inter-méthodes en conditions de laboratoire portera donc uniquement sur ces composés. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4 ci-dessous :

Tableau 4 : Résultats des mesures à 3 jours en chambre d'essai d'émission (SER en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) et DOSEC®-SPME (Cs en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Catégorie	Matériau	Mesure	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Propanal	Hexanal	Somme
Mise en œuvre	Enduit de rebouchage	SER	<2,4*	<4,1*	<7,2*	<4,8*	<LD
		Cs	6,0	18,3	2,0	3,6	29,8
	Colle pour sol souple	SER	13,0	<14,2*	<7,4*	<4,8*	13,0
		Cs	89,1	647	172	827	1736
Isolation	Isolation fibres de bois	SER	2,9	32,0	43,5	2,8	81,2
		Cs	7,1	6,5	<LD	2,4	15,9
	Ouate de cellulose	SER	54,2	<6,3	<3,3	15,8	70,0
		Cs	14,2	18,7	1,9	89,5	124
	Isolation mélange	SER	3,2	39,0	<1,0*	4,5	46,7
		Cs	<LD	<LD	<LD	6,5	6,5
	Laine de verre 1	SER	4,6	<3,1*	11,5	<1,0*	16,1
		Cs	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Isolation fibres de chanvre	SER	4,6	7,3	<3,6*	3,7	15,6
		Cs	<LD	7,7	1,1	13,0	21,7
	Laine de verre 2	SER	6	3,2	<5,5*	<1,0*	9,2
		Cs	<LD	6,5	<LD	<LD	6,6
	Laine de mouton	SER	1,1	<2,8*	<1,5*	<1,0*	1,1
		Cs	<LD	5,4	2,8	57,6	65,8
Cloison	OSB3 PMDI	SER	11,5	181	134	1631	1958
		Cs	11,6	230	136	1344	1722
	OSB4 MUF	SER	17,0	31,0	<1,5*	58,5	106,5
		Cs	69,7	256	33,1	439	798
	BA13 classique 2	SER	11,0	<2,8*	<1,5*	2,4	13,4
		Cs	15,4	<LD	<LD	3,9	19,4
	BA13 classique 1	SER	7,5	<2,1*	<1,1*	1,8	9,3
		Cs	9,5	5,2	<LD	3,3	17,9
	BA13 décontaminant 2	SER	1,1	4,6	<1,6*	<1,0*	5,7
		Cs	<LD	11,6	<LD	2,2	13,7
	BA13 décontaminant 1	SER	<0,6*	<2,1*	<1,1*	<1,1*	<LD
		Cs	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Plaque d'argile	SER	0,5	<2,1*	<1,1*	<1,0*	0,5
		Cs	<LD	<LD	<LD	1,0	1,0
Faux plafond	SER	169	<5,0*	<2,5*	<2,5*	169	
	Cs	194	<LD	<LD	1,2	195	
Revêtement de sol	Parquet contrecollé 1	SER	31,3	15,0	<2,5*	28,8	75,1

Catégorie	Matériau	Mesure	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Propanal	Hexanal	Somme
	Parquet contrecollé 2	Cs	342	189	11,5	865	1408
		SER	7,0	10,0	<2,5*	4,8	21,8
		Cs	235	217	14,9	521	988
	Parquet massif	SER	1,9	<4,8*	<2,5*	<2,4*	1,9
		Cs	10,9	263	3,5	14,9	292
	Linoléum	SER	2,3	20,0	27,5	12,5	62,3
		Cs	34,4	203	74,2	313	625
	Sol caoutchouc	SER	<1,3*	7,6	<3,6*	<2,5*	7,6
		Cs	13,2	84,2	1,6	21,0	120
	Lame PVC	SER	<1,4*	<1,5*	<2,5*	<2,5	<LD
		Cs	35,3	14,7	<LD	4,6	54,6
	Sol PVC	SER	<1,3*	<4,8*	<2,5*	<2,5*	<LD
		Cs	5,2	39,6	11,8	12,2	68,9
	Carrelage	SER	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cs		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
Revêtement mural	Lambris	SER	0,6	4,9	<6,9*	3,0	8,5
		Cs	29,6	52,4	3,0	219	304
	Peinture classique	SER	12,0	22,1	468	50,4	553
		Cs	297	59,6	3,1	15,9	376
	Peinture naturelle 1	SER	8,6	<13,4*	<7,0*	24,0	32,6
		Cs	100	339	35,9	1591	2067
	Peinture naturelle 2	SER	6,0	<13,4*	<7,0*	<4,8*	6,0
		Cs	100	777	28,9	1732	2639
	Enduit à la chaux	SER	3,4	<14,4*	<7,4*	<4,8*	3,4
		Cs	16,6	52,0	1,1	14,2	84,0
Peinture décontaminante	SER	1,7	<4,1*	<7,2*	<4,8*	1,7	
	Cs	<LD	168	6,4	99,7	274	

* Valeur limite de détection lors de la mesure par l'institut FCBA

La comparaison des sommes des SER (chambre d'essai d'émission) d'une part et des sommes des concentrations de surface (DOSEC®-SPME) ne permet pas d'avoir un classement des matériaux équivalent entre ces deux méthodes. Dans le cas DOSEC®-SPME, il semblerait que les matériaux liquides tels que les peintures soient les plus émissifs alors que les isolants et cloisons (laine de verre, BA13) sont les moins émissifs. Cette tendance ne se vérifie pas dans le cas des mesures effectuées en chambre d'émission. Une explication pourrait provenir de la préparation des échantillons. En effet, malgré l'utilisation d'échantillons provenant de mêmes lots, les différences de mesures pourraient provenir de l'hétérogénéité des matériaux ou de leur mode d'application, en particulier pour les matériaux liquides. En effet, bien que les éprouvettes de peintures aient été préparées par le même opérateur et au même moment, le laps de temps entre l'application de la peinture et l'analyse de l'éprouvette n'a pas été suffisamment maîtrisé : les éprouvettes de peinture ont été analysées plusieurs jours après leur préparation dans le cas des mesures en chambre d'essai d'émission alors que les mesures DOSEC® ont été effectuées consécutivement à la préparation. Afin de pallier l'incertitude liée à la préparation des éprouvettes, les mesures en chambre d'essai d'émission et DOSEC® devront être menées successivement sur un même échantillon et dans un délai le plus court possible entre les deux mesures.

Pour les matériaux d'isolation, les analyses selon la norme NF EN ISO 16000-9 montrent des émissions plus importantes que les analyses DOSEC®. Ce biais peut être dû à la nature poreuse des matériaux d'isolation dont il n'est pas possible de colmater de façon efficace les chants. Ceci conduit à une plus forte émission en chambre environnementale par rapport à la cellule DOSEC® où seule la surface du matériau est prise en compte. Il faudra donc mettre en place un coffrage plus étanche que le colmatage actuel pour ne prendre en compte que les émissions de surface.

Un autre biais peut être dû à l'hétérogénéité de certains matériaux solides, comme les matériaux à base de bois. Nous pouvons donc supposer que les matériaux homogènes tels que les sols linoléum, caoutchouc, PVC et carrelage respectent un même classement d'émission entre les deux méthodologies. Cette hypothèse se vérifie puisque le linoléum et le caoutchouc sont respectivement les premiers et deuxièmes émetteurs pour les deux méthodologies. Le PVC et le carrelage sont en fin de classement avec de faibles émissions en aldéhydes.

Le Tableau 4 permet aussi de mettre en évidence un nombre de composés identifiés plus important dans le cas de la DOSEC® que dans le cas de la mesure en chambre d'essai d'émission. Pour cette mesure, les composés sont dilués par le renouvellement de l'air appliqué dans la chambre de conditionnement contrairement à la mesure DOSEC® qui s'effectue en conditions statiques. Cette dilution rend difficile la détection des composés ayant de faibles taux d'émission. Pour cette raison notamment, la corrélation entre les deux méthodes est difficile à établir. En effet, nous n'avons détecté l'hexanal par les deux méthodes que dans 42 % des matériaux, l'acétaldéhyde dans 39 % des matériaux et le propanal dans 10 % des matériaux. Il a cependant été décidé d'approfondir la recherche de corrélation dans le cas du formaldéhyde. En effet, cette molécule est la plus représentée puisqu'elle a été détectée par les deux méthodes dans 55 % des matériaux et elle a un rôle important dans la qualité de l'air intérieur des bâtiments.

4.2 Recherche de corrélation entre les deux méthodes

4.2.1 Développement calculatoire

En régime permanent dans la chambre environnementale, le taux d'émission τ_{ij} d'un composé i par un matériau j en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ est relié à la concentration de surface C_{sij} en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ par la relation suivante (4) :

$$\tau_{ij} = h_{ij} * (C_{sij} - C_i) \quad (2)$$

Avec C_i la concentration expérimentale mesurée dans la chambre Climpaq en composé i en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et h_{ij} le coefficient de transfert de masse convectif du constituant i en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Lors d'un précédent travail du laboratoire C2MA [11], ce dernier a pu être modélisé pour le formaldéhyde en fonction de la vitesse moyenne de l'air U (en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) dans la chambre Climpaq. Pour cela, les taux d'émission en formaldéhyde de deux matériaux à base de bois (OSB et MDF) ont été mesurés pour différentes vitesses d'air (correspondant à des débits variant de 275 à 17000 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) puis la concentration de surface C_s du formaldéhyde a été déterminée pour ces mêmes matériaux avec la méthode DOSEC®. La relation suivante a pu être établie :

$$h_{ij} = 1,68 * 10^{-3} * U^{0,5} \quad (3)$$

Ce coefficient de transfert convectif a donc été utilisé pour essayer d'établir une relation entre τ_{ij} et C_s pour le formaldéhyde selon les deux méthodes de mesure.

4.2.2 Corrélation pour le formaldéhyde

Afin de corriger les biais méthodologiques dus à la préparation des éprouvettes, les peintures et certains matériaux bois hétérogènes ont été analysés à nouveau en utilisant une même éprouvette de matériau pour les deux méthodes. L'échantillon a d'abord été conditionné en chambre Climpaq pendant 3 jours et une fois la mesure de formaldéhyde effectuée selon la norme NF EN ISO 16000-6, l'échantillon a été immédiatement placé sous la cellule pour la mesure DOSEC®. De plus, et afin d'augmenter le nombre de points de mesure pour une comparaison des méthodes dans le cas du formaldéhyde, 5 nouveaux matériaux émetteurs ont été ajoutés : 2 panneaux de particules de bois (PP), 1 panneau de particules de bois surfacé mélaminé (PPSM) et 2 peintures. La mise en relation des concentrations de surfaces calculées (à partir de la mesure du taux d'émission en chambre d'émission) et mesurées par DOSEC®-SPME est présentée en Figure 6 ci-dessous.

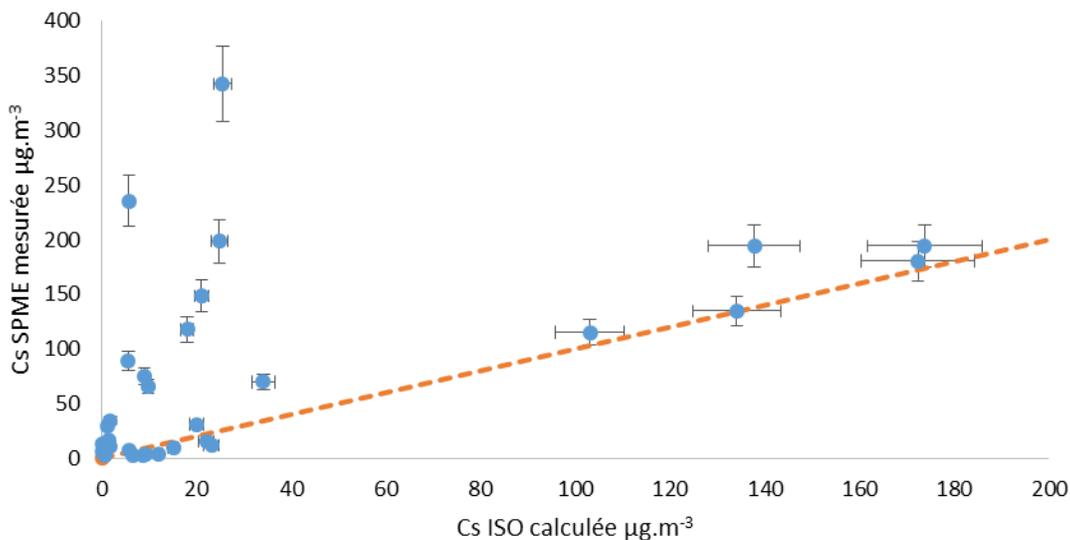


Figure 6 : Comparaison des concentrations de surface mesurées par DOSEC®-SPME et celles calculées à partir du taux d'émission (NF EN ISO 16000-9) par rapport à la première bissectrice

Nous pouvons constater deux grandes tendances. Une partie des données est proche de la première bissectrice alors qu'une seconde partie présente des valeurs de Cs mesurées par la méthode statique (DOSEC®) beaucoup plus élevées que celles calculées pour la méthode dynamique en chambre d'essai d'émission. Ces données sont également plus dispersées. Les matériaux concernés sont uniquement des matériaux liquides ou des matériaux multicouches (panneaux de particules revêtus), alors que les matériaux pour lesquels la corrélation semble satisfaisante sont des matériaux « bruts » (non revêtus). De cette constatation se dégagent donc 3 groupes de matériaux :

- les matériaux bruts qui sont des matériaux n'ayant aucun revêtement,
- les matériaux liquides qui sont des matériaux nécessitant une application tels que les peintures,
- les matériaux revêtus qui combinent une base brute et un matériau de surface tel qu'un vernis ou une feuille de papier mélaminé.

Les comparaisons entre les méthodes après séparation des matériaux en 3 groupes sont présentées dans Figure 7 suivante.

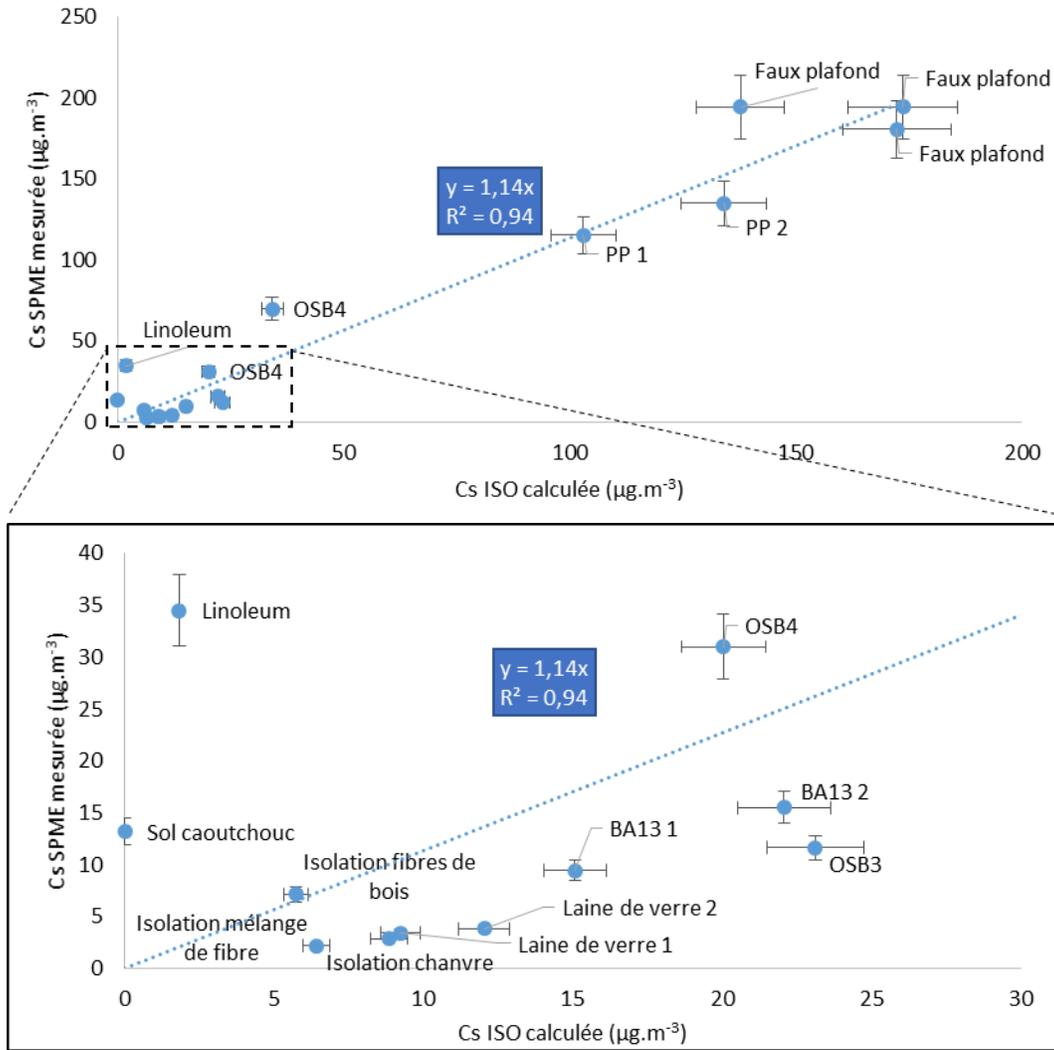


Figure 7 : Comparaison des concentrations de surface mesurées par DOSEC®-SPME et celles calculées à partir du taux d'émission (NF EN ISO 16000-9) pour les matériaux bruts

La Figure 7 ci-dessus permet de constater une corrélation entre la concentration de surface calculée à partir de la mesure en chambre d'essai d'émission et la concentration de surface obtenue lors des mesures DOSEC®-SPME. Nous avons une droite passant par l'origine avec une pente de 1,14 et un coefficient de corrélation au carré de 0,94. Les points hauts correspondent au faux-plafond qui est un fort émetteur en formaldéhyde. Les deux points les plus élevés correspondent à des mesures identiques effectuées après 3 jours de conditionnement alors que le troisième point correspond à une mesure effectuée après 6 jours de conditionnement. Les points intermédiaires sont représentés par les matériaux à base de bois et les points bas par les matériaux isolants et de cloison.

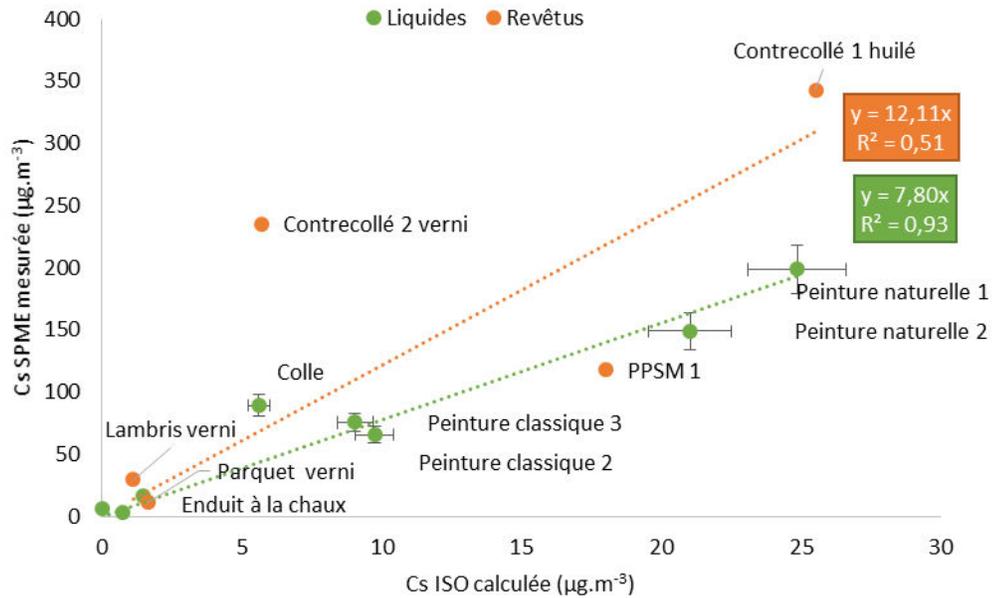


Figure 8 : Comparaison des concentrations de surface mesurées par DOSEC®-SPME et celles calculées à partir du taux d'émission (NF EN ISO 16000-9) pour les matériaux liquides et revêtus

Le graphique ci-dessus (Figure 8) permet de constater une bonne corrélation entre la concentration de surface calculée à partir de la mesure en chambre d'essai d'émission et la concentration de surface mesurée par DOSEC®-SPME pour les matériaux liquides. En effet, nous avons une droite passant par l'origine avec une pente de 7,80 et un coefficient de corrélation de 0,93. Il est intéressant de noter que les points dont les valeurs sont les plus élevées correspondent aux deux peintures naturelles. Bien que d'origine naturelle, les peintures testées lors de cette étude ne sont donc pas pour autant moins émissives en formaldéhyde que la peinture classique. Les points intermédiaires sont représentés par les peintures classiques et la colle et les points dont les valeurs sont les plus faibles par la peinture décontaminante et les enduits (chaux et rebouchage).

Pour les matériaux revêtus, il y a moins d'échantillons analysés que pour les matériaux bruts et les liquides : le coefficient de corrélation au carré n'est que de 0,51. Des points supplémentaires sont donc nécessaires pour confirmer l'existence d'une relation linéaire.

Les résultats présentés permettent de montrer qu'une corrélation entre les deux méthodologies est envisageable dans le cas du formaldéhyde. Cependant, il semble important de prendre en compte la nature du matériau mis en œuvre : « brut » (non revêtu), liquide, ou revêtu. Seuls les matériaux bruts montrent des résultats conformes à ceux obtenus précédemment pour la détermination du coefficient de transfert convectif h_{ij} entre la méthode de mesure statique et la méthode dynamique en chambre environnementale (pente de 1). Cela peut s'expliquer par le fait que le coefficient de transfert convectif qui a été utilisé pour calculer la concentration de surface dans la chambre a été établi par la modélisation de données obtenues pour des matériaux bruts [11]. Il serait donc intéressant d'effectuer une nouvelle étude en appliquant la même démarche de détermination du coefficient de transfert convectif h_{ij} pour des matériaux liquides et revêtus.

Cependant, il semble que les conditions d'aéraulique (circulation et renouvellement de l'air) de l'essai d'émission en chambre aient une influence importante sur l'émission du formaldéhyde.

4.3 Évaluation de l'effet des paramètres de conditionnement

Une étude a été menée afin de déterminer les différences de comportement entre les matériaux bruts et revêtus qui pourraient expliquer les résultats obtenus. Lors des essais en laboratoire, la vitesse de l'air à la surface des matériaux testés a toujours été maintenue entre 0,1 m.s⁻¹ et 0,3 m.s⁻¹. Nous nous sommes donc penchés sur l'effet que pouvait avoir le taux de renouvellement de l'air sur les émissions de matériaux. En effet, ce paramètre a pu varier entre 0,5 h⁻¹ et 1,0 h⁻¹ lors des essais en chambre d'émission.

Les émissions des matériaux ont été évaluées dans une chambre Climpaq avec 3 taux de renouvellement d'air (TRA) différents en conditions dynamiques et une condition statique. Après 3 jours de conditionnement, un prélèvement d'air de la chambre a été effectué pour analyser le formaldéhyde selon la norme NF EN ISO 16000-3 (cf. § 2.2.3). Le matériau a ensuite été retiré de la chambre pour une mesure de la concentration de surface du formaldéhyde par la méthode DOSEC® (cf. § 2.3). Les conditions de ces essais sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau 5) :

Tableau 5 : Présentation des 4 scénarios de conditionnement dans la chambre Climpaq

Conditionnement (jours)	TRA dans la chambre (h ⁻¹)	Vitesse de l'air mesurée à la surface du matériau (m.s ⁻¹)
3	0,5	entre 0,3 et 0,1 (condition dynamique)
3	0,08	entre 0,3 et 0,1 (condition dynamique)
3	0	entre 0,3 et 0,1 (condition dynamique)
3	0	0 (condition statique)

Les matériaux étudiés sont deux matériaux bruts (un panneau de particule de bois et un faux-plafond) et un matériau revêtu (un panneau de particule de bois surfacé mélaminé différent du panneau brut). Comme pour la corrélation, les concentrations de surface des matériaux testés en chambre d'essai d'émission Climpaq seront calculées à l'aide des équations (2) et (3) à partir des données expérimentales.

4.3.1 Résultats obtenus

Les résultats de l'effet du taux de renouvellement de l'air pour les 3 matériaux testés sont présentés dans les graphiques ci-dessous: panneau de particules de bois et faux-plafond (Figure 9) et panneau de particules de bois surfacé mélaminé (Figure 10). Les concentrations de surfaces présentées sont mesurées en DOSEC® (Cs DOSEC®) ou calculées à partir du taux d'émission des matériaux (Cs ISO) comme présenté précédemment dans ce chapitre (cf. § 4.2.1).

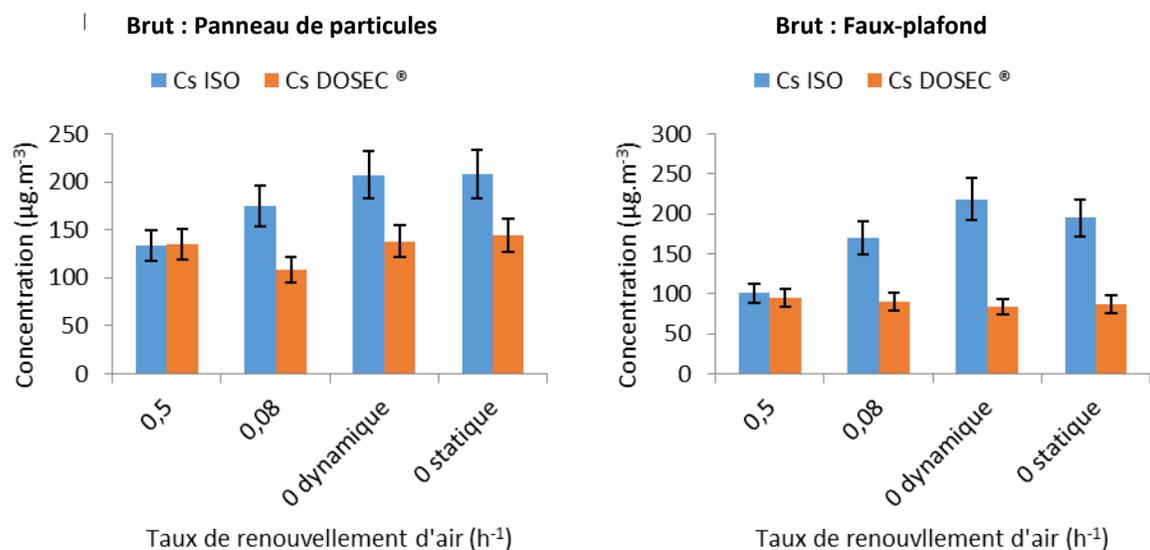


Figure 9 : Concentrations de surface d'un panneau de particules et d'un faux-plafond déterminées par la méthode DOSEC® et calculées dans la chambre Climpaq (les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des mesures)

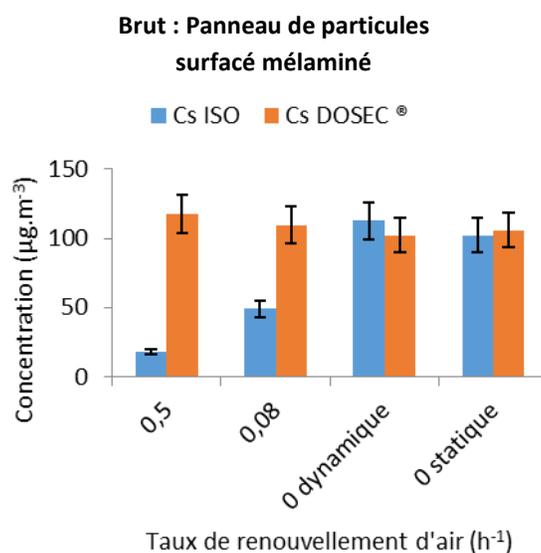


Figure 10 : Concentrations de surface d'un panneau de particules surfacé mélaminé déterminée par la méthode DOSEC® et calculée dans la chambre Climpaq avec l'incertitude analytique

Nous pouvons déduire de ces trois graphiques que la concentration de surface du matériau calculée en chambre évolue fortement en fonction du taux de renouvellement d'air (TRA) appliqué. Pour l'ensemble des matériaux, nous avons une hausse de la concentration de surface calculée lors de la diminution du TRA de la chambre (de 0,5 à 0 h⁻¹). De plus, la comparaison de conditions dynamiques ou statique (lorsque le TRA est de 0 h⁻¹) tend à montrer que la vitesse d'air n'a pas d'influence quantifiable sur la concentration de surface en absence de renouvellement d'air. Les variations de concentrations de

surface seraient donc uniquement dues au renouvellement d'air dans la chambre d'émission. Deux phénomènes peuvent alors être la cause de cette variation de concentration de surface. Premièrement, une concentration plus faible dans le cas de TRA plus élevés peut être provoquée par un effet de dilution du formaldéhyde dans la chambre Climpaq. Cependant, cette différence de concentration peut aussi être provoquée par une modification du gradient de concentration à l'interface matériau/air. Dans ce cas, la hauteur de la couche limite et donc la valeur du coefficient de transfert convectif (h_{ij}) diffèrent en fonction du taux de renouvellement d'air appliqué. Le laboratoire de l'institut FCBA qui a effectué l'ensemble des mesures en chambre d'émission selon la norme a aussi pu constater cette tendance pour les taux d'émission de matériaux [12]. Bien que la concentration de surface et le taux d'émission soient des données différentes, leurs tendances d'évolution restent similaires lorsque nous appliquons l'équation (3) (cf. § 4.2.1). Dans cette étude, il a été mis en évidence que l'évolution du taux d'émission des matériaux n'est pas impacté par l'évolution de la vitesse d'air dans la chambre. Cependant, le taux d'émission d'un matériau bois brut s'est vu augmenté avec la diminution du taux de renouvellement d'air, mais cette tendance est inverse dans le cas des matériaux revêtus. Il semblerait donc que le rôle des paramètres de conditionnement, et en particulier du taux de renouvellement d'air, soit important afin d'évaluer le taux d'émission de matériaux en chambre d'essai. Malgré ces constatations des études supplémentaires sont nécessaires afin de confirmer ces tendances.

Les résultats permettent aussi de constater que pour la concentration de surface mesurée à l'aide de la DOSEC®-SPME reste stable pour les 3 matériaux. Le couplage DOSEC®-SPME permettrait alors de se soustraire du problème de variabilité rencontré en cas de variation du taux de renouvellement d'air en chambre d'essai d'émission. Cependant ce résultat nécessite d'autres études pour être définitivement confirmé.

5 MESURE DES EMISSIONS D'ASSEMBLAGES PAR DOSEC®-SPME ET EN CHAMBRE D'ESSAI D'EMISSION

Afin d'évaluer l'effet d'assemblage des matériaux sur leurs émissions en aldéhydes et COV, des assemblages ont été réalisés à partir des matériaux seuls précédemment évalués en laboratoire. Ces assemblages ont été précédemment décrits dans le paragraphe 3.3 et seront constitués d'un assemblage mur/plafond et d'un assemblage sol pour chaque scénario de module (« classique », « naturel » et « peu émissif »).

5.1 Méthode d'assemblages des matériaux

Chaque assemblage a été réalisé simultanément en double selon une même méthodologie par le même opérateur. Chaque échantillon a été préparé avec pour support un coffrage en acier inoxydable. Les dimensions des échantillons ont été déterminées en fonction de la chambre environnementale utilisée pour les essais normalisés (50,9 L ou 225 L) et le scénario appliqué (mur ou sol/plafond). Afin d'avoir un assemblage représentatif, le nombre de jointures pour le parquet, le carrelage et les plaques de plâtre est calculé à partir des dimensions de la pièce modèle de 4 x 3 x 2,5 m. Chaque couche de matériau a été préparée en respectant les recommandations des fournisseurs (temps de séchage, épaisseur, etc.).

Comme pour les matériaux seuls, les chants et contre faces ont été colmatés à l'aide de scotch aluminium peu émissif afin d'éviter une émission provenant des bords des échantillons. Les deux échantillons de chaque assemblage ont été emballés dans de l'aluminium et dans un sac de polyéthylène étanche. Un échantillon a été envoyé au laboratoire de l'institut FCBA pour l'analyse selon la méthode normalisée et l'autre échantillon a été conservé pour une analyse selon la méthode DOSEC® à 3 jours. Les deux analyses ont été effectuées en parallèle.

Les échantillons de sol ont été préparés pour être conditionnés dans des chambres d'essai d'émission de 50,9 L. Certains sols nécessitant d'être collés, une couche de ragréage inorganique a été placée dans le fond de coffrage pour plus de représentativité avec la mise en œuvre réelle. Les assemblages de sols sont présentés ci-dessous (Figure 11) :

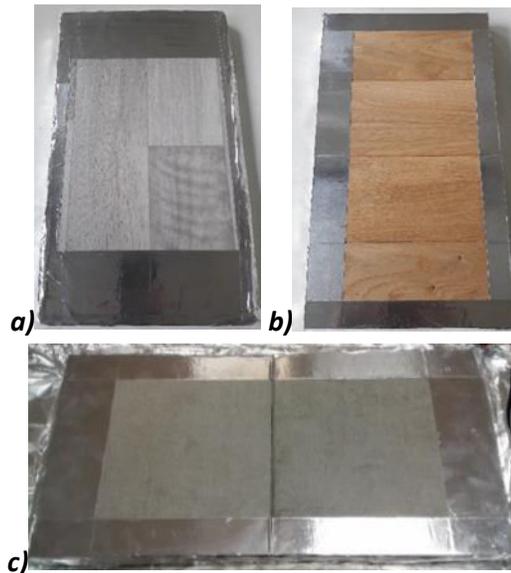


Figure 11 : Assemblages de sols préparés : a) sol PVC « classique »; b) sol parquet massif « naturel » et c) carrelage « peu émissif »

Dans le cadre des assemblages pour les murs, le conditionnement s'effectue dans des chambres d'essai d'émission de 225 L, leur épaisseur ne permettant pas l'utilisation d'une chambre plus petite. Le processus d'assemblage comprend la mise en place des matériaux dans un coffrage en acier inoxydable. La seconde étape est la mise en place de l'isolant suivie de la plaque de plâtre. Enfin, une bande d'enduit de rebouchage ainsi que deux couches de peinture sont appliquées. Le tout est présenté ci-dessous (Figure 12) :

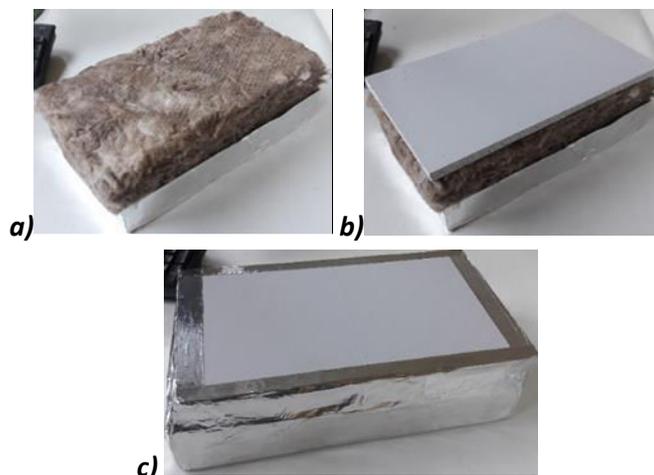


Figure 12 : Étapes d'assemblage d'un échantillon de mur : a) isolant dans le coffrage, b) découpe et pose de la plaque de plâtre BA13 et c) enduit, peinture et protection de l'ensemble.

5.2 Résultats des mesures d'émission

Les résultats de concentrations de surface et de taux d'émission des assemblages sont présentés dans le Tableau 6 et le Tableau 7. Les résultats sont comparés aux sommes des concentrations de surface et aux sommes des taux d'émission des matériaux seuls utilisés. Seuls les COV détectés et quantifiés sont présentés.

Comme pour les matériaux seuls, nous pouvons constater que les 4 aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, propanal, et hexanal) sont les composés les plus représentés. La tendance la plus importante qui semble se dégager de cette comparaison est que l'émission d'un assemblage est inférieure à la somme des émissions des matériaux seuls. L'assemblage permettrait de créer un « effet barrière » des émissions des matériaux (matériaux qui ne sont pas en surface ou ab(ad)sorption d'une partie des émissions par d'autres couches). Ces résultats ont déjà pu être observés lors de précédentes études [13]–[16]. Ces travaux ont porté sur la mesure des émissions de matériaux seuls et d'assemblages selon les normes NF EN ISO 16000. Il a ainsi pu être observé que les émissions d'assemblages sont inférieures à la somme des émissions des matériaux seuls ce qui conforte les résultats de notre étude.

Nous pouvons aussi constater que, logiquement, les matériaux de surface et les matériaux liquides sont souvent ceux qui contribuent le plus à l'émission. Un problème méthodologique relevé précédemment (cf. § 4.1) est de nouveau rencontré dans le cas du mur peu émissif (laine de verre + plaque de plâtre BA13 décontaminante + enduit de rebouchage + peinture décontaminante). Pour ce mur, le matériau avec le potentiel émetteur le plus important est la laine de verre dans le cas de la mesure en chambre d'essai d'émission alors que ce matériau joue un rôle mineur dans le cas de la mesure par DOSEC®-SPME. Enfin, nous pouvons constater que l'assemblage de sol dit « peu émissif » est malgré tout émetteur. Pour cet assemblage, seuls deux matériaux ont été utilisés : du carrelage et du joint de carrelage. Or, les essais d'émission du carrelage avaient conclu à une émission inférieure aux limites de détection des méthodes de mesure (cf. § 4.1). Les composés détectés dans le cas de cet assemblage ne peuvent donc provenir que du joint de carrelage utilisé.

Tableau 6 : Comparaison des concentrations de surface des assemblages en DOSEC®-SPME avec la somme des concentrations de surface des matériaux seuls ($\sum C_{sj}$) à 3 jours ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

	Sol classique $\sum C_{sj}$	Sol classique assemblage	Mur classique $\sum C_{sj}$	Mur classique assemblage
Formaldéhyde	101 ± 9,4	15,5 ± 1,4	261 ± 24,3	38,7 ± 3,6
Acétaldéhyde	673 ± 66,6	148 ± 14,7	97,5 ± 9,7	58,9 ± 5,8
Propanal	187 ± 6,6	10,5 ± 0,4	4,86 ± 0,2	2,56 ± 0,1
Hexanal	849 ± 41,6	34,8 ± 1,7	61,6 ± 3,0	14,4 ± 0,7
Toluène	5,24 ± 0,6	< LD	< LD	< LD
α -pinène	< LD	25,6 ± 0,8	< LD	< LD
Pentanol	240 ± 38,4	< LD	40,0 ± 6,4	< LD
	Sol naturel $\sum C_{sj}$	Sol naturel assemblage	Mur naturel $\sum C_{sj}$	Mur naturel assemblage
Formaldéhyde	26,5 ± 2,5	9,59 ± 0,9	134 ± 12,5	18,0 ± 1,7
Acétaldéhyde	288 ± 28,5	19,2 ± 1,9	599 ± 59,3	154 ± 15,3
Propanal	8,03 ± 0,3	< LD	174 ± 6,1	19,9 ± 0,7
Hexanal	242 ± 11,9	11,6 ± 0,6	2945 ± 144	514 ± 25,2
mp-xylène	3,69 ± 0,2	< LD	< LD	< LD
Styrène	< LD	< LD	< LD	7,33 ± 1,2
α -pinène	1,80 ± 0,1	2,83 ± 0,1	214 ± 6,4	53,3 ± 1,6
Camphène	< LD	4,57 ± 0,3	< LD	< LD
Pentanol	21,3 ± 3,4	< LD	824 ± 131	25,6 ± 4,1
Acétate de butyle	36,5 ± 4,8	17,1 ± 2,2	< LD	< LD
	Sol peu émissif $\sum C_{sj}$	Sol peu émissif assemblage	Mur peu émissif $\sum C_{sj}$	Mur peu émissif assemblage
Formaldéhyde	-	9,55 ± 0,9	12,4 ± 1,2	46,8 ± 4,4
Acétaldéhyde	-	40,3 ± 4,0	194 ± 19,2	76,4 ± 7,6
Propanal	-	< LD	8,35 ± 0,3	3,04 ± 0,1
Hexanal	-	< LD	103 ± 5,1	40,7 ± 2,0
Toluène	-	6,49 ± 0,7	< LD	< LD
Ethylbenzène	-	68,4 ± 3,9	< LD	< LD
Styrène	-	90,6 ± 14,5	< LD	< LD
α -pinène	-	10,8 ± 0,3	< LD	3,36 ± 0,1

Tableau 7 : Comparaison des taux d'émission des assemblages en chambre d'émission avec la somme des taux d'émission des matériaux seuls ($\sum \tau_j$) à 3 jours ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

	Sol classique $\sum \tau_j$	Sol classique assemblage	Mur classique $\sum \tau_j$	Mur classique assemblage
Formaldéhyde	13,0	< LD	24,1	3,2
Acétaldéhyde	< LD	< LD	22,1	5,1
Propanal	< LD	< LD	479	< LD
Hexanal	< LD	< LD	52,2	< LD
α-pinène	< LD	< LD	6,2	< LD
	Sol naturel $\sum \tau_j$	Sol naturel assemblage	Mur naturel $\sum \tau_j$	Mur naturel assemblage
Formaldéhyde	1,9	4,4	30,5	6,1
Acétaldéhyde	< LD	35,0	213	30,1
Propanal	< LD	< LD	178	13,3
Hexanal	< LD	13,8	1675	27,0
Toluène	< LD	4,8	< LD	< LD
	Sol peu émissif $\sum \tau_j$	Sol peu émissif assemblage	Mur peu émissif $\sum \tau_j$	Mur peu émissif assemblage
Formaldéhyde	-	0,8	7,7	2,6
Acétaldéhyde	-	< LD	3,2	8,5

5.3 Comparaison entre les deux méthodes

Comme pour les matériaux étudiés seuls, les concentrations de surface des assemblages mesurées par la méthode DOSEC®-SPME ont été comparées à celles calculées à partir des taux d'émission en chambre Climpaq (Cf. § 4.2.1). La comparaison des deux méthodes permet de dégager 2 tendances principales. Comme précédemment, nous constatons que les valeurs de concentrations mesurées à l'aide de la DOSEC®-SPME sont supérieures aux concentrations déterminées à partir de la mesure normalisée. De plus, les profils d'émission obtenus par les deux méthodes ne sont pas superposables. En effet, tout comme lors de l'étude sur les matériaux seuls, la méthode DOSEC®-SPME a permis de détecter un plus grand nombre d'espèces chimiques émises par les matériaux. Étant donné qu'une corrélation entre les concentrations de surface calculées à partir des résultats en chambre d'essai d'émission et les concentrations de surface de la DOSEC®-SPME a été montrée dans le cas du formaldéhyde pour les matériaux seuls, le même travail a été fait pour cette molécule dans le cas des assemblages. Leur positionnement sur les courbes de corrélation établies dans le paragraphe 4.2.2 est présenté dans la Figure 13 ci-dessous :

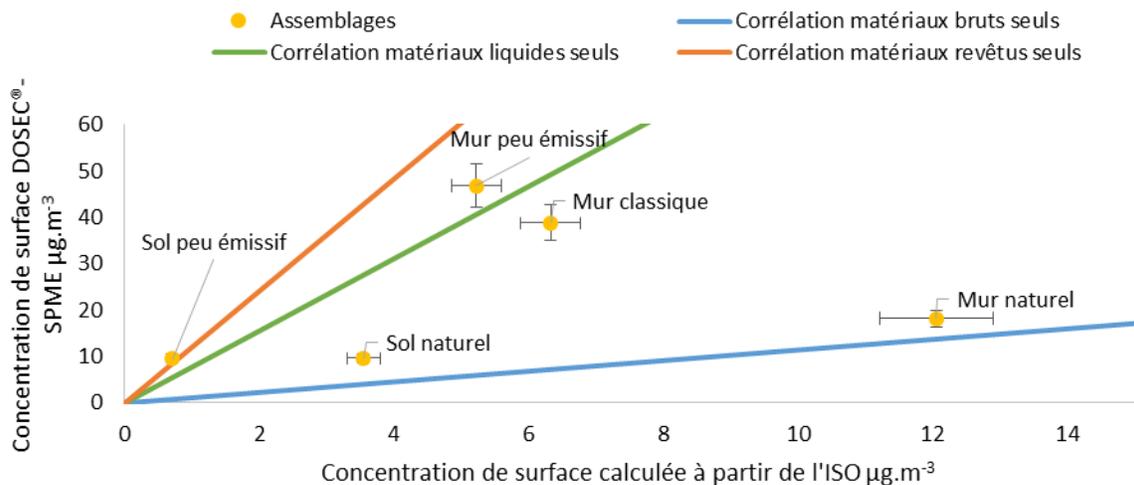


Figure 13 : Comparaison des concentrations de surface calculées à partir des résultats en chambre d'essai d'émission en fonction des concentrations de surface en DOSEC®-SPME pour les 6 assemblages avec les courbes de corrélation des matériaux seuls pour le formaldéhyde

La Figure 13 montre que le mur « peu émissif », le mur « classique » et le sol « peu émissif » ont une tendance proche des matériaux revêtus et liquides. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus pour les matériaux seuls puisque les matériaux de surface des assemblages sont des plaques de plâtre BA13 peintes. Dans le cas du sol « peu émissif », il est constitué de carrelage non émissif et d'un joint de carrelage. Ces assemblages peuvent donc être considérés comme des matériaux liquides ou revêtus ce qui rend compréhensible leurs positionnements sur les courbes de corrélations des matériaux liquides/revêtus. Les assemblages « naturels » (sol et mur) ont un comportement plus proche des matériaux bruts. Enfin, en chambre d'essai d'émission, le formaldéhyde n'a pas été détecté dans le cas du sol « classique » alors qu'une concentration de surface de 15,5 µg.m⁻³ a été obtenue avec la mesure DOSEC®. Ce point ne peut donc être exploité.

CONCLUSION

Le screening des émissions de COV et d'aldéhydes de faibles poids moléculaires d'une vingtaine de matériaux de construction et de décoration par la méthode DOSEC®-SPME a permis de finaliser une liste de substances volatiles à suivre en priorité. Un nombre significatif de ces molécules ne fait pas partie des COV retenus pour l'étiquetage sanitaire obligatoire des matériaux. Leur prise en compte dans l'étude *in situ* permettra d'avoir une évaluation représentative de la QAI des trois configurations de construction retenues (matériaux « classiques », « naturels » et « peu émissifs/décontaminants »). De plus, ces premiers essais ont également permis de sélectionner les matériaux et les composants (assemblages) qui seront mis en œuvre dans les modules expérimentaux pour les essais à l'échelle 1.

Suite à l'établissement de ces listes de matériaux et de composés cibles, les émissions de ces matériaux ont été quantifiées à l'aide de 2 méthodologies : la méthode statique DOSEC®-SPME et une méthode normalisée (NF EN ISO 16000-9) basée sur des essais en mode dynamique en chambre environnementale (Climpaq). Une forte proportion d'aldéhydes a été identifiée, confirmant la tendance d'évolution actuelle de la qualité de l'air intérieur des logements. Cependant, peu de COV sont communs à l'ensemble des émissions des matériaux étudiés ce qui a rendu difficile l'étude d'une corrélation entre les deux méthodes. Seul le formaldéhyde a été identifié pour un grand nombre de matériaux (90% des échantillons testés), ce qui confirme la nécessité de son suivi dans les environnements intérieurs. Une bonne corrélation entre la concentration de surface déterminée par la méthode DOSEC® et la concentration de surface calculée à partir des taux d'émission mesurés en chambre environnementale a pu être établie pour le formaldéhyde émis par des matériaux dits « bruts » : la pente de la droite est de 1,14 avec un coefficient de corrélation au carré de 0,94. Cette corrélation n'a pas été mise en évidence pour les matériaux revêtus (vernis,..) et liquides (peintures,...), pour lesquels la concentration de surface calculée pour les essais dynamiques en chambre Climpaq est systématiquement inférieure à celle déterminée en mode statique par la méthode DOSEC®. Une explication probable est liée au calcul de la concentration de surface à partir des taux d'émission déterminés en chambre d'émission qui utilise un coefficient de transfert convectif uniquement validé pour des matériaux bruts (panneaux à base de bois). Des études supplémentaires en faisant varier la vitesse de l'air et le taux de renouvellement de l'air dans des chambres d'essai d'émission pour des matériaux revêtus et des matériaux liquides devraient permettre d'établir des équations empiriques de détermination de h_{ij} pour ces deux natures de matériaux. Cela permettrait alors d'obtenir une corrélation entre la concentration de surface en DOSEC®-SPME et le taux d'émission obtenu en chambre d'essai similairement à ce qui a été obtenu pour les matériaux bruts. Cela montre que les paramètres d'aérodynamique de la chambre environnementale, et en particulier le renouvellement d'air, ont un impact sur les émissions de matériaux. En effet, les concentrations de surface des matériaux varient en fonction du taux de renouvellement d'air appliqué dans la chambre (entre 0 et 0,5 h⁻¹). De plus, ces premiers résultats permettent aussi de mettre en évidence un impact négligeable de la vitesse de l'air dans la chambre (entre 0 et 0,3 m.s⁻¹). Cependant, le nombre d'expériences est insuffisant pour statuer sur l'effet des paramètres de conditionnement sur les émissions de matériaux. Cette étude mériterait d'être approfondie à un nombre de matériaux plus important et à des conditions de renouvellement d'air plus contrastées (par exemple, TRA > 0,5 h⁻¹).

Six assemblages, représentatifs des scénarios de murs, sols, et plafonds destinés à être mis en œuvre dans les modules expérimentaux, ont été réalisés à partir des matériaux précédemment caractérisés. Il a

ainsi été remarqué que dans chacun des cas, les émissions des assemblages sont inférieures à la somme des émissions des matériaux seuls les constituant. L'effet principal, qui avait déjà été mis en évidence dans de précédentes études, montre que l'assemblage des matériaux a un « effet barrière » ou du moins limite la diffusion des COV depuis les couches internes de l'assemblage jusqu'à la surface exposée à l'air intérieur. Cependant, cette étude a été menée sur 28 jours et rien ne permet de dire si cet « effet barrière » ou de réduction de diffusion des COV restera constant tout au long de la vie du bâtiment. Comme pour les matériaux seuls, une corrélation entre les deux méthodes de mesure a été recherchée pour le formaldéhyde. Il est très difficile d'en déduire une tendance étant donné le faible nombre d'échantillons. Cependant, la moitié des 6 assemblages étudiés se comportent comme des matériaux revêtus ou liquides étant donné que les plaques de plâtre BA13 sont peintes et que le carrelage comporte des joints.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] AFNOR Certification, "NF EN ISO 16000-9 : Dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement - Méthode de la chambre d'essai d'émission," 2006.
- [2] AFNOR Certification, "NF EN ISO 16000-6 : 2011 Dosage des composés organiques volatils dans l'air intérieur des locaux et chambres d'essai par échantillonnage actif sur le sorbant Tenax TA, désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS ou MS-FID," 2011.
- [3] JORF, "Arrêté du 19 avril 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils," 111, 2011. [Online]. Available: <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000023991852&dateTexte=&categorieLien=id>.
- [4] AFNOR Certification, "NF EN ISO 16000-3 : Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés dans l'air intérieur et dans l'air des chambres d'essai - Méthode par échantillonnage actif," 2011.
- [5] D. Bourdin and V. Desauziers, "Development of SPME on-fiber derivatization for the sampling of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 406, no. 1, pp. 317–328, 2014.
- [6] D. Bourdin, "Composés organiques volatils émis par les matériaux de construction : Impact sur la qualité de l'air intérieur," *Thèse Dr. Univ. Pau des Pays l'Adour*, p. 233, 2013.
- [7] OQAI - Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, "Campagne nationale - Logements. Etat de la qualité de l'air dans les logements français - Rapport final," 2007.
- [8] Unité Cancer et Environnement, "Benzène," 2016. [Online]. Available: <http://www.cancer-environnement.fr/248-Benzene.ce.aspx>. [Accessed: 14-Jun-2018].
- [9] C. Rösch, T. Kohajda, S. Röder, M. von Bergen, and U. Schlink, "Relationship between sources and patterns of VOCs in indoor air," *Atmos. Pollut. Res.*, vol. 5, no. 1, pp. 129–137, 2014.
- [10] D. Campagnolo, D. E. Saraga, A. Cattaneo, A. Spinazzè, C. Mandin, R. Mabilia, E. Perreca, I. Sakellaris, N. Canha, V. G. Mihucz, T. Szigeti, G. Ventura, J. Madureira, E. de Oliveira Fernandes, Y. de Kluizenaar, E. Cornelissen, O. Hänninen, P. Carrer, P. Wolkoff, D. M. Cavallo, and J. G. Bartzis, "VOCs and aldehydes source identification in European office buildings - The OFFICAIR study," *Build. Environ.*, vol. 115, pp. 18–24, 2017.
- [11] D. Bourdin, P. Mocho, H. Plaisance, and V. Desauziers, "Formaldehyde emission behavior of building materials: On-site measurements and modeling approach to predict indoor air pollution," *J. Hazard. Mater.*, vol. 280, pp. 164–173, 2014.
- [12] V. Desauziers, L. Moulin, S. Crouzy, H. Plaisance, and C. Yrieix, "Formaldehyde emission behaviour of wood based panels: application of a passive sampling for measuring the influence of decorative papers," in *Indoor air 2018 Conference, 2018*
- [13] O. Wilke, O. Jann, D. Brodner, and D. Brödner, "VOC and SVOC emissions from adhesives, floor coverings and complete floor structures.," *Indoor Air*, vol. 14, no. s8, pp. 98–107, 2004.
- [14] H. Järnström, K. Saarela, P. Kalliokoski, and A. L. Pasanen, "Comparison of VOC and ammonia emissions from individual PVC materials, adhesives and from complete structures," *Environ. Int.*, vol. 34, no. 3, pp. 420–427, 2008.
- [15] J. Gunschera, S. Mentese, T. Salthammer, and J. R. Andersen, "Impact of building materials on indoor formaldehyde levels: Effect of ceiling tiles, mineral fiber insulation and gypsum board," *Build. Environ.*, vol. 64, pp. 138–145, 2013.
- [16] F. Maupetit, J. Nicolle, M. Nicolas, P. Blondeau, U. D. La Rochelle, and L. Rochelle, "Comparison of VOCs emissions from individual and combined building products," in *Indoor air 2016 Conference, 2016*.

**CHAPITRE 3 : ÉVALUATION DES PROCESSUS DE SORPTION À L'AIDE DU
COUPLAGE D'UNE CELLULE DOSEC® MODIFIÉE ET DE FIBRES SPME**

SOMMAIRE

1	OBJECTIF ET DEMARCHE	95
2	DEVELOPPEMENT THEORIQUE	95
2.1	Théorie générale	95
2.2	Phase d'émission du matériau	96
2.3	Phase d'adsorption : blanc du système	97
2.3.1	<i>Détermination de la concentration de surface C_{sc}</i>	97
2.3.2	<i>Résolution de l'équation générale</i>	98
2.3.3	<i>Détermination des constantes de sorption du verre</i>	98
2.4	Phase d'adsorption : essai sur un matériau	99
2.4.1	<i>Détermination de la concentration de surface C_{sm}</i>	100
2.4.2	<i>Résolution de l'équation générale</i>	100
2.4.3	<i>Evaluation de la constante d'adsorption : première approche</i>	102
2.4.4	<i>Evaluation de la constante d'adsorption : seconde approche</i>	102
2.4.5	<i>Evaluation de la constante de désorption</i>	103
3	MISE EN PLACE DU MONTAGE EXPERIMENTAL	103
3.1	Présentation du montage	103
3.1.1	<i>Cellule DOSEC® modifiée et fibres SPME pour la mesure de sorption</i>	103
3.1.2	<i>Maîtrise des conditions expérimentales</i>	104
3.2	Utilisation du montage : cycles de balayage	104
3.2.1	<i>Etape d'émission</i>	105
3.2.2	<i>Etape d'adsorption</i>	105
4	ADAPTATION AU COMPOSE ETUDIE : LE FORMALDEHYDE	106
4.1	Adaptation à la génération de formaldéhyde	106
4.2	Méthodologie de prélèvements appliquée	106
5	TESTS DE FAISABILITE	107
5.1	Sorption du montage sans matériau (blanc)	107
5.2	Evaluation de la reproductibilité	108
6	ETUDE DE LA SORPTION SUR 8 MATERIAUX ET DISCUSSIONS	109
6.1	Résultat d'émission	109
6.2	Résultats de sorption	110
6.2.1	<i>Essais sur l'acier inoxydable</i>	111
6.2.2	<i>Essais sur les autres matériaux</i>	112
6.3	Comparaison des valeurs de constantes d'adsorption	112
6.4	Comparaison à la littérature	113

7	APPLICATION DES RESULTATS DE SORPTION : SCENARIO SIMPLE	115
7.1	Présentation du scénario	115
7.2	Résultats et interprétation	116
CONCLUSION		117
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		118

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1 : Schéma (gauche) et photo (droite) du montage expérimental de sorption</i>	<i>104</i>
<i>Figure 2 : Profil d'évolution de la concentration de i dans la cellule en fonction du temps pour les deux phases de l'essai.....</i>	<i>105</i>
<i>Figure 3 : Essais de reproductibilité sur la plaque de verre (n=5).....</i>	<i>107</i>
<i>Figure 4 : Points expérimentaux obtenus lors de la phase d'émission pour l'acier inoxydable, le plâtre brut ainsi que le plâtre peint soit avec une peinture classique, soit avec une peinture naturelle.....</i>	<i>109</i>
<i>Figure 5 : Points expérimentaux et courbes modélisées pour 4 matériaux (verre, acier inoxydable, plâtre brut et parquet) lors de la phase d'adsorption</i>	<i>111</i>

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Tableau de résultats sur surface de verre.....</i>	<i>108</i>
<i>Tableau 2 : Tableau récapitulatif des résultats de sorption pour les 6 assemblages, le plâtre, le verre et l'acier inoxydable (constantes de sorption et constante d'équilibre, concentrations d'équilibre d'émission, d'adsorption et d'injection et R²).....</i>	<i>110</i>
<i>Tableau 3 : Tableau comparatif des valeurs de k_a obtenues selon les deux voies de calculs ainsi que le C_{ieq0} et l'écart entre ces deux valeurs pour chacun des matériaux testés.....</i>	<i>113</i>
<i>Tableau 4 : Répartition du formaldéhyde lors d'une émission ponctuelle (100 µg.m⁻³) dans les trois pièces modèles.....</i>	<i>116</i>

1 OBJECTIF ET DEMARCHE

L'émission des matériaux (construction, décoration, mobilier) n'est pas le seul processus pouvant avoir une influence sur la qualité de l'air intérieur. La surface des matériaux est un lieu d'échange de COV entre une phase solide et l'air en contact. Ces processus se déroulant à l'interface surface/air des matériaux sont couramment décrits comme de l'adsorption et de la désorption. En fonction de l'importance relative de ces deux processus, un matériau peut être soit un matériau émetteur soit un puits pour un composé. Dans le cas où l'adsorption domine sur la désorption, le matériau aura tendance à « stocker » une quantité de COV (puits) [1]–[3]. Les COV piégés pourront alors être réémis partiellement ou totalement en fonction des conditions environnementales sur des périodes plus ou moins longues. L'impact de ces échanges sur la qualité de l'air intérieur est à considérer [4]–[6]. Il est nécessaire d'évaluer pour cela les constantes d'adsorption et de désorption des matériaux présents dans l'environnement pour le COV considéré afin de pouvoir évaluer au mieux leur impact sur la qualité de l'air intérieur.

Le premier objectif présenté dans ce chapitre est de développer et valider une nouvelle méthodologie basée sur le couplage d'une cellule DOSEC® modifiée et de fibres SPME en vue d'évaluer les constantes de sorption du formaldéhyde sur des matériaux de surface caractéristiques des environnements intérieurs. La cellule DOSEC® a été modifiée par l'ajout d'un robinet d'entrée et de sortie permettant de balayer la surface du matériau à l'aide d'un flux d'air. Cette méthodologie permet de réaliser des prélèvements courts (de 30 secondes à quelques minutes) à l'aide de fibres SPME modifiées et ainsi de décrire des variations rapides de concentration (souvent associées aux processus d'adsorption). Autre avantage, cette méthodologie permet d'effectuer des mesures dans des conditions statiques (système fermé) à des concentrations faibles (quelques dizaines de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Ces conditions permettent de se rapprocher au maximum de conditions environnementales réelles observées dans nos intérieurs.

Le second objectif présenté dans ce chapitre sera d'évaluer les constantes de sorption sur une sélection de matériaux. Afin d'être en lien avec les précédents travaux sur les émissions effectués en laboratoire, les matériaux testés seront principalement les 6 matériaux de surface des assemblages précédemment sélectionnés (cf. chapitre 2).

2 DEVELOPPEMENT THEORIQUE

2.1 Théorie générale

La méthodologie appliquée pour l'évaluation des constantes d'adsorption et de désorption est basée sur les équations du modèle de Langmuir et l'application de bilan de conservation de la matière. Dans le cas du couplage DOSEC®-SPME adapté à l'estimation des constantes de sorption, ces équations prennent en compte un système fermé sans flux d'air. Deux hypothèses sont posées :

- la concentration en composé i est considérée comme homogène dans l'air de la cellule,
- la diffusion du composé i dans le matériau n'est pas considérée.

L'évolution de la concentration du composé i dans l'air de la cellule est alors fonction de l'émission du matériau étudié et de l'adsorption et désorption du composé sur les surfaces en contact avec l'air (matériau et cellule de verre). L'impact du montage expérimental est ainsi pris en compte dans l'équation

générale. L'évaluation de cet impact nécessite la réalisation d'essais sans matériau pour déterminer les constantes de sorption du verre de la cellule. Nous pouvons donc décrire l'évolution de la concentration en composé i dans le volume de la cellule à l'aide de l'équation (3) suivante :

$$\frac{dC_i}{dt} = R_s \frac{A_m}{V} + k_{dc} \frac{A_c}{V} C_{sc} + k_{dm} \frac{A_m}{V} C_{sm} - k_{ac} \frac{A_c}{V} C_i - k_{am} \frac{A_m}{V} C_i \quad (3)$$

The diagram shows the equation (3) with three blue arrows pointing downwards from the terms $R_s \frac{A_m}{V}$, $k_{dc} \frac{A_c}{V} C_{sc} + k_{dm} \frac{A_m}{V} C_{sm}$, and $-k_{ac} \frac{A_c}{V} C_i - k_{am} \frac{A_m}{V} C_i$ to three separate boxes below. The first box is labeled 'Terme d'émission du matériau', the second 'Terme de désorption des surfaces', and the third 'Terme d'adsorption des surfaces'.

Avec C_i la concentration du composé i dans la phase gaz de la cellule ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), R_s le taux d'émission du matériau ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), A_c la surface de la cellule (m^2), A_m la surface du matériau (m^2), V le volume de la cellule (m^3), k_{dc} la constante de désorption de la surface en verre de la cellule (h^{-1}), k_{ac} la constante d'adsorption de la surface en verre de la cellule ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), k_{dm} la constante de désorption de la surface du matériau (h^{-1}), k_{am} la constante d'adsorption de la surface du matériau ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), C_{sc} la concentration du polluant i sur la surface en verre de la cellule ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) et C_{sm} la concentration du polluant i à la surface du matériau ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$).

Afin d'évaluer les constantes d'adsorption et de désorption, le système va être placé sous différentes conditions expérimentales pour séparer les différents termes de l'équation (3).

2.2 Phase d'émission du matériau

Le matériau évalué est placé sous la cellule DOSEC® modifiée. L'ensemble est balayé par de l'air zéro à 23 ± 2 °C et 50 ± 5 % d'humidité relative avec un taux de renouvellement de l'air de 1 h^{-1} sur une période de 3 jours. Ce conditionnement permet de stabiliser les émissions du matériau dans des conditions proches des environnements intérieurs tout en prévenant toute contamination liée au montage. Dans ces conditions, les termes d'adsorption k_a et les termes de désorption k_d sont considérés comme négligeables par rapport au terme d'émission. La variation de concentration en phase gazeuse est alors dépendante uniquement de l'émission. L'équation (3) peut alors être simplifiée comme suit :

$$\frac{dC_i}{dt} = R_s \frac{A_m}{V} \quad (4)$$

La solution de l'équation (1) prend la forme :

$$C_i = Q e^{-R_s \frac{A_m}{V} t} + a \quad (5)$$

L'étude aux conditions aux limites ($t = 0$ et $t = t_{eq}$) permet l'obtention de l'équation (6) suivante :

$$C_i = (C_{i0} - C_{eq0}) e^{-R_s \frac{A_m}{V} t} + C_{eq0} \quad (6)$$

Avec C_{i0} la concentration initiale en composé i dans la phase gaz de la cellule en verre ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et C_{eq0} la concentration d'équilibre du composé i en phase gaz obtenue lors de la phase d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

La concentration dans l'air de la cellule en verre suit une exponentielle croissante jusqu'au plateau d'équilibre C_{eq0} . Cette phase est difficilement exploitable en raison des faibles concentrations d'émission (de l'ordre de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Ces faibles concentrations couplées aux temps d'équilibre courts ne permettent pas l'étude précise de la cinétique d'émission des matériaux à l'aide de prélèvement sur fibres SPME modifiées. Le résultat principal retenu de cette phase sera la concentration à l'équilibre C_{ieq0} qui sera utilisée lors du calcul de la constante d'adsorption (cf. § 2.4.4).

2.3 Phase d'adsorption : blanc du système

Afin d'estimer l'impact du système utilisé (cellule de verre), le matériau testé est remplacé par un disque de verre. Ce remplacement permet de déterminer les échanges entre la surface et l'air contenu dans la cellule pour une surface de verre uniquement. Nous pourrions alors obtenir les constantes d'adsorption et de désorption du verre. Ces constantes pourront par la suite être appliquées afin de prendre en compte l'impact de la cellule de verre lors d'un essai sur un matériau. Une concentration en composé i est rapidement injectée dans la cellule avant que celle-ci ne soit hermétiquement fermée. Ce procédé permet de négliger le paramètre d'émission R_s . L'équation générale (3) devient alors :

$$\frac{dC_i}{dt} = k_{ac} \frac{A'_c}{V} C_{sc} - k_{dc} \frac{A'_c}{V} C_i \quad (7)$$

Avec $A'_c = A_c + A_m$.

2.3.1 Détermination de la concentration de surface C_{sc}

Dans le cas d'un essai avec uniquement une surface de verre, nous pouvons écrire le bilan de matière du système comme suit :

$$VdC_i + A'_c dC_{sc} = 0 \quad (8)$$

$$\int_{C_{i0}}^{C_i} dC_i = -\frac{A'_c}{V} \int_{C_{sv0}}^{C_{sv}} dC_{sc} \quad (9)$$

$$(C_i - C_{i0}) = -\frac{A'_c}{V} (C_{sc} - C_{sc0}) \quad (10)$$

$$C_{sc} = \frac{V}{A'_c} (C_{i0} - C_i) + C_{sc0} \quad (11)$$

Avec C_{i0} la concentration initiale en phase gaz du composé i ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et C_{sc0} la concentration initiale à la surface du verre en composé i ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$). Le verre n'étant pas source en aldéhydes et COV, nous pouvons considérer la concentration initiale à la surface du verre comme étant nulle. L'équation (11) prend la forme :

$$C_{sc} = \frac{V}{A'_c} (C_{i0} - C_i) \quad (12)$$

2.3.2 Résolution de l'équation générale

L'équation (12) est injectée dans l'équation (7) :

$$\frac{dC_i}{dt} = k_{dc} \frac{A'_c}{V} \left(\frac{V}{A'_c} (C_{i0} - C_i) \right) - k_{ac} \frac{A'_c}{V} C_i \quad (13)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = k_{dc} C_{i0} - \left(k_{dc} + k_{ac} \frac{A'_c}{V} \right) C_i \quad (14)$$

$$\frac{dC_i}{dt} + \left(k_{dc} + k_{ac} \frac{A'_c}{V} \right) C_i = k_{dc} C_{i0} \quad (15)$$

Nous posons $L' = k_{dc} + k_{ac} \frac{A'_c}{V}$ et $P' = k_{dc} C_{i0}$

$$\frac{dC_i}{dt} + L' C_i = P' \quad (16)$$

La solution de l'équation (16) est :

$$C_i = Q' e^{-L't} + \frac{P'}{L'} \quad (17)$$

A $t = 0$; $C_i = C_{i0} = Q' + \frac{P'}{L'}$ donc $Q' = C_{i0} - \frac{P'}{L'}$

A $t = t_{eq}$; $\frac{dC_i}{dt} = 0 = L' C_{ieq} - P'$ donc $C_{ieq} = \frac{P'}{L'}$

Avec C_{ieq} la concentration à l'équilibre du composé i en phase gaz ($\mu\text{g.m}^{-3}$). L'équation (17) devient :

$$C_i = (C_{i0} - C_{ieq}) e^{-L't} + C_{ieq} \quad (18)$$

$$\ln \frac{C_i - C_{ieq}}{C_{i0} - C_{ieq}} = -L't \quad (19)$$

En traçant $\ln \frac{C_i - C_{ieq}}{C_{i0} - C_{ieq}}$ en fonction de t , nous déterminons le paramètre L' par la pente de la droite.

2.3.3 Détermination des constantes de sorption du verre

Nous dérivons l'équation (18) :

$$\frac{dC_i}{dt} = -L'(C_{i0} - C_{ieq})e^{-L't} \quad (20)$$

Au début de la cinétique d'adsorption, le terme de désorption est négligeable. L'équation (7) devient alors :

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_{ac} \frac{A'_c}{V} C_i \quad (21)$$

Nous avons une égalité entre les équations (20) et (21). Cette égalité ne s'applique qu'au début de la cinétique. A $t=0$ nous avons :

$$\frac{dC_i}{dt}_{t=0} = -L'(C_{i0} - C_{ieq}) = -k_{ac} \frac{A'_c}{V} C_{i0} \quad (22)$$

$$k_{ac} = \frac{L'V}{A'_c} \left(1 - \frac{C_{ieq}}{C_{i0}}\right) \quad (23)$$

Le paramètre L' étant obtenu par estimation graphique, nous pouvons déterminer le paramètre d'adsorption du verre. A l'aide de la forme développée de L' nous pouvons écrire :

$$L' = k_{dc} + k_{ac} \frac{A'_c}{V} \quad (24)$$

$$k_{dc} = L' - k_{ac} \frac{A'_c}{V} \quad (25)$$

Le paramètre k_{ac} étant obtenu à l'aide de l'équation (23), nous pouvons déterminer la valeur de k_{dc} . L'essai à l'aide d'un disque de verre permet de déterminer les constantes d'adsorption et de désorption de la surface de verre de la cellule. Ces constantes seront par la suite appliquées afin de prendre en compte l'impact de la surface de verre de la cellule lors d'essai sur des matériaux.

2.4 Phase d'adsorption : essai sur un matériau

Suite à la phase d'émission du matériau, une phase d'adsorption est effectuée. L'objectif de cette phase est de faire en sorte de rendre négligeable le terme d'émission R_s du matériau étudié. Pour ce faire, une forte concentration en composé i est rapidement injectée dans cellule avant qu'elle ne soit hermétiquement fermée. Dans ces conditions, le terme d'émission R_s de l'équation (3) devient négligeable :

$$\frac{dC_i}{dt} = k_{ac} \frac{A_c}{V} C_{sc} + k_{dm} \frac{A_m}{V} C_{sm} - k_{ac} \frac{A_c}{V} C_i - k_{am} \frac{A_m}{V} C_i \quad (26)$$

2.4.1 Détermination de la concentration de surface C_{sm}

Dans le dispositif expérimental, nous pouvons écrire le bilan de matière suivant :

$$VdC_i + A_c dC_{sc} + A_m dC_{sm} = 0 \quad (27)$$

$$\int_{C_{i0}}^{C_i} dC_i = -\frac{A_c}{V} \int_{C_{sc0}}^{C_{sc}} dC_{sc} - \frac{A_m}{V} \int_{C_{sm0}}^{C_{sm}} dC_{sm} \quad (28)$$

$$(C_i - C_{i0}) = -\frac{A_c}{V} (C_{sc} - C_{sc0}) - \frac{A_m}{V} (C_{sm} - C_{sm0}) \quad (29)$$

$$C_{sm} = \frac{V}{A_m} (C_{i0} - C_i) + \frac{A_c}{A_m} (C_{sc0} - C_{sc}) + C_{sm0} \quad (30)$$

L'équation (30) permet de définir la concentration à la surface du matériau C_{sm} .

2.4.2 Résolution de l'équation générale

L'équation (30) est injectée dans l'équation (26) :

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} = & k_{dc} \frac{A_c}{V} C_{sc} - k_{ac} \frac{A_c}{V} C_i + k_{dm} \frac{A_m}{V} \left(\frac{V}{A_m} (C_{i0} - C_i) + \frac{A_c}{A_m} (C_{sc0} - C_{sc}) + C_{sm0} \right) \\ & - k_{am} \frac{A_m}{V} C_i \end{aligned} \quad (31)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = k_{dc} \frac{A_c}{V} C_{sc} + k_{dm} \left(C_{i0} + \frac{A_m}{V} C_{sm0} - C_{sc} \frac{A_c}{V} + \frac{A_c}{V} C_{sc0} \right) - C_i \left(k_{dm} + k_{ac} \frac{A_c}{V} + k_{am} \frac{A_m}{V} \right) \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} = & k_{dm} \left(C_{i0} + \frac{A_m}{V} C_{sm0} + \frac{A_c}{V} C_{sc0} \right) + C_{sc} \left(k_{dc} \frac{A_c}{V} - k_{dm} \frac{A_c}{V} \right) \\ & - C_i \left(k_{dm} + k_{ac} \frac{A_c}{V} + k_{am} \frac{A_m}{V} \right) \end{aligned} \quad (33)$$

L'équation (12) de C_{sc} est injectée dans l'équation (33) :

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} = & k_{dm} \left(C_{i0} + \frac{A_m}{V} C_{sm0} + \frac{A_c}{V} C_{sc0} \right) + \left(\frac{V}{A'_c} (C_{i0} - C_i) \right) \left(k_{dc} \frac{A_c}{V} - k_{dm} \frac{A_c}{V} \right) \\ & - C_i \left(k_{dm} + k_{ac} \frac{A_c}{V} + k_{am} \frac{A_m}{V} \right) \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} = & k_{dm} \left(C_{i0} + \frac{A_m}{V} C_{sm0} + \frac{A_c}{V} C_{sc0} \right) + \frac{V}{A'_c} C_{i0} \left(k_{dc} \frac{A_c}{V} - k_{dm} \frac{A_c}{V} \right) - \frac{V}{A'_c} C_i \left(k_{dc} \frac{A_c}{V} - k_{dm} \frac{A_c}{V} \right) \\ & - C_i \left(k_{dm} + k_{ac} \frac{A_c}{V} + k_{am} \frac{A_m}{V} \right) \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} + \left(k_{dm} - k_{dm} \frac{A_c}{A'_c} + k_{ac} \frac{A_c}{V} + k_{am} \frac{A_m}{V} + k_{dc} \frac{A_c}{A'_c} \right) C_i \\ = k_{dm} \left(C_{i0} + \frac{A_m}{V} C_{sm0} + \frac{A_c}{V} C_{sc0} \right) + \frac{A_c}{A'_c} C_{i0} (k_{dc} - k_{dm}) \end{aligned} \quad (36)$$

L'équation (36) est simplifiée comme suit :

$$\frac{dC_i}{dt} + LC_i = P \quad (37)$$

Avec L et P ayant pour équation:

$$L = k_{dm} - k_{dm} \frac{A_c}{A_c + A_m} + k_{ac} \frac{A_c}{V} + k_{am} \frac{A_m}{V} + k_{dc} \frac{A_c}{A_c + A_m} \quad (38)$$

$$P = k_{dm} \left(C_{i0} + \frac{A_m}{V} C_{sm0} + \frac{A_c}{V} C_{sc0} \right) + \frac{A_c}{A_c + A_m} C_{i0} (k_{dc} - k_{dm}) \quad (39)$$

En résolvant l'équation différentielle (37), nous obtenons l'équation suivante :

$$C_i = Qe^{-Lt} + \frac{P}{L} \quad (40)$$

$$\begin{array}{lll} \text{A } t = 0; & C_i = C_{i0} = Q + \frac{P}{L} & \text{donc : } Q = C_{i0} - \frac{P}{L} \\ \text{A } t = t_{eq}; & \frac{dC_i}{dt} = 0 = LC_{ieq} - P & \text{donc : } C_{ieq} = \frac{P}{L} \end{array}$$

A l'aide de cette analyse aux limites, l'équation (40) devient :

$$C_i = (C_{i0} - C_{ieq})e^{-Lt} + C_{ieq} \quad (41)$$

A partir de l'équation (41), nous pouvons tracer la droite $\ln \frac{C_i - C_{ieq}}{C_{i0} - C_{ieq}} = f(t)$ et ainsi obtenir la valeur L comme étant la pente de cette droite. Cette valeur de L peut aussi être déterminée à l'aide d'une modélisation. A partir des points expérimentaux et de la concentration initiale, nous pouvons effectuer une modélisation de l'équation (40) selon la méthode des moindres carrés en appliquant l'algorithme de Marquardt (1963). Cependant, ces modélisations se sont avérées moins précises que l'estimation graphique du paramètre L .

En connaissant la valeur du facteur L , il devient possible d'évaluer le facteur P (conditions aux limites de l'équation (40)). Or, les facteurs L et P sont fonction des constantes d'adsorption et de désorption du matériau étudié. Nous pouvons donc les déterminer.

2.4.3 Evaluation de la constante d'adsorption : première approche

En dérivant l'équation (41), nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{dC_i}{dt} = -L(C_{i0} - C_{ieq})e^{-Lt} \quad (42)$$

L'évaluation de la cinétique de décroissance du composé i lors de la phase d'adsorption permet théoriquement d'obtenir les constantes d'adsorption et de désorption du matériau k_{am} et k_{dm} . Cependant, il a été noté lors de la réalisation de cette tâche que le coefficient de corrélation au carré de l'exponentielle décroissante ainsi obtenu n'était pas le plus élevé possible.

Lors de la phase d'adsorption à $t = 0$, le terme d'émission et de désorption peuvent être négligés par rapport au terme d'adsorption. Nous pouvons alors simplifier l'équation (3) :

$$\frac{dC_i}{dt=0} = -k_{ac} \frac{A_c}{V} C_i - k_{am} \frac{A_m}{V} C_i \quad (43)$$

L'égalité des équations (42) et (43) à $t = 0$ permet alors d'obtenir la constante d'adsorption k_{am} selon l'équation suivante :

$$k_{am} = \frac{VL(C_{i0} - C_{ieq}) - k_{ac}A_cC_{i0}}{A_mC_{i0}} \quad (44)$$

2.4.4 Evaluation de la constante d'adsorption : seconde approche

Nous considérons l'équation (26) dans son ensemble sans négliger la constante de désorption. Nous avons une égalité entre l'équation (26) et (43). A $t = 0$ nous avons :

$$\frac{dC_i}{dt=0} = (-k_{ac}A_c - k_{am}A_m) \frac{C_{i0}}{V} + k_{dc} \frac{A_c}{V} C_{sc0} + k_{dm} \frac{A_m}{V} C_{sm0} \quad (45)$$

Les concentrations de surface à $t = 0$, C_{sc0} et C_{sm0} peuvent être déterminées à partir des concentrations dans la cellule à la fin de l'étape d'émission C_{ieq0} en $\mu\text{g.m}^{-3}$ selon les équations suivantes :

$$C_{sc0} = \frac{k_{ac}}{k_{dc}} C_{ieq0} \quad (46)$$

$$C_{sm0} = \frac{k_{am}}{k_{dm}} C_{ieq0} \quad (47)$$

En remplaçant les termes de concentrations de surfaces à $t = 0$ à l'aide des équations (46) et (47), nous pouvons déterminer une nouvelle équation permettant de calculer l'adsorption des matériaux :

$$k_{am} = \frac{VL(C_{ieq} - C_{i0}) + k_{ac}A_c(C_{i0} - C_{ieq0})}{A_m(C_{ieq0} - C_{i0})} \quad (48)$$

Par rapport à l'équation (44), cette seconde équation permet de calculer la constante d'adsorption k_{am} en prenant en compte une donnée expérimentale supplémentaire qui est la concentration à l'équilibre à la fin de la phase d'émission du matériau.

2.4.5 Evaluation de la constante de désorption

A partir de la définition mathématique du paramètre L en équation (38) et de son estimation graphique précédemment détaillée ; nous pouvons obtenir l'équation de la constante de désorption du matériau k_{dm} :

$$k_{dm} = \frac{L - k_{am} \frac{A_m}{V} - k_{ac} \frac{A_c}{V} - k_{dc} \frac{A_c}{A_c + A_m}}{1 - \frac{A_c}{A_c + A_m}} \quad (49)$$

Cette équation de la constante de désorption dépend de la constante d'adsorption du matériau. Il est donc possible d'utiliser les deux approches de calcul de la constante d'adsorption pour calculer la constante de désorption.

3 MISE EN PLACE DU MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental présenté dans cette partie a pour but d'appliquer la théorie précédemment détaillée. Il est basé sur l'utilisation du couplage DOSEC®-SPME détaillé dans le Chapitre 2 à la différence que la cellule DOSEC® est ici modifiée.

3.1 Présentation du montage

3.1.1 Cellule DOSEC® modifiée et fibres SPME pour la mesure de sorption

Le développement d'équations détaillé dans le paragraphe 2.1 se base sur une évaluation des constantes de sorption dans les conditions d'un système fermé. L'utilisation d'une cellule DOSEC® modifiée permettant ce type de mesure a été utilisée. Le montage de sorption est présenté dans la Figure 1 suivante :

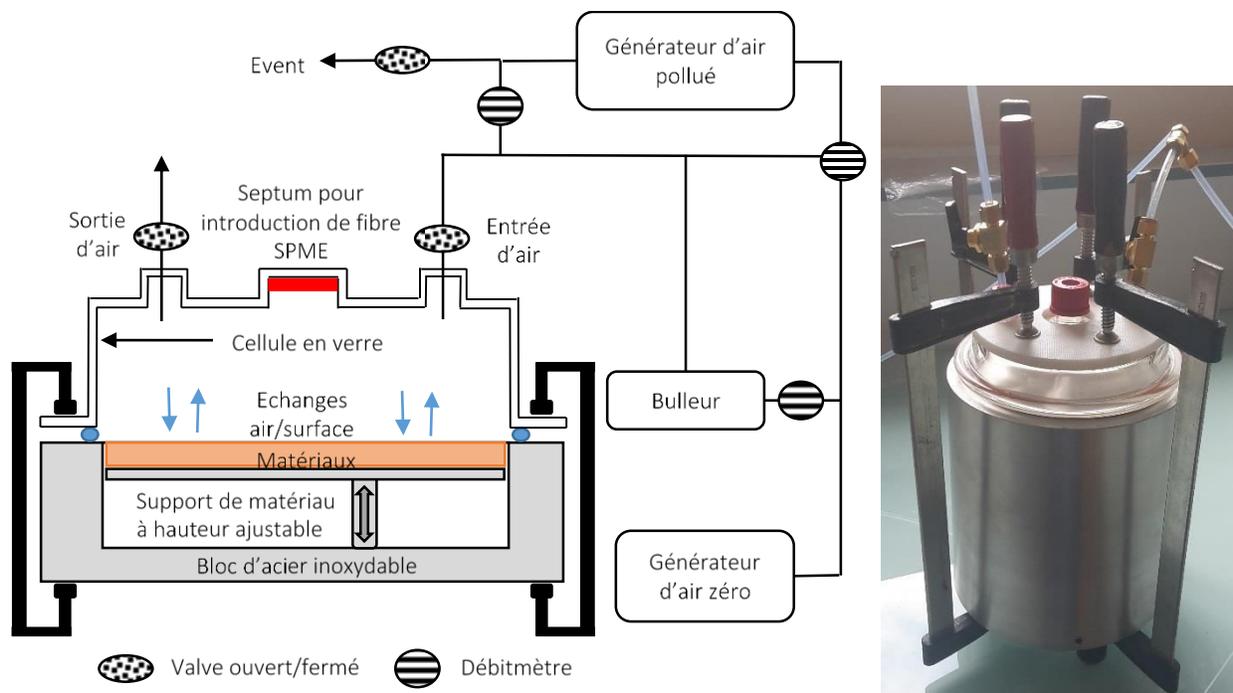


Figure 1 : Schéma (gauche) et photo (droite) du montage expérimental de sorption

Ce montage a pour base un bloc d'acier inoxydable. Ce bloc contient une plateforme interne ajustable en hauteur afin de n'avoir que la surface du matériau en contact avec l'air de la cellule. La cellule, qui est déposée sur le support, contient une entrée et une sortie d'air pouvant être fermées ou ouvertes à l'aide de robinets. Cette particularité permet de faire balayer la cellule avec un flux d'air puis d'avoir des conditions statiques lors de la fermeture des robinets. L'étanchéité de la cellule est assurée par un joint torique et des serre-joints. Nous pouvons ainsi faire balayer la cellule avec des débits de $1,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ tout en gardant une étanchéité minimum de 95 %.

3.1.2 Maîtrise des conditions expérimentales

Dans le cadre des essais, des flux d'air doivent être ponctuellement injectés dans la cellule. Le montage est composé d'un perméamètre permettant de produire de l'air chargé en COV et d'un système de dilution et d'humidification de l'air (Figure 1). L'ensemble est alimenté par de l'air épuré venant d'un compresseur et d'un générateur d'air zéro. L'humidité relative est maintenue dans les essais à $50 \pm 5 \%$ en ajustant les débits d'air alimentant la cellule. La température est régulée à $23 \pm 1^\circ\text{C}$ à l'aide de la climatisation de la pièce. Des vérifications avant chaque expérience sont menées.

3.2 Utilisation du montage : cycles de balayage

Le développement des équations introduit deux phases principales : une phase d'émission du matériau et une phase d'adsorption. L'évolution des concentrations en composé i attendu lors de ces étapes est présentée à l'aide de la figure ci-dessous :

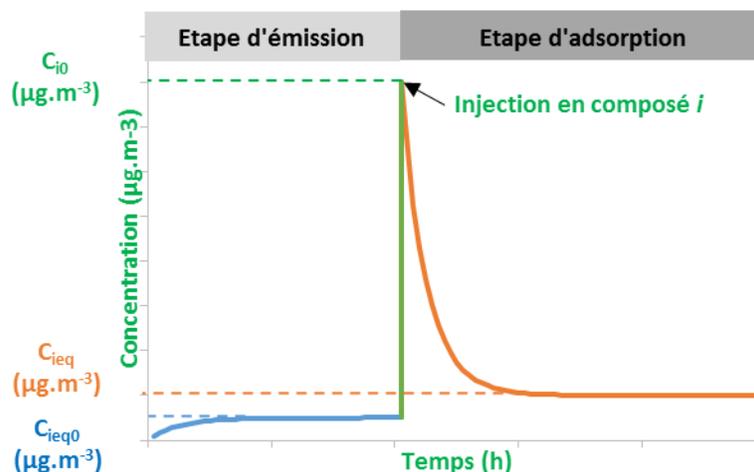


Figure 2 : Profil d'évolution de la concentration de i dans la cellule en fonction du temps pour les deux phases de l'essai

3.2.1 Etape d'émission

La phase d'émission est détaillée dans le paragraphe 2.2. Lors de cette phase, l'évolution de la concentration gazeuse d'un composé i dans la cellule permet d'évaluer le taux d'émission du matériau. Le balayage à faible débit permet de stabiliser les émissions du matériau dans des conditions proches de celles des environnements intérieurs. Pour ce faire, un flux d'air zéro de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (équivalent à un taux de renouvellement d'air de $1,1 \text{ h}^{-1}$) à 50 % d'humidité et $23 \text{ }^\circ\text{C}$ est injecté dans la cellule sur une période de 3 jours. A la fin de la période de 3 jours, les robinets de la cellule sont fermés afin d'avoir des conditions statiques. Des extractions successives à l'aide de plusieurs fibres SPME permettent alors d'estimer l'évolution de la concentration en composé i en fonction du temps ainsi que la concentration à l'équilibre C_{ieq0} . Cette phase prend fin lorsque la concentration dans l'air atteint le plateau d'équilibre C_{ieq0} .

3.2.2 Etape d'adsorption

La phase d'adsorption est détaillée dans la partie 2.4. Lors de cette phase, l'évolution de la concentration gazeuse d'un composé i dans la cellule permet d'évaluer les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption du composé pour un matériau. Afin de mener cette estimation, une forte concentration en composé i est injectée dans la cellule durant un court laps de temps (3 min). Pour ce faire, de l'air chargé en composé i est généré à une concentration de plusieurs centaines de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ avec un débit d'environ $550 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Cet air est ensuite dilué avec de l'air zéro humidifié ($550 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) afin d'atteindre un mélange à 50 % d'humidité relative. La concentration en composé i reste de plusieurs centaines de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La concentration générée ainsi que l'humidité relative du mélange sont vérifiées avant chaque injection dans la cellule. Le mélange est injecté à un débit de $1,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ sur une période de 3 min. Cette injection renouvelle l'air dans la cellule 6 fois ce qui permet d'atteindre une concentration gazeuse égale à la concentration injectée. Une fois l'injection terminée, les robinets sont fermés afin de placer le système dans des conditions statiques. Des prélèvements successifs sur des fibres SPME permettent

d'évaluer la décroissance de la concentration en composé i en fonction du temps. Cette phase prend fin lorsque la concentration dans l'air de la cellule atteint un état d'équilibre, c'est-à-dire une concentration constante ($C_{i_{eq}}$).

4 ADAPTATION AU COMPOSE ETUDIE : LE FORMALDEHYDE

Les premiers essais de sorption menés avec le couplage DOSEC® modifiée et fibres SPME se sont limités à un seul composé. Suite aux essais d'émissions présentés dans le chapitre 2, il s'est avéré que le formaldéhyde était le composé le plus régulièrement détecté dans les émissions des différents matériaux. Ce composé a donc été retenu.

4.1 Adaptation à la génération de formaldéhyde

Au vu des différentes étapes nécessaires à la mesure des constantes d'adsorption et de désorption, la génération d'air chargé en formaldéhyde est nécessaire. Pour ce faire, un générateur à perméation a été relié au montage de sorption. Une concentration comprise entre $900 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $700 \mu\text{g.m}^{-3}$ de formaldéhyde a été générée à l'aide du perméamètre. Un débit contrôlé de 550 mL.min^{-1} de cet air est ensuite dilué avec un débit équivalent d'air zéro humidifié. Nous obtenons alors un flux d'air en formaldéhyde à 50 % d'humidité relative, d'une concentration comprise entre $450 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $350 \mu\text{g.m}^{-3}$ à un débit de $1,1 \text{ L.min}^{-1}$. C'est ce flux d'air qui sera par la suite injecté durant 3 min dans la cellule en début de phase d'adsorption. Une vérification systématique de la concentration en formaldéhyde à l'aide d'un prélèvement sur cartouche DNPH avec une analyse en HPLC-UV a été pratiquée avant chaque phase d'adsorption.

4.2 Méthodologie de prélèvements appliquée

Suite à l'injection du flux d'air chargé en formaldéhyde, la cellule est fermée et la décroissance de la concentration est temporellement suivie. Un compromis est à trouver entre la nécessité d'effectuer des prélèvements suffisamment longs pour garantir une bonne sensibilité de la méthode tout en étant assez rapides pour multiplier au maximum les points de mesure.

Les prélèvements en formaldéhyde dans la cellule ont été effectués à l'aide de fibres SPME-modifiées. Au vu du temps d'analyse d'une fibre après extraction (40 min), plusieurs fibres ont été utilisées pour effectuer ce suivi de la concentration. Au début de la phase d'adsorption, les concentrations en formaldéhyde dans la cellule sont encore élevées. Nous pouvons donc nous permettre d'effectuer des prélèvements courts tout en ayant une bonne sensibilité de la méthode. Cependant, au fur et à mesure que la concentration dans l'air de la cellule diminue, les extractions pratiquées doivent être allongées pour maintenir la sensibilité.

Nous avons utilisés 9 fibres SPME modifiées à la suite. Les 9 fibres sont stockées et analysées par GC/MS/FID dans la journée.

5 TESTS DE FAISABILITE

Les tests de faisabilité du montage ont porté sur des essais de sorption sans matériau dans le montage. Malgré cette absence de matériau, le montage contient tout de même deux surfaces principales en contact avec l'air dans la cellule : la surface en verre de la cellule et la surface en acier inoxydable du système de support. Nous avons donc pu pratiquer un essai à blanc avec une plaque de verre placée en dessous de la cellule (surfaces uniquement en verre en contact avec l'air). Cet essai a été répété plusieurs fois afin d'estimer la reproductibilité.

5.1 Sorption du montage sans matériau (blanc)

Les essais du montage avec une plaque en verre permettent d'avoir un type de surface unique en contact avec l'air de la cellule et ainsi d'estimer les constantes d'adsorption et de désorption du formaldéhyde sur le verre. Pour ce faire, une plaque de verre est placée sur le support en acier inoxydable et la cellule est posée dessus. Les variations de la concentration gazeuse dans la cellule sont donc uniquement induites par les échanges avec le verre. Cinq essais ont été réalisés afin d'estimer les constantes de sorption du formaldéhyde sur le verre. Les points expérimentaux ainsi que les différentes courbes obtenues à l'aide des constantes calculées sont présentés dans le Tableau 1 et la Figure 3. Les courbes ont été modélisées à partir de la valeur de L obtenue graphiquement, et des concentrations initiales (C_{i0}) et finales (C_{ieq}) en appliquant l'équation (40) (cf. § 2.4.2).

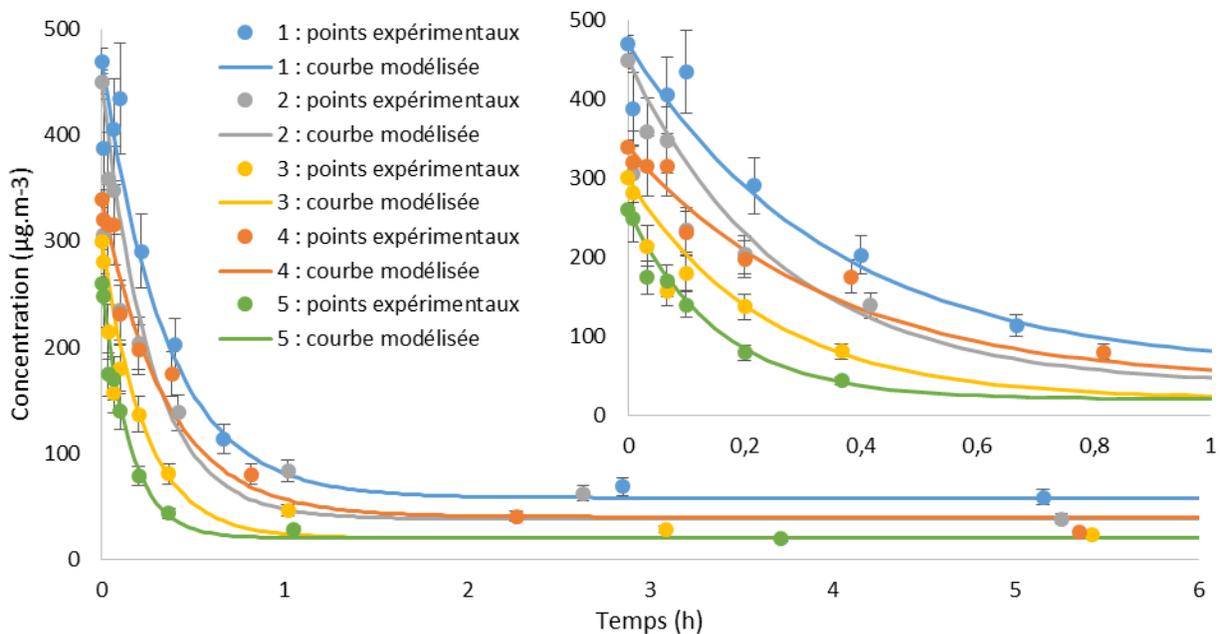


Figure 3 : Essais de reproductibilité sur la plaque de verre (n=5)

Tableau 1 : Tableau de résultats sur surface de verre

N° essai	Surface	Verre			R ²
		k _{ac} m.h ⁻¹	k _{dc} h ⁻¹	K _c m	
1		0,025	0,355	0,071	0,90
2		0,035	0,321	0,108	0,93
3		0,040	0,286	0,139	0,95
4		0,025	0,340	0,075	0,97
5		0,061	0,507	0,119	0,98
	Moyenne	0,037	0,362	0,102	-
	Écart Type	0,015	0,085	0,029	-

Nous avons ainsi pu établir une valeur moyenne de constante d'adsorption pour le verre $k_{ac} = 0,037 \pm 0,015$ m.h⁻¹ ainsi qu'une valeur moyenne de constante de désorption pour le verre $k_{dc} = 0,362 \pm 0,085$ h⁻¹. Nous pouvons constater que les surfaces de verre de la cellule ont un impact sur l'évolution de la concentration dans l'air de la cellule. Il est donc nécessaire de prendre en compte ces données et donc l'influence des surfaces de verre lors des essais réels sur des matériaux.

5.2 Evaluation de la reproductibilité

L'évaluation de la reproductibilité de la méthodologie mise en œuvre a été effectuée à l'aide de mesures sur plaques de verre (5 essais). Ces essais ont été menés avec des concentrations en formaldéhyde injectées dans la cellule lors de la phase d'adsorption différentes. Le but a été de vérifier l'indépendance des résultats vis-à-vis des concentrations initiales (sachant que ces deux surfaces ne sont pas émissives). Les 5 essais sur plaques de verre précédemment mentionnés sont présentés dans la Figure 3 ainsi que dans le Tableau 1.

Nous pouvons observer que malgré des concentrations initiales variables, les tendances de décroissance des courbes sont proches. Seule la courbe n°2 est différente. Les corrélations des courbes obtenues et des points expérimentaux montrent des coefficients R² supérieurs à 0,90 dans l'ensemble des cas. Il y a donc une bonne adéquation entre le tracé de la courbe et les points expérimentaux malgré des concentrations initiales et finales variables. Nous pouvons constater des variations de valeurs malgré des courbes proches et corrélées aux points expérimentaux. Nous avons des écarts-types compris entre 23 % et 40 % de la valeur moyenne (k_{ac} et k_{dc} respectivement). La constante de sorption K_c a quant à elle un écart-type de 28 % par rapport à la moyenne. Au vu de l'incertitude de mesure du formaldéhyde de la méthodologie à laquelle se rajoute l'incertitude lors de l'utilisation de plusieurs fibres SPME, avoir des écarts-types de l'ordre de 30 % permet de valider cette méthodologie. L'étude de l'adsorption et de la désorption du formaldéhyde à l'aide du couplage DOSEC® modifiée – fibre SPME a donc été étendue à des matériaux.

6 ETUDE DE LA SORPTION SUR 8 MATERIAUX ET DISCUSSIONS

Les matériaux sélectionnés qui seront testés pour la sorption du formaldéhyde sont les surfaces des 6 assemblages qui ont été étudiés en laboratoire (cf. chapitre 2) et qui sont mis en œuvre dans les modules de la plateforme QAI&Co (cf. chapitre 4) : 3 plaques de plâtre BA13 peintes (peinture classique, naturelle et peu émissive/décontaminante), le parquet massif, le sol PVC et le carrelage. Étant donné que les processus d'adsorption et de désorption sont principalement des processus surfaciques, seuls les matériaux de surface de ces assemblages ont été testés. Une plaque de plâtre BA13 brute a aussi été testée afin d'évaluer l'impact que peut avoir l'application de peinture sur les effets de sorption. Enfin, la surface d'acier inoxydable a aussi été testée afin de vérifier la pertinence du choix d'une cellule en verre.

6.1 Résultat d'émission

Cette phase est difficilement exploitable en raison des faibles concentrations d'émission (de l'ordre de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Ces faibles concentrations couplées aux temps d'équilibre courts ne permettent pas l'étude précise de la cinétique d'émission des matériaux à l'aide de prélèvement sur fibres SPME modifiées. Le principal résultat retenu de cette phase sera la concentration à l'équilibre C_{ieq0} (présentées dans le paragraphe suivant) qui sera utilisée lors du calcul de la constante d'adsorption (cf. § 2.4.4). A titre d'exemple, les points expérimentaux obtenus pour l'acier inoxydable, le plâtre brut, le plâtre + peinture classique et le plâtre + peinture naturelle sont présentés en Figure 4:

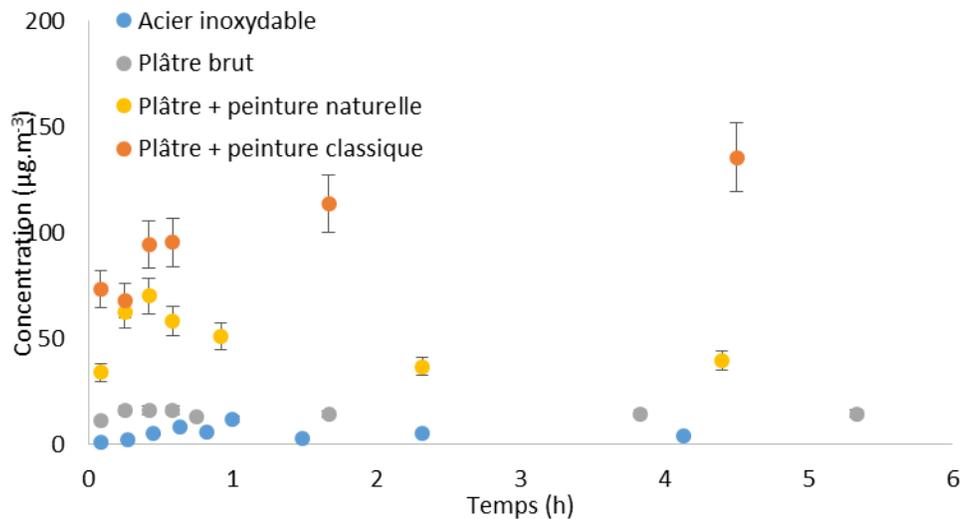


Figure 4 : Points expérimentaux obtenus lors de la phase d'émission pour l'acier inoxydable, le plâtre brut ainsi que le plâtre peint soit avec une peinture classique, soit avec une peinture naturelle

Cette figure permet de constater que le plateau d'équilibre est rapidement atteint. Cette cinétique d'émission rapide couplée aux faibles concentrations n'ont pas permis d'obtenir suffisamment de points avant que la concentration ne soit à l'équilibre pour déterminer précisément un taux d'émission des matériaux. Seule la concentration à l'équilibre sera exploitée.

6.2 Résultats de sorption

Les résultats de sorption sont présentés dans le Tableau 2. Il référence pour chaque matériau les constantes de sorption (k_a et k_d), la constante d'équilibre (K_e), la concentration d'équilibre d'émission (C_{ieq0}), la concentration d'injection lors de la phase d'adsorption (C_{i0}), la concentration d'équilibre d'adsorption (C_{ieq}), et la corrélation au carré entre les points expérimentaux et la courbe de décroissance obtenue (R^2). Les résultats du verre ont été rajoutés pour faciliter la comparaison. Les résultats de sorption de 4 surfaces sont présentés en Figure 5.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des résultats de sorption pour les 6 assemblages, le plâtre, le verre et l'acier inoxydable (constantes de sorption et constante d'équilibre, concentrations d'équilibre d'émission, d'adsorption et d'injection et R^2)

Matériau	k_{am} m.h ⁻¹	k_{dm} h ⁻¹	K_{em} m	C_{ieq0} µg.m ⁻³	C_{i0} µg.m ⁻³	C_{ieq} µg.m ⁻³	R^2 -
Verre moyenne	0,04	0,36	0,102	0,0	364	35	0,95
Acier inoxydable	0,15	1,63	0,089	13	433	42	0,92
	0,06	0,36	0,174	10	423	30	0,86
	0,14	0,90	0,157	3,8	471	32	0,98
	0,14	1,29	0,105	9,2	450	39	0,99
Moyenne	0,12	1,04	0,132	9,2	444	36	0,94
Plaque de plâtre brut	2,22	6,51	0,341	18	570	17	0,98
	1,61	7,20	0,223	13	340	15	0,83
	1,83	11,13	0,164	14	380	22	0,95
Moyenne	1,89	8,28	0,243	15	430	18	0,92
Plaque de plâtre peint (C)	0,08	12,73	0,007	105	250	120	0,86
	0,01	2,61	0,004	132	412	130	0,92
	0,16	1,91	0,085	119	450	45	0,85
Moyenne	0,09	5,75	0,032	119	370	98	0,88
Plâtre de plâtre peint (N)	0,03	2,80	0,009	52	212	60	0,96
	0,07	2,69	0,025	38	240	49	0,80
Moyenne	0,06	2,75	0,022	45	226	54	0,88
Plaque de plâtre peint (D)	0,159	7,199	0,022	41	230	60	0,74
	0,091	9,479	0,010	99	300	120	0,84
	Moyenne	0,125	8,339	0,016	70	265	90
PVC	0,133	0,308	0,430	7,0	343	15	0,98
	0,126	1,497	0,084	5,0	200	20	0,83
	0,183	0,707	0,258	7,7	400	20	0,95
Moyenne	0,147	0,837	0,258	6,6	314	18	0,92
Parquet	0,221	0,231	0,960	5,2	250	8	0,99
	0,220	0,235	0,938	7,1	248	8	0,97
Moyenne	0,221	0,233	0,949	6,1	249	8	0,98
Carrelage	0	0	0	2,2	460	38	0,90
	0,188	0,369	0,511	4,5	480	18	0,96
	0	0	0	3,4	450	30	0,89
Moyenne	0,063	0,123	0,170	3,4	463	28	0,92

(C) : peinture classique ; (N) : peinture naturelle ; (D) : peinture décontaminante pour le formaldéhyde

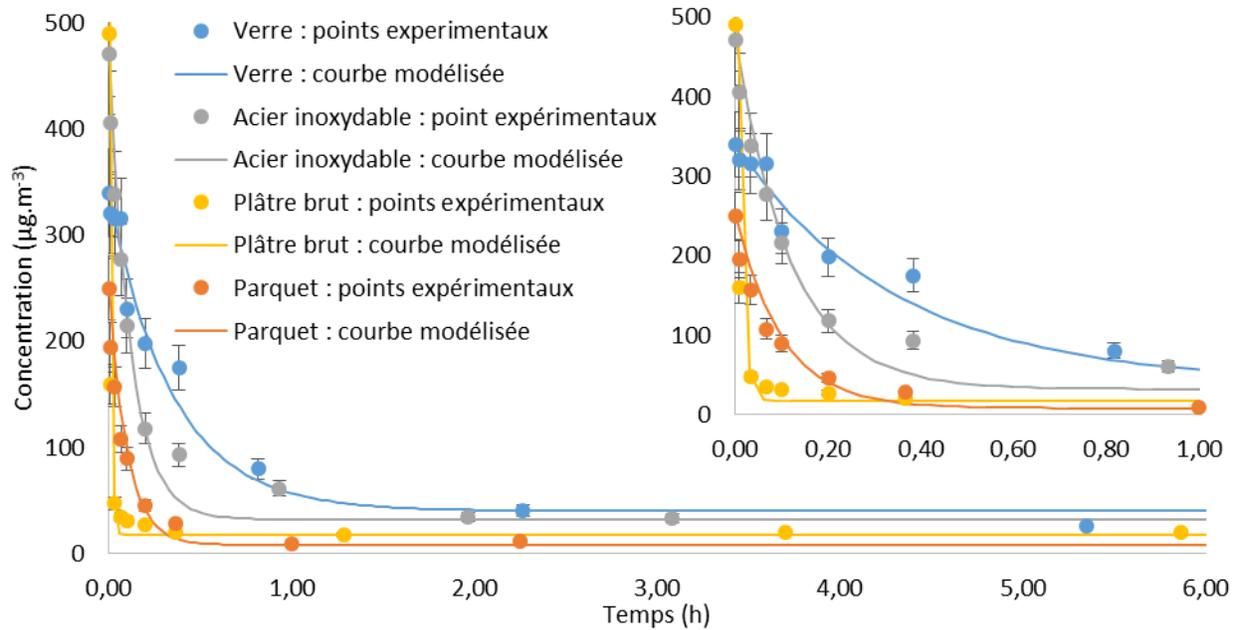


Figure 5 : Points expérimentaux et courbes modélisées pour 4 matériaux (verre, acier inoxydable, plâtre brut et parquet) lors de la phase d'adsorption

6.2.1 Essais sur l'acier inoxydable

Contrairement à un essai sur matériau, l'acier inoxydable présente l'intérêt d'avoir une surface homogène, de ne pas être émetteur de formaldéhyde, et de ne pas être connu comme étant un puits pour ce composé. Étant donné que nous avons deux surfaces différentes en contact avec l'air dans ce scénario, nous devons prendre en compte l'adsorption et la désorption de la surface de verre précédemment déterminée pour remonter aux valeurs de sorption de la surface de l'acier inoxydable.

L'étude a porté sur 4 essais. Nous avons ainsi pu établir une valeur moyenne de constante d'adsorption du verre $k_{am} = 0,121 \pm 0,039 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ ainsi qu'une valeur moyenne de constante de désorption du verre $k_{dm} = 1,043 \pm 0,547 \text{ h}^{-1}$. Nous pouvons constater que les valeurs de sorption pour l'acier inoxydable sont 3 fois supérieures aux valeurs de sorption du verre seul. Afin d'évaluer le pouvoir adsorbant des matériaux, la constante de partition (K_e) a été calculée en effectuant le rapport des constantes de sorption. Cette constante permet de comparer la part de formaldéhyde adsorbée à la surface des matériaux pour une même concentration dans l'air. Pour le verre et l'acier inoxydable nous avons : $K_c = 0,102 \text{ m}$ et $K_m = 0,132 \text{ m}$. Bien que les valeurs obtenues pour ces deux matériaux soient proches, nous pouvons conclure que l'acier inoxydable est une surface plus adsorbante que le verre (+ 30 %) dans le cas du formaldéhyde. Ce résultat conforte l'utilisation d'une cellule d'émission en verre telle que la DOSEC® afin de limiter au maximum l'impact du montage expérimental lors d'essai sur les matériaux.

6.2.2 Essais sur les autres matériaux

Le Tableau 2 permet de constater que l'adsorption pour un même matériau peut fortement varier dans le cas des plaques de plâtre peintes. Ces matériaux ont été préparés par un même opérateur avec une méthodologie identique. Cependant cette finition manuelle peut induire une répartition hétérogène de la peinture à la surface des plaques de plâtre des différentes éprouvettes d'essais. Cette interprétation est confortée par la bonne reproductibilité obtenue dans l'estimation des constantes d'adsorption dans le cas des autres matériaux brut, et donc sans modification de surface (PVC, parquet, et plâtre brut). Nous aurions dû avoir un résultat similaire dans le cas du carrelage. Cependant la préparation de ce matériau a nécessité une découpe générant une forte émission de particules. Malgré le nettoyage de sa surface, la différence constatée dans le cas du second essai pourrait être due à la présence de particules augmentant la surface spécifique adsorbante.

La variabilité des constantes de désorption peut quant à elle être liée à la méthode de calcul. En effet, comme montré dans l'équation (49), la constante de désorption est calculée à partir du k_a obtenu. Cette estimation indirecte peut augmenter les sources d'erreur, en particulier si la valeur de k_a est déjà variable.

Les données présentées dans le Tableau 2 permettent de constater que la plaque de plâtre est le matériau avec les valeurs d'adsorption et de désorption les plus élevées. Cela traduit de la capacité de ce matériau à jouer un rôle d'échangeur de formaldéhyde [1]. Ce matériau étant poreux, nous pouvons supposer qu'il a une surface spécifique plus grande disponible à l'adsorption du formaldéhyde. Les constantes d'équilibre Ke sont définies par le rapport de k_a avec k_d , et c'est aussi le rapport de la concentration du composé à la surface du matériau C_{sm} sur la concentration dans la phase gazeuse à l'état d'équilibre ($Ke = \frac{C_{sm}}{C_{ieq}}$). Cette donnée traduit la capacité d'adsorption du matériau. Plus cette valeur est élevée et plus le matériau jouera le rôle d'un puits de formaldéhyde. Nous pouvons ainsi constater que parmi cette sélection de matériaux, c'est le parquet qui est le matériau présentant l'effet de puits le plus important ($Ke = 0,949$ m).

6.3 Comparaison des valeurs de constantes d'adsorption

Comme détaillé dans le paragraphe 2.4.4, la constante d'adsorption peut-être déterminée en prenant en compte la concentration d'équilibre obtenue lors de l'étape d'émission. Les deux voies de calcul ont été appliquées et comparées dans le Tableau 3:

Tableau 3 : Tableau comparatif des valeurs de k_a obtenues selon les deux voies de calculs ainsi que le C_{ieq0} et l'écart entre ces deux valeurs pour chacun des matériaux testés

Matériau	k_a m.h ⁻¹	$k_a 2$ m.h ⁻¹	C_{ieq0} µg.m ⁻³	Ecart %
Verre	0,04	0,04	0	0,0 %
Acier inoxydable	0,12	0,13	9	3,2 %
Plâtre brut	1,89	1,96	15	3,8 %
Plâtre peint (C)	0,09	0,16	118	84,0 %
Plâtre peint (N)	0,16	0,07	45	54,9 %
Plâtre peint (D)	0,13	0,19	70	48,4 %
PVC	0,15	0,15	6	3,1 %
Parquet	0,22	0,23	6	3,4 %
Carrelage	0,06	0,06	3	1,3 %

Nous pouvons constater que les valeurs d'adsorption calculées selon les deux voies possibles sont équivalentes pour la majorité des matériaux testés. En effet, l'écart constaté est d'environ 3 %. Cependant, cet écart est compris entre 48 et 84 % dans le cas des 3 plaques de plâtre peintes. Or, il avait déjà été noté que la reproductibilité des essais était moins bonne dans le cas de ces trois matériaux. Ce même constat a pu être fait lors du calcul de k_{om} en considérant la concentration à l'équilibre lors de la phase d'émission. Dans le cas des peintures, les résultats des deux voies de calculs se chevauchent ce qui ne permet pas d'évaluer leur écart en se basant uniquement sur leurs moyennes :

- peinture classique : $0,01 < k_a < 0,16$ m.h⁻¹ et $0,04 < k_a2 < 0,24$ m.h⁻¹,
- peinture naturelle : $0,03 < k_a < 0,07$ m.h⁻¹ et $0,05 < k_a2 < 0,09$ m.h⁻¹,
- peinture décontaminante : $0,09 < k_a < 0,16$ m.h⁻¹ et $0,15 < k_a2 < 0,20$ m.h⁻¹.

La valeur de la constante d'adsorption est importante puisque le calcul de la constante de désorption y est directement lié. Il est donc nécessaire de la valider au mieux. Ces deux voies de calculs peuvent donc être envisagées afin de pouvoir au mieux valider la valeur de k_a et ainsi détecter les possibles erreurs dans l'évaluation des constantes de sorption. Les écarts constatés pour les 3 peintures pourraient signifier la nécessité d'essais supplémentaires pour pouvoir obtenir des valeurs de constante d'adsorption plus reproductibles.

6.4 Comparaison à la littérature

Peu de données pouvant être directement comparées aux données obtenues dans ce travail sont disponibles dans la littérature. Nous pouvons citer les travaux de Thevenet et al. 2018 [7] qui ont utilisé une cellule FLEC® en ligne avec un SIFT-MS. Bien que les conditions expérimentales soient comparables (température, humidité, concentration en formaldéhyde inférieure à 1 000 µg.m⁻³), une différence majeure de protocole est liée à l'étude de la sorption en conditions dynamiques alors que notre étude se fait uniquement en condition statique. Des débits moyens de 500 mL.min⁻¹ sont injectés dans la cellule FLEC® (35 mL) ce qui correspond à des taux de renouvellement de l'air élevé (850 h⁻¹) qui ne sont pas représentatifs de conditions réelles. De plus, ce fort taux de renouvellement d'air implique une importante vitesse d'air à la surface du matériau qui n'est pas représentative de conditions réelles. L'étude a porté sur l'obtention du coefficient de partition K de 3 plaques de plâtre brutes avec des propriétés de physisorption

et de chimisorption pour le formaldéhyde. Les résultats obtenus sont de 40,4 m, 810 m, et 930 m respectivement. Ces résultats sont de 180 à 4 000 fois supérieurs à la constante d'équilibre que nous avons obtenu ($K_e = 0,22$ m). Ces écarts importants peuvent être causés par la différence de méthodologie de mesure (conditions dynamiques *versus* conditions statiques). De plus, plusieurs cycles d'adsorption ont été menés jusqu'à atteindre des concentrations injectées 2 à 3 fois supérieures aux nôtres.

D'autres données sont disponibles sur la sorption du formaldéhyde. Cependant, ces données ont été obtenues dans des conditions expérimentales éloignées des nôtres. Nous pouvons ainsi citer les travaux de Liu et al. 2009 [1] et Xu et al. 2012 [2]. Ces travaux ont permis d'évaluer un ratio entre la concentration de formaldéhyde dans le matériau et la concentration en phase gazeuse. A partir de cette donnée, nous pouvons en déduire la constante d'équilibre en prenant en compte l'épaisseur du matériau testé. Ainsi, les constantes d'équilibre de plaques de plâtres peintes pour le formaldéhyde sont de 5,2 m et 14,7 m respectivement. Tout comme précédemment, ces résultats sont de 16 à 92 fois supérieurs aux résultats obtenus à l'aide de la cellule en conditions statiques. Il est envisageable que ce fort écart soit dû à une différence dans les méthodes d'estimation et les hypothèses posées. En effet, les différences majeures de la méthodologie appliquée sont une étude en condition dynamique (présence d'un flux d'air), la forte concentration en formaldéhyde présente en phase gaz ($> 3\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et une étude considérant l'application de la constante de partage à toute l'épaisseur du matériau étudié (diffusion et partition dans l'ensemble du matériau). Or, dans notre étude, nous supposons que l'évolution de la concentration est uniquement due à des échanges en surface.

Les travaux menés en laboratoire ne pouvant être facilement comparés à nos résultats, nous avons porté la comparaison sur des résultats d'adsorption du formaldéhyde dans des conditions réelles (chambre). Nous pouvons alors nous appuyer sur les travaux de Traynor et al. 1982 [8] et Plaisance et al. 2013 [4]. Ces études ont consisté à injecter ponctuellement du formaldéhyde (environ $150\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) dans une pièce et à étudier sa décroissance. Deux processus sont à considérer pour décrire cette décroissance : le renouvellement de l'air et l'adsorption sur les surfaces présentes dans la pièce (matériaux de construction et meubles). Le taux de renouvellement d'air peut-être obtenu en parallèle à l'aide de la méthode des « gaz traceurs » [9], [10]. A partir de ces données, il est possible d'évaluer la décroissance du formaldéhyde provoquée par les surfaces de la pièce (hors renouvellement d'air). En multipliant cette donnée par le ratio volume / surface de la pièce, nous pouvons obtenir une valeur d'adsorption globale de formaldéhyde par les surfaces. Les travaux de Traynor et al 1982 et Plaisance et al. 2013 précédemment cités permettent d'extraire des constantes d'adsorption du formaldéhyde des surfaces de la pièce de $0,20 \pm 0,12\ \text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ et $0,09 \pm 0,02\ \text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivement. Ces données sont proches de celles obtenues dans notre étude qui sont comprises entre $0,08\ \text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ et $0,19\ \text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (hors plaque de plâtre qui n'est jamais appliquée brute dans un intérieur).

Nous pouvons donc avancer que la méthodologie DOSEC® modifiée-SPME appliquée à la mesure des processus de sorption à la surface de matériaux permet d'obtenir des valeurs comparables aux résultats en conditions réelles dans le cas du formaldéhyde ce qui n'est pas le cas des résultats obtenus avec des méthodes dynamiques comme vu précédemment.

7 APPLICATION DES RESULTATS DE SORPTION : SCENARIO SIMPLE

7.1 Présentation du scénario

Les résultats de sorption obtenus pour les 6 assemblages et pour le verre vont être utilisés dans le cadre d'un scénario simple afin d'évaluer leur impact sur l'évolution de la qualité de l'air intérieur. Ce scénario aura pour base les 3 modules de la plateforme QAI&Co dans lesquels seront mis en place les assemblages testés en laboratoire (cf. chapitre 4). Chacune des pièces a une dimension de 3 x 4 x 2,5 m (30 m³). Les surfaces constitutives des modules sont :

- Module classique : PVC (12 m²) + plâtre peint (C) (42 m²) + verre (4 m²)
- Module naturel : parquet (12 m²) + plâtre peint (N) (42 m²) + verre (4 m²)
- Module peu émissif/décontaminant : carrelage (12 m²) + plâtre peint (D) (42 m²) + verre (4 m²)

La surface du plafond ainsi que celle du mur sont constituées de matériaux identiques (plaques de plâtre peintes). La vitre ainsi que la porte sont constituées de verre.

Le scénario consistera à évaluer la répartition du formaldéhyde à l'équilibre (C_{ieq}) selon les différentes surfaces et dans l'air suite à l'introduction d'une source ponctuelle (C_{i0}) dans le cas de modules non ventilés (taux de renouvellement d'air = 0 h⁻¹). Le volume de la pièce est considéré comme parfaitement mélangé.

Dans ces conditions environnementales, nous pouvons écrire le bilan de matière suivant :

$$VdC_i + A_v dC_{sv} + A_{mp} dC_{smp} + A_s dC_{ss} = 0 \quad (50)$$

Avec V le volume de la pièce (m³), C_i la concentration dans l'air en formaldéhyde (μg.m⁻³), A_v la surface de verre (m²), C_{sv} la concentration de surface en formaldéhyde sur le verre (μg.m⁻²), A_{mp} la surface des murs et du plafond (m²), C_{smp} la concentration de surface en formaldéhyde sur les murs et le plafond (μg.m⁻²), A_s la surface du sol (m²), C_{ss} la concentration de surface en formaldéhyde sur le sol (μg.m⁻²).

A l'équilibre, $C_s = Ke * C_{ieq} = \frac{k_a}{k_d} * C_{ieq}$ avec Ke la constante d'équilibre (m) et C_{ieq} la concentration en formaldéhyde dans l'air de la pièce à l'équilibre (μg.m⁻³). Après remplacement des termes de concentrations de surfaces et après intégration, l'équation (50) devient :

$$VC_{ieq} = VC_{i0} - \sum_{m=1}^3 A_m (Ke_m C_{ieq} - C_{sm0}) \quad (51)$$

$$C_{ieq} = \frac{C_{i0} + \sum_{m=1}^3 \frac{A_m C_{sm0}}{V}}{1 + \sum_{m=1}^3 \frac{A_m Ke_m}{V}} \quad (52)$$

Les constantes d'équilibre Ke_m ont été déterminées lors des expériences de sorption (cf. Tableau 2). Les concentrations de surfaces initiales C_{sm0} sont calculées à l'aide des constantes d'équilibre et des concentrations dans la phase gazeuse obtenues à l'équilibre lors de l'étape d'émission des matériaux C_{ieq0} (cf. Tableau 3). Les surfaces de chaque matériau ainsi que le volume de la pièce sont connus. La concentration ponctuelle C_{i0} est prise arbitrairement à 100 μg.m⁻³. Nous pouvons alors calculer la quantité

de formaldéhyde restant en phase gazeuse ainsi que celle adsorbée sur les surfaces des matériaux lorsque l'équilibre est atteint:

$$Q_{air} = C_{ieq} * V \quad (53)$$

$$Q_{m\ total} = (C_{i0} * V) - Q_{air} \quad (54)$$

Avec Q_{air} la quantité de formaldéhyde dans l'air à l'équilibre (μg) et $Q_{m\ total}$ la quantité de formaldéhyde adsorbée sur les surfaces intérieures (μg). La quantité adsorbée sur une surface spécifique peut se calculer comme suit :

$$Q_m = A_m(Ke_m * C_{ieq} - C_{sm0}) \quad (55)$$

7.2 Résultats et interprétation

Les résultats obtenus selon un scénario simple pour une source ponctuelle $C_{i0} = 100 \mu\text{g.m}^{-3}$, sans ventilation, et pour 3 configurations de matériaux sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4 : Répartition du formaldéhyde lors d'une émission ponctuelle ($100 \mu\text{g.m}^{-3}$) dans les trois pièces modèles

	C_{ieq} $\mu\text{g.m}^{-3}$	Q_{air} μg	$Q_{m\ total}$ μg	Q_m μg
Plâtre peint (c)	-	-	-	-36
PVC	-	-	-	264
Verre	-	-	-	37
Module « classique »	91,2	2735	265	-
Plâtre peint (N)	-	-	-	26
Parquet	-	-	-	761
Verre	-	-	-	30
Module « naturel »	72,8	2184	816	-
Plâtre peint (D)	-	-	-	15
Carrelage	-	-	-	182
Verre	-	-	-	38
Module « peu émissif »	92,2	2766	234	-

Le Tableau 4 permet d'évaluer la répartition du formaldéhyde lors d'une émission ponctuelle de $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans une pièce sans ventilation. Nous pouvons constater que dans les scénarios de matériaux « classique » et « peu émissif », la concentration en formaldéhyde dans l'air à l'équilibre reste élevée ($> 90 \mu\text{g.m}^{-3}$). Moins de 10 % de la quantité totale en formaldéhyde s'est vu adsorbée à la surface des matériaux. Ce taux d'adsorption est multiplié par 3 dans le cas du scénario « naturel ». La tendance qui se dégage de cette modélisation simple est une adsorption des sols bien supérieure aux murs ($> 75\%$ de la masse totale adsorbée) alors que leurs surfaces sont 3,5 fois plus faibles. Le cas du scénario « classique » est spécifique puisque le plâtre peint de ce scénario est le seul à avoir un rôle d'émetteur (perte de $36 \mu\text{g}$ de formaldéhyde).

Cette modélisation permet de constater que sans ventilation les matériaux mis en place dans les modules peuvent adsorber entre 8% et 27 % de la masse de formaldéhyde générée par une source ponctuelle de $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Il apparaît donc que les processus d'adsorption et de désorption des matériaux peuvent être amenés à jouer un rôle important dans l'abaissement des niveaux de concentration en formaldéhyde d'une pièce.

CONCLUSION

L'impact des matériaux de construction sur la qualité de l'air intérieur est majoritairement étudié par le biais de leurs émissions en polluants. Cependant, ces émissions ne sont pas les seuls processus physiques liés aux matériaux. Nous pouvons en effet citer les processus d'adsorption et de désorption à la surface de ces matériaux. Ce chapitre a permis de présenter une nouvelle méthodologie basée sur le couplage DOSEC® modifiée-SPME permettant l'évaluation des constantes de sorption à la surface des matériaux. Cette méthodologie a la particularité de permettre l'étude de ces processus dans des conditions proches des conditions réelles rencontrées en air intérieur (conditions statiques, concentrations proches des niveaux intérieurs) tout en prenant en compte l'impact des surfaces du montage.

Outre l'ensemble du développement théorique, le montage ainsi que la méthodologie d'étude ont été exposés. A l'aide du couplage, les mesures de constantes de sorption ont pu être obtenues pour le formaldéhyde sur 7 matériaux de construction différents et 2 autres surfaces souvent présentes dans les études des environnements intérieurs : l'acier inoxydable et le verre. Il a ainsi pu être montré que l'acier inoxydable a tendance à être plus adsorbant que le verre ce qui valide l'intérêt du verre comme surface de cellule dans la mesure des constantes de sorption. De plus, nous avons pu constater que l'application d'une peinture sur une plaque de plâtre modifiait fortement son comportement vis-à-vis des processus de sorption (baisse de la constante d'adsorption). Cette première étude a aussi permis de mettre en évidence une limitation de la méthodologie liée à une mauvaise reproductibilité pour les 3 plaques de plâtre peintes. Cette mauvaise reproductibilité a pu être provoquée par la difficulté d'obtenir des échantillons identiques (épaisseur de couche de peinture). Il est donc nécessaire de multiplier les essais sur ce type de matériaux afin d'avoir des constantes d'adsorption et de désorption moyennes représentatives.

Malgré quelques données présentes dans la littérature, les mesures de sorption du formaldéhyde sur les matériaux de construction restent peu étudiées et accessibles en raison d'un manque de moyen de mesure en temps réel pour ce composé. Les comparaisons avec la littérature ont montré de grands écarts avec les valeurs obtenues. Ces écarts peuvent être liés à des différences importantes de méthodologies (concentration injectée, conditions statiques *versus* dynamiques). Cependant, des comparaisons avec des données d'adsorption en conditions réelles du formaldéhyde dans une pièce ont permis d'obtenir de bonnes concordances de résultats. La méthodologie ici développée permettrait donc d'obtenir des résultats proches de valeurs d'adsorption rencontrées dans des environnements réels.

Enfin, à partir des données obtenues, un scénario simple a été appliqué pour étudier l'impact de ces processus de sorption sur la qualité de l'air intérieur. Dans des conditions statiques, nous avons ainsi pu démontrer que les processus de sorption pouvaient abaisser de 8 à 27 % les concentrations intérieures en formaldéhyde. Ces processus sont donc à considérer dans la modélisation de la qualité de l'air intérieur.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] X. Liu, M. Mason, Z. Guo, K. Krebs, and N. Roache, "Gypsum wallboard as a sink for formaldehyde," *9th Int. Conf. Exhib. - Heal. Build. 2009, HB 2009*, pp. 1–5, 2009.
- [2] J. Xu, J. S. S. Zhang, X. Y. Liu, and Z. Gao, "Determination of partition and diffusion coefficients of formaldehyde in selected building materials and impact of relative humidity," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 62, no. 6, pp. 671–679, 2012.
- [3] J. Xu and J. S. Zhang, "An experimental study of relative humidity effect on VOCs' effective diffusion coefficient and partition coefficient in a porous medium," *Build. Environ.*, vol. 46, no. 9, pp. 1785–1796, 2011.
- [4] H. Plaisance, A. Blondel, V. Desauziers, and P. Mocho, "Field investigation on the removal of formaldehyde in indoor air," *Build. Environ.*, vol. 70, pp. 277–283, 2013.
- [5] G. Poulhet, S. Dusanter, S. Crunaire, N. Locoge, V. Gaudion, C. Merlen, P. Kaluzny, and P. Coddeville, "Investigation of formaldehyde sources in French schools using a passive flux sampler," *Build. Environ.*, vol. 71, pp. 111–120, 2014.
- [6] M. Rizk, M. Verrielle, S. Dusanter, C. Schoemaeker, S. Le Calve, and N. Locoge, "Fast sorption measurements of volatile organic compounds on building materials: Part 1 - Methodology developed for field applications," *Build. Environ.*, vol. 6, pp. 953–958, 2016.
- [7] F. Thevenet, O. Debono, M. Rizk, F. Caron, M. Verrielle, and N. Locoge, "VOC uptakes on gypsum boards: sorption performances and impact on indoor air quality," *Build. Environ.*, vol. 137, pp. 138–146, 2018.
- [8] G. W. Traynor, D. W. Anthon, and C. D. Hollowell, "Technique for determining pollutant emissions from a gas-fired range," *Atmos. Environ.*, vol. 16, no. 12, pp. 2979–2987, 1982.
- [9] R. N. Dietz and E. A. Cote, "Air infiltration measurements in a home using a convenient perfluorocarbon tracer technique," *Environ. Int.*, vol. 8, no. 1–6, pp. 419–433, 1982.
- [10] A. Blondel and H. Plaisance, "Screening of formaldehyde indoor sources and quantification of their emission using a passive sampler," *Build. Environ.*, vol. 46, no. 6, pp. 1284–1291, 2011.

CHAPITRE 4 : IMPACT DU CHANGEMENT D'ECHELLE – LA PLATEFORME QAI&CO

SOMMAIRE

1	<u>OBJECTIF ET DEMARCHE</u>	124
2	<u>PRESENTATION DE LA PLATEFORME QUALITE DE L’AIR INTERIEUR ET CONFORT QAI&CO</u>	125
2.1	Conception, installation et vérification	125
2.1.1	<i>Dimensionnement</i>	125
2.1.2	<i>Constitution de l’enveloppe des modules</i>	126
2.1.3	<i>Performance d’étanchéité</i>	126
2.2	Description des systèmes	127
2.2.1	<i>Régulation de la température et de l’humidité relative</i>	128
2.2.2	<i>Renouvellement d’air</i>	128
2.2.3	<i>Système de suivi des conditions environnementales intérieures</i>	128
2.3	Paramètres expérimentaux	129
2.3.1	<i>Taux de renouvellement (TRA)</i>	129
2.3.2	<i>Température et humidité relative</i>	130
3	<u>MISE EN ŒUVRE ET SUIVI DE LA QUALITE DE L’AIR INTERIEUR</u>	132
3.1	Sélection et mise en œuvre des matériaux	132
3.2	Évaluation des émissions des matériaux mis en œuvre	133
3.3	Évaluation de la qualité de l’air intérieur	134
3.3.1	<i>Prélèvements et analyses des COV (hors aldéhydes)</i>	134
3.3.2	<i>Prélèvements et analyses des aldéhydes de faible poids moléculaire</i>	134
3.3.3	<i>Étalonnages et performances analytiques</i>	135
4	<u>MESURES PRELIMINAIRES</u>	137
4.1	Quantification du fond de pollution	137
4.2	Reproductibilité des mesures d’émission des matériaux (DOSEC®-SPME)	139
4.3	Reproductibilité des mesures de qualité de l’air intérieur (Carbograph4 + BPE-DNPH)	141
5	<u>EMISSIONS DES MATERIAUX EN CONDITIONS REELLES</u>	143
5.1	Evolution des émissions	143
5.2	Impact du changement d’échelle	152
6	<u>EVOLUTION DE LA QUALITE DE L’AIR INTERIEUR DANS LES MODULES</u>	155
	<u>CONCLUSION</u>	157
	<u>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	159

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Photos présentant les 3 modules de la plateforme QAI&Co	126
Figure 2 : Système blowing door permettant de générer une surpression dans les modules	127
Figure 3 : Courbe obtenue pour le calcul du taux de renouvellement d'air dans le module « naturel »	129
Figure 4 : Évolutions de la température et de l'humidité relative dans le module « peu émissif »	130
Figure 5 : Température mesurée par les sondes des 4 murs, du sol et du plafond du module « peu émissif » le 14/02/2018	131
Figure 6 : Pose de l'isolation et des plaques de plâtre dans les modules a) « classique », b) « naturel » et c) « peu émissif »	133
Figure 7 : Modules après la mise en œuvre des matériaux a) « classique », b) « naturel » et c) « peu émissif »	133
Figure 8 : Droites d'étalonnage du toluène analysé par TD/GC/MS/FID (détection en FID et en MS (m/z 91)).....	136
Figure 9 : Droites d'étalonnage des 4 dérivés aldéhydes-2,4-DNPH en HPLC/UV.....	136
Figure 10 : a) Etude sur une partie du mur et b) étude sur toute la surface du mur du module « naturel ».....	139
Figure 11 : Evolution des concentrations de surface en aldéhydes du module « classique ».....	145
Figure 12 : Evolution des concentrations de surface en aldéhydes du module « naturel ».....	145
Figure 13 : Evolution des concentrations de surface en ald2hydes du module « peu émissif »	146
Figure 14 : Evolution des concentrations de surface en aldéhydes des vitres des 3 modules	146
Figure 15 : Evolution des concentrations de surface en TEX + styrène du module « classique »	147
Figure 16 : Evolution des concentrations de surface en TEX + styrène du module « naturel »	147
Figure 17 : Evolution des concentrations de surface en TEX + styrène du module « peu émissif ».....	148
Figure 18 : Evolution des concentrations de surface en TEX + styrène des vitres des 3 modules.....	148
Figure 19 : Evolution des concentrations de surface en terpènes et autres COV du module « classique ».....	150
Figure 20 : Evolution des concentrations de surface en terpènes et autres COV du module « naturel ».....	150
Figure 21 : Evolution des concentrations de surface en terpènes et autres COV du module « peu émissif »	151
Figure 22 : Evolution des concentrations de surface en terpènes et autres COV des vitres des 3 modules	151
Figure 23 : Évolution des concentrations en aldéhydes, COV et ozone dans l'air du module « classique »	155
Figure 24 : Évolution des concentrations en aldéhydes, COV, et ozone dans l'air du module « peu émissif ».....	156
Figure 25 : Évolution des concentrations en aldéhydes, COV, et ozone dans l'air du module « naturel »	156

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Dimensions de la pièce de chaque module.....</i>	<i>125</i>
<i>Tableau 2 : Résultats des essais d'infiltrométrie pour les 3 modules de la plateforme QAI&Co</i>	<i>127</i>
<i>Tableau 3 : Résumé des résultats de mesure du taux de renouvellement d'air mesurés dans les 3 modules (h^{-1})</i>	<i>130</i>
<i>Tableau 4 : Température moyenne relevée par les sondes dans le module « peu émissif »</i>	<i>132</i>
<i>Tableau 5 : Répétabilité et limite de détection (LD) des composés cibles analysés par TD/GC/MS/FID et HPLC/UV</i>	<i>137</i>
<i>Tableau 6 : Concentrations des COV cibles dans le module « peu émissif » 3 mois avant et 7 jours avant la mise en œuvre des matériaux ($\mu g.m^{-3}$).....</i>	<i>138</i>
<i>Tableau 7 : Concentration de surface de COV et aldéhydes cibles émis par des produits utilisés lors de la construction de l'enveloppe des modules ($\mu g.m^{-3}$).....</i>	<i>138</i>
<i>Tableau 8 : Moyenne et coefficient de variation (CV) des émissions mesurées sur une partie du mur et sur tout le mur pour les COV cibles (n : nombre de DOSEC® déposées) ($\mu g.m^{-3}$).....</i>	<i>140</i>
<i>Tableau 9 : Pourcentage des écarts compris entre ± 20 % de la moyenne expérimentale pour chacun des composés et chacune des combinaisons.....</i>	<i>141</i>
<i>Tableau 10 : Évaluation de l'homogénéité des concentrations en COV et aldéhydes cibles dans le module (n=5) et évaluation de l'impact du système de prélèvement depuis l'extérieur dans le module « naturel ».....</i>	<i>142</i>
<i>Tableau 11 : Comparaison des résultats de la somme des émissions des matériaux seuls (Σ), des émissions des assemblages en laboratoire (Assemblage) et mis en œuvre dans les 3 modules QAI&Co (In-situ) selon la méthodologie DOSEC®-SPME à 3 jours ($\mu g.m^{-3}$).....</i>	<i>154</i>

1 OBJECTIF ET DEMARCHE

Le principal objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est de déterminer le comportement des matériaux de construction en conditions réelles et notamment d'évaluer l'impact du changement d'échelle sur les émissions de polluants d'assemblages de matériaux.

Ce travail fait suite aux travaux présentés dans le chapitre 2. Pour rappel, lors de ces travaux, des matériaux ont été sélectionnés pour la fabrication d'assemblages afin d'évaluer l'impact de l'assemblage sur les émissions des matériaux selon deux méthodologies de mesures (essai en chambre d'émission et DOSEC®-SPME, cf. chapitre 2). Les matériaux utilisés pour la fabrication de six assemblages ont été sélectionnés afin d'obtenir trois types d'assemblages différents :

- des assemblages contenant des matériaux largement utilisés dans la construction dits « classiques »,
- des assemblages contenant des matériaux naturels ou biosourcés dits « naturels »,
- des assemblages contenant des matériaux dits « peu émissifs » ou « décontaminants ».

Suite à cette étude, nous avons souhaité mettre en œuvre les six assemblages précédemment étudiés (cf. Chap. 2) dans des pièces modèles à l'échelle 1 afin de se rapprocher au maximum des conditions réelles d'utilisation. En effet, la mise en œuvre de ces assemblages dans une pièce modèle permet d'évaluer l'impact de la mise en œuvre en elle-même et du changement d'échelle sur les émissions des matériaux. De plus, elle permet d'étudier les échanges de polluants entre les différents matériaux de la pièce *via* l'air ambiant par les processus d'adsorption/désorption.

Afin de réaliser cette étude en conditions réelles, de nouveaux outils et de nouvelles méthodologies de mesure ont dû être développés. Notamment, la plateforme QAI&CO a été réalisée à Nobatek/INEF4. Cette plateforme est constituée de trois modules identiques, indépendants, et modulables. Ils permettent d'atteindre des conditions expérimentales proches des conditions réelles d'utilisation tout en contrôlant les paramètres environnementaux (température, humidité relative,...) comme en laboratoire. De plus, il est possible de suivre dans la plateforme l'évolution de la qualité de l'air intérieur à l'aide de prélèvements actifs selon les normes ISO 16000 ainsi que l'évolution des émissions des différentes surfaces de matériaux à l'aide de la méthodologie DOSEC®-SPME, comme nous l'avons déjà fait en laboratoire (cf. chap.2). Les données obtenues avec ces deux méthodes de mesures permettront :

- d'évaluer l'impact du changement d'échelle sur les émissions des assemblages de matériaux en les comparant avec celles obtenues en laboratoire (chapitre 2),
- d'évaluer les échanges de polluants entre les matériaux en suivant l'évolution des émissions des matériaux et l'évolution la qualité de l'air intérieur en fonction de ces émissions,
- d'évaluer des performances de modèles prédictifs de la qualité de l'air intérieur et des bases de données associées (ce point sera abordé dans le chapitre 5).

2 PRESENTATION DE LA PLATEFORME QUALITE DE L’AIR INTERIEUR ET CONFORT QAI&Co

2.1 Conception, installation et vérification

La conception de la plateforme QAI&CO a été conduite dans son intégralité par Nobatek/INEF4. Il a été montré dans des études précédentes [1], [2] que les expériences menées en laboratoire ne permettent pas d’obtenir des données fiables pour juger des performances d’un matériau ou d’un système vis-à-vis de la QAI. Afin d’obtenir des données fiables, il est donc nécessaire de tester ces matériaux/systèmes dans des conditions proches de la réalité. En effet, bien que les études en conditions réelles des matériaux soient peu répandues, elles restent le seul moyen efficace d’évaluer le réel impact des matériaux sur la qualité de l’air intérieur.

La plateforme QAI&CO a été conçue afin de répondre à cette nécessité et pour évaluer d’une manière générale l’impact des matériaux de construction mis en œuvre à l’intérieur des bâtiments et des systèmes de ventilation sur la qualité de l’air intérieur et le confort. Les éléments des parois intérieures sont démontables et interchangeables afin que la plateforme puisse être utilisée pour d’autres études qui peuvent également toucher à d’autres thématiques telles que le confort ou la purification de l’air intérieur.

2.1.1 Dimensionnement

La plateforme expérimentale QAI&Co mise à disposition au sein de Nobatek/INEF4 est composée de trois cellules de 30 m³ aux dimensions de la pièce de référence définie dans le cadre de l’Arrêté du 19 avril 2011 concernant les mesures d’émissions de polluants. Les dimensions de la porte et de la fenêtre correspondent également à celles décrites dans l’Arrêté du 19 avril 2011 (voir Tableau 1).

Tableau 1 : Dimensions de la pièce de chaque module

Hauteur sous plafond	2,5 m
Plafond	12 m ² (3 m x 4 m)
Sol	12 m ² (3 m x 4 m)
Porte	1,6 m ² (0,8 m x 2 m)
Fenêtre	2 m ²
Murs (moins porte et fenêtre)	31,4 m ²
Volume total	30 m ³

Afin de déterminer l’épaisseur de matériaux à prévoir pour chaque surface, nous avons cherché à déterminer les épaisseurs nécessaires d’isolant afin de respecter les réglementations thermiques en vigueur. Les matériaux pris en compte pour le calcul de l’épaisseur sont des matériaux très largement utilisés ayant des performances non optimisées (ex : laine de verre). Finalement, il a été prévu :

- une épaisseur d’isolation de 14 cm plus 2 cm de cloison pour chaque mur (soit 16 cm au total),
- une épaisseur d’isolation de 30 cm plus 2 cm de cloison pour le plafond (soit 32 cm au total),
- une épaisseur de sol de 2 cm.

Les dimensions au sol finales du module sans les matériaux ont donc été fixées à 3,34 m x 4,34 m. Les dimensions de la toiture (hauteur sous plafond, pente,...) ont également fait l'objet d'une étude puisque les systèmes de ventilation ont été pris en compte. La hauteur totale des modules (dalle + hauteur + toit) était limitée à 3,6 m de haut pour des contraintes de transport et la pente devait être au minimum de 3% pour une bonne évacuation des eaux de pluie. Au final, la hauteur maximale de la toiture (côté porte) a été fixée à 3,15 m tandis que la hauteur minimale (côté fenêtre) a été fixée à 2,9 m.

2.1.2 Constitution de l'enveloppe des modules

Les 3 modules sont constitués d'une enveloppe structurelle dans laquelle les matériaux étudiés seront mis en œuvre. Ces modules étant destinés à des travaux concernant la qualité de l'air intérieur, toutes sources de pollution autres que les matériaux mis en œuvre sont à limiter au maximum. Le matériau qui a été choisi pour la constitution de l'enveloppe est le béton puisque ce matériau inorganique est inerte vis-à-vis de la QAI. De plus, ce matériau est représentatif du marché de la construction en France.

Les modules béton ont été entièrement préfabriqués en atelier hors site selon un procédé original développé par MALIE CONSTRUCTIONS (Graulhet, France). Les modules en béton ainsi fabriqués peuvent être déplacés plusieurs fois. Une fois fabriqués, ils ont été transportés et installés sur le site d'Anglet de Nobatek/INEF4 (Figure 1).

Après installation de l'enveloppe béton, les systèmes nécessaires au bon fonctionnement des modules (ventilation, chauffage,...) ont été installés par la société ETCHART ENERGIES (Anglet, France).



Figure 1 : Photos présentant les 3 modules de la plateforme QAI&Co

2.1.3 Performance d'étanchéité

L'étanchéité des 3 modules a été mesurée avant la mise en œuvre des matériaux de construction. Un test d'infiltrométrie a été réalisé selon la norme NF 13829 [3]. Plus précisément, le test d'infiltrométrie a été effectué en utilisant le système de « Blowing door » (Model 4 Minneapolis Blower Door) (Figure 2). Ce système consiste à remplacer la porte des modules par un système étanche contenant un ventilateur. Ce ventilateur va permettre de mettre en surpression ou en dépression la pièce testée lorsque le système de

ventilation mécanique est coupé. Dans notre cas, cet essai a été pratiqué en surpression. Toutes les entrées et sorties d'air du système de ventilation ont été obstruées à l'aide de scotch. Lorsque la pression a atteint la valeur désirée, le volume d'air traversant le ventilateur a été mesuré. Pour un système supposé étanche (ce qui est notre cas), le débit d'air nécessaire pour maintenir la pression stable peut directement être assimilé au débit de fuite de l'enveloppe du module. En effectuant des essais à différentes pressions, il devient possible de tracer la courbe présentant la pression dans le module en fonction du débit de fuite du module.



Figure 2 : Système blowing door permettant de générer une surpression dans les modules

La donnée principale obtenue en effectuant ce test est le Q4Pa-surf qui est utilisé dans le cas de la réglementation thermique de 2012 (RT2012) [4]. Cette valeur est calculée en divisant la valeur du débit de fuite obtenu lorsque la surpression dans le module est de 4 Pa par la somme des surfaces de parois froides hors plancher. Ces modules sont difficilement comparables à des logements réels mais, à titre d'exemple, afin de respecter la RT2012 ou d'obtenir le label BBC Effinergie, les maisons individuelles doivent présenter des valeurs de Q4Pa-surf inférieures à $0,6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. La valeur de Q4Pa-surf doit être inférieure à $1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ dans le cas de logements collectifs. Les résultats obtenus pour les 3 modules sont présentés dans le Tableau 2. Nous pouvons constater que les valeurs sont inférieures aux valeurs préconisées par la réglementation.

Tableau 2 : Résultats des essais d'infiltrométrie pour les 3 modules de la plateforme QAI&Co

	Module « classique »	Module « naturel »	Module « peu émissif »
Avant mise en œuvre des matériaux	$0,127 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$0,121 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$0,072 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
Après mise en œuvre des matériaux	$0,118 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$0,119 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$0,118 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

2.2 Description des systèmes

La plateforme est équipée de différents systèmes permettant de réguler la température, l'humidité relative, et le renouvellement d'air. Les matériaux testés à l'intérieur de l'enveloppe pouvant être changés d'une étude à l'autre, les systèmes ont dû être installés au plafond ou à l'extérieur du module afin d'éviter toute gêne dans le remplacement des matériaux testés. Un automate relié à des sondes/capteurs permettant un suivi en temps réel des paramètres intérieurs a aussi été installé.

2.2.1 Régulation de la température et de l'humidité relative

La température et l'humidité relative sont régulées à l'aide d'un système indépendant du système de ventilation/renouvellement d'air. Il s'agit d'un système de ventilateur convecteur en boucle fermée qui permet de chauffer ou de refroidir l'air selon les besoins. Dans le cas où l'humidité relative serait supérieure à la valeur souhaitée, l'air peut être déshumidifié en utilisant le système permettant de refroidir l'air par condensation. Le système en boucle fermée (recyclage) permet de réguler la température et l'humidité relative rapidement (débit important) sans modifier la concentration des polluants par l'introduction d'air extérieur.

Un plancher chauffant électrique a également été installé au sol de chaque module en prévision de possibles études sur l'influence des systèmes de chauffage. Cependant ce système n'a pas été utilisé dans ces travaux de thèse.

2.2.2 Renouvellement d'air

Le renouvellement d'air est assuré par un système spécifique situé dans l'épaisseur du plafond. Les essais en laboratoire, sont le plus souvent réalisés en utilisant un taux de renouvellement d'air en chambre d'essai d'émission de $0,5 \text{ h}^{-1}$. En effet, ce taux de renouvellement d'air est représentatif des taux de renouvellement d'air trouvés dans les constructions existantes [5]. Chaque module fini présentant un volume de 30 m^3 , le débit d'air neuf dans les modules doit être fixé à $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, ce qui est faible. En effet, sur le marché, il n'existe pas de système de ventilation capable d'atteindre ces faibles débits sans engendrer une dégradation prématurée du moteur de pompage. Le débit minimum supporté par les systèmes de ventilation sur le marché est de $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le système installé dans les modules permet d'obtenir un débit d'extraction de $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ minimum, soit un taux de renouvellement de l'air de $1,0 \text{ h}^{-1}$ minimum. Afin d'atteindre le taux de renouvellement d'air cible de $0,5 \text{ h}^{-1}$, une dérivation a été réalisée à l'extérieur du module dans la conduite d'extraction. Elle permet de diminuer le débit d'air extrait à l'intérieur du module à $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en permettant au moteur de fonctionner à un débit de $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (les $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ restants étant extrait *via* la dérivation). Un boîtier de contrôle permet de régler le débit d'air extrait dans le module entre $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et $90 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

2.2.3 Système de suivi des conditions environnementales intérieures

Les paramètres environnementaux sont suivis dans chaque module à l'aide d'un système indépendant. Chaque module dispose d'une sonde de température, d'une sonde d'hygrométrie, et d'une sonde de CO_2 en son centre. Des sondes de température ont également été placées sur chacune des surfaces de la pièce (6 surfaces). Ces sondes sont reliées à un automate qui permet de réguler les paramètres environnementaux de la pièce. L'ensemble des données est compilé et consultable en temps réel *via* un système de type serveur web. Il est possible de commander l'automate et notamment de modifier les consignes de température, d'hygrométrie, et de taux de renouvellement d'air de chaque module sans y pénétrer.

2.3 Paramètres expérimentaux

2.3.1 Taux de renouvellement (TRA)

Le débit d'extraction dans les 3 modules a été réglé lors de la mise en place des équipements à $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ afin d'atteindre un taux de renouvellement d'air (TRA) de $0,5 \text{ h}^{-1}$.

Le TRA a été de nouveau contrôlé après la mise en œuvre des matériaux et les différentes campagnes de mesure de la qualité de l'air intérieur. Le TRA est évalué à l'aide de la méthode de « gaz traceur » [6], [7]. Le gaz traceur utilisé est le CO_2 qui est un gaz inerte et non toxique. De plus, la sensibilité des capteurs existants permet un suivi efficace en temps réel de sa concentration. Pour effectuer la mesure, une quantité de CO_2 est injectée au centre de la pièce à l'aide d'une bouteille de CO_2 comprimé (Air Liquide). Durant cette injection, un ventilateur est utilisé afin d'homogénéiser la concentration de gaz dans la pièce. Lorsque la concentration en CO_2 atteint une valeur supérieure à $4\,000 \text{ ppm}$, la bouteille de gaz est fermée et le ventilateur arrêté. La décroissance de la concentration en CO_2 induite par l'apport d'air neuf dans la pièce (renouvellement de l'air) est mesurée à l'aide d'un capteur Kimo AQ 200 au centre de la pièce. Afin de valider les valeurs obtenues, les mesures ont été répétées sur différents jours dans différentes conditions climatiques extérieures.

Pendant la durée de la mesure et une fois la bouteille de gaz fermée, le TRA est considéré comme étant constant. D'autre part, il est considéré qu'aucune source de CO_2 n'est présente dans la pièce hormis l'air extérieur et que la concentration en CO_2 est uniforme. Le TRA peut alors s'écrire [8]:

$$\lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0 - C_{ext}}{C_t - C_{ext}} \quad (1)$$

Avec λ le taux de renouvellement d'air (h^{-1}), t le temps (h), C_0 la concentration initiale en (ppm), C_{ext} la concentration extérieure en (ppm), et C_t la concentration dans la pièce en (ppm). En traçant la courbe $\ln((C_0 - C_{ext})/(C_t - C_{ext}))$ en fonction du temps (Figure 3), nous obtenons une droite dont la pente est égale au TRA de la pièce.

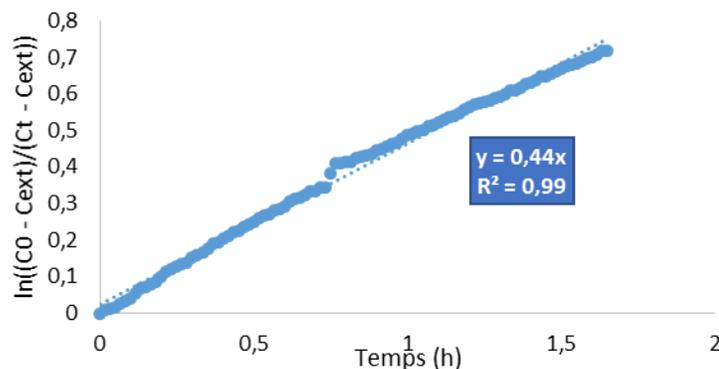


Figure 3 : Courbe obtenue pour le calcul du taux de renouvellement d'air dans le module « naturel »

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3. Nous pouvons constater que le TRA de chaque module est stable (mesures sur 3 semaines). Cependant, ces TRA sont différents entre les modules et ne

correspondent pas aux TRA appliqués avant mise en œuvre des matériaux. Au vu de sa stabilité sur 3 semaines, nous pouvons supposer que le TRA n'a pas varié au cours du temps mais qu'il a été modifié lors de la mise en œuvre des matériaux dans les modules (dérèglement de l'installation). Au vu de ces résultats, il apparaît que pour les prochaines études menées sur la plateforme, il sera nécessaire d'effectuer des évaluations du TRA régulièrement afin de rapidement procéder à une correction en cas de problème. Les TRA qui seront considérés dans la suite de ces travaux de thèse correspondent aux valeurs moyennes des différentes mesures effectuées dans chacun des modules. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Résumé des résultats de mesure du taux de renouvellement d'air mesurés dans les 3 modules (h^{-1})

Module « classique »	Module « naturel »	Module « peu émissif »
0,70	0,43	0,24
0,57	0,44	0,26
0,62	0,37	0,21
0,65	0,36	0,25
0,74	0,38	0,23
Moyenne : 0,66	Moyenne : 0,40	Moyenne : 0,24

2.3.2 Température et humidité relative

La température et l'humidité relative des modules ont été suivies sur la période de prélèvements. A titre d'exemple, les évolutions de la température et de l'humidité relative dans le module « peu émissif » sont présentées en Figure 4. Ces évolutions étaient identiques dans les 3 modules.

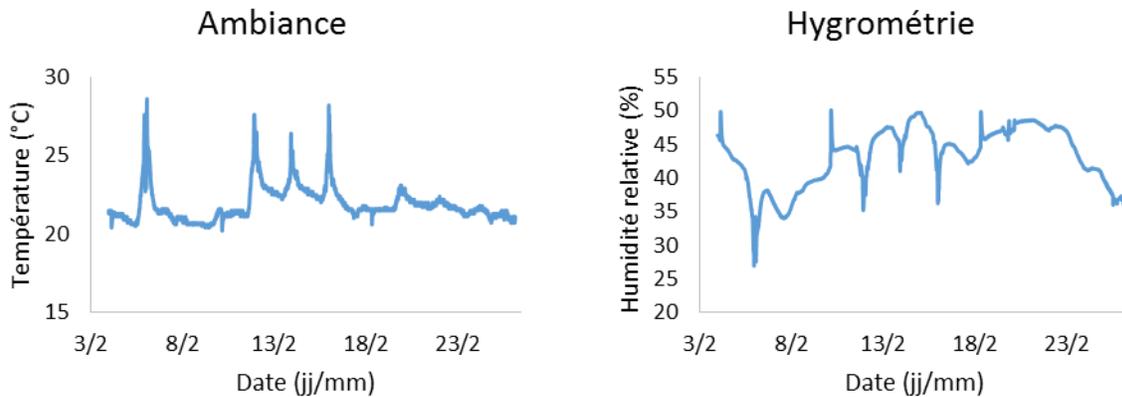


Figure 4 : Évolutions de la température et de l'humidité relative dans le module « peu émissif »

Nous pouvons constater que pendant la période hivernale, la température et l'humidité relative dans les modules sont maintenues à des niveaux stables. Des pics de température qui entraînent des baisses de l'humidité relative ont été observés lors des 15 premiers jours. Durant cette période, les volets des fenêtres des 3 modules étaient ouverts. Les rayons solaires pénétraient directement dans le module sur une partie du sol. Les pics ainsi détectés le sont aussi par le capteur du sol sur des périodes qui correspondent aux horaires d'ensoleillement possibles (entre 9 et 17 h). Les durées des périodes pendant

lesquelles la température était supérieure à 25 °C (température maximale préconisée pour les essais en chambre d'émission, norme NF EN ISO 16000-9) n'ont pas excédées 3h.

En dehors de ces périodes de pic, nous pouvons constater que le système est efficace dans la régulation de la température avec des écarts maximums de 1,5 °C. Les températures moyennes pour chacune des sondes sont présentées dans le Tableau 4. Les températures mesurées par les 6 sondes le 14/02 sont présentées en Figure 5. De manière générale, nous pouvons constater que les valeurs relevées sur les différentes sondes sont proches des valeurs de consignes appliquées (23 °C et 50 % d'humidité relative maximum) ce qui permet de valider l'efficacité du système de régulation.

D'autre part, nous pouvons constater que la température « ambiance » est proche de la température « sol » et est généralement différente de la température positionnées à hauteur d'Homme des sondes mur Nord et mur Ouest. De plus, la température du plafond est supérieure. Ces données montrent qu'il y a un gradient de température au sein des modules. Ces données suggèrent qu'il faut modifier la position de la sonde de température ambiante à une hauteur plus élevée. Avec ces données, nous pouvons cependant faire l'hypothèse que la température à hauteur d'Homme dans le module est vraisemblablement comprise entre la température au sol (21,8 °C) et la température au plafond (25,1 °C), et donc proche de la consigne de 23 °C.

Bien que les résultats montrent que de manière générale la température relevée par les sondes est comprise entre 21°C et 25°C, nous notons des différences entre les températures relevées par les différentes sondes. En effet, la température obtenue pour la sonde du mur Sud est inférieure à celle des autres sondes. Ceci s'explique par sa position placée sous la fenêtre qui, en période hivernale, est une zone froide. Enfin, la température du mur Est est supérieure à celles des autres sondes également en raison de sa position. En effet, elle est située au niveau de la zone de soufflage de l'air chauffé par le ventilateur-convecteur. L'étude s'étant déroulée en période hivernale, le système de chauffage en boucle fermée réinjecte l'air chauffé de ce côté de la pièce ce qui provoque des pics de 30 min compris entre 25 et 30 °C.

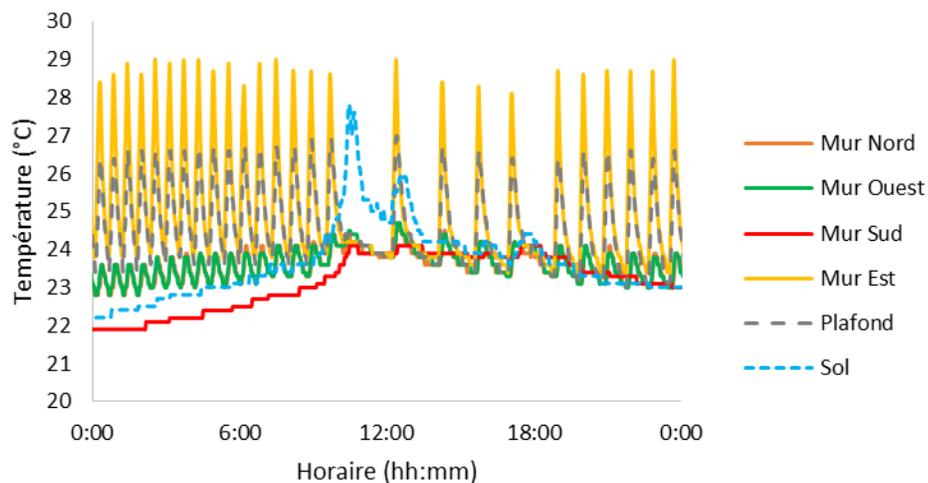


Figure 5 : Température mesurée par les sondes des 4 murs, du sol et du plafond du module « peu émissif » le 14/02/2018

Tableau 4 : Température moyenne relevée par les sondes dans le module « peu émissif »

Ambiance	Mur Nord	Mur Ouest	Mur Sud	Mur Est	Plafond	Sol
21,9 ± 1,1 °C	23,1 ± 0,5 °C	23,2 ± 0,5 °C	21,4 ± 1,1 °C	26,2 ± 1,5 °C	25,1 ± 0,8 °C	21,8 ± 1,3 °C

En conclusion, nous pouvons constater que les valeurs relevées sur les différentes sondes sont proches des valeurs de consignes appliquées (23 °C et 50 % d'humidité relative maximum) ce qui permet de valider l'efficacité du système de régulation.

3 MISE EN ŒUVRE ET SUIVI DE LA QUALITE DE L'AIR INTERIEUR

3.1 Sélection et mise en œuvre des matériaux

Les matériaux mis en œuvre dans les modules ont été sélectionnés lors des phases d'essais en laboratoire des matériaux seuls (cf. chapitre 2). Une sélection de ces matériaux seuls a mené à la fabrication de 6 assemblages de matériaux (cf. § 3.3 – chapitre 2) qui ont été testés en laboratoire (cf. § 6 – chapitre 2) et mis en œuvre dans les 3 modules.

La liste de la nature des matériaux mis en œuvre dans les modules est rappelée ci-dessous :

- Module « classique » :
 - Sol : colle pour sol souple et revêtement de sol PVC
 - Mur et plafond : Laine de verre, plaque de plâtre BA13 classique, enduit de rebouchage et peinture classique
- Module « naturel » :
 - Sol : sous-couche acoustique fibre de bois et parquet en chêne massif
 - Mur et plafond : Panneau OSB3, isolation en fibre de bois, plaque de plâtre classique, enduit de rebouchage et peinture naturelle
- Module « peu émissif » :
 - Sol : carrelage et joint de carrelage
 - Mur et plafond : Laine de verre peu émissive, plaque de plâtre BA13 décontaminante, enduit de rebouchage et peinture décontaminante.

Les matériaux mis en œuvre ont été achetés ou fournis et stockés à température ambiante dans des emballages de polyéthylène scellés. La mise en œuvre a été effectuée par des apprentis de la Fédération des Compagnons d'Anglet et Lons encadrés par Monsieur Pierraño Mirailh sur une période de 2 semaines (du 22/01/2018 au 05/02/2018). La peinture a été appliquée en 2 couches directement sur le plâtre, comme pour les essais d'assemblage menés au laboratoire. Les travaux ont été terminés le lundi 05/02/2018, jour des premières mesures équivalent au $t = 0$ (Figure 7). En laboratoire, les peintures ont séchées à l'air libre pendant 3 jours avant leur introduction dans la chambre d'essai. Le $t = 0$ des peintures correspond donc à $t = 3$ jours après l'application ce qui correspond à ce qui a été réalisé ici.



Figure 6 : Pose de l'isolation et des plaques de plâtre dans les modules a) « classique », b) « naturel » et c) « peu émissif »



Figure 7 : Modules après la mise en œuvre des matériaux a) « classique », b) « naturel » et c) « peu émissif »

3.2 Évaluation des émissions des matériaux mis en œuvre

Afin d'évaluer l'impact de la mise en œuvre et du changement d'échelle sur les émissions des matériaux (surfaces), celles-ci ont été évaluées à l'aide de la DOSEC®-SPME. Cette évaluation a porté sur

l'ensemble des COV et des aldéhydes listés dans le paragraphe « .3.1 – Sélection des COV cibles » du chapitre 2. Les émissions des 4 surfaces (sol, mur, plafond, et verre (vitre et porte)) ont été régulièrement quantifiées afin d'obtenir les cinétiques d'émission. Pour ce faire, des cellules DOSEC® ont été placées sur les 4 surfaces des 3 modules plusieurs fois au cours des premiers mois après la mise en œuvre des matériaux. Des extractions sur fibres SPME modifiées ont été pratiquées le lendemain du placement des DOSEC® sur les surfaces à l'aide de fibres SPME modifiées la veille en laboratoire. Afin d'éviter toute contamination lors du transport sur le site de prélèvement, la fibre est bouchée à l'aide d'un septum et stockée dans un tube en acier inoxydable fermé contenant du charbon actif [9].

Les détails de la méthodologie d'extraction sur fibre SPME modifiée, de la méthodologie d'analyse chromatographique, de l'étalonnage de l'appareil d'analyse, et des performances analytiques pour l'ensemble des composés suivis ont été présentés dans le paragraphe « .2.3 - Présentation de la méthodologie de couplage DOSEC®-SPME » du chapitre 2 et en annexe.

3.3 Évaluation de la qualité de l'air intérieur

3.3.1 Prélèvements et analyses des COV (hors aldéhydes)

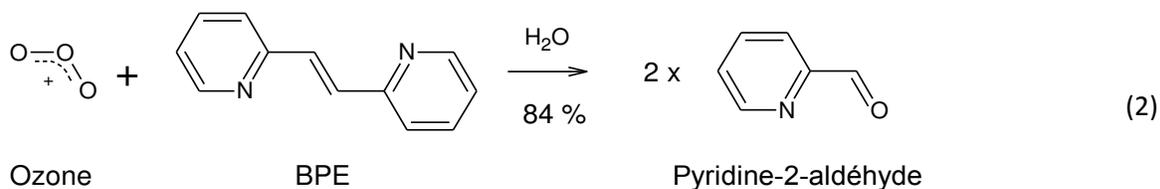
Des prélèvements actifs de l'air des modules sur tubes adsorbants de Carbograph4 (Carbotrap®, Supelco) ont été régulièrement effectués. Les prélèvements ont été menés à partir de l'extérieur des modules de la plateforme QAI&Co par le biais de tubes en PET allant de l'extérieur des modules jusqu'au centre de la pièce. Le débit de la pompe utilisé pour les prélèvements était de 100 mL.min⁻¹ et la durée des prélèvements a été fixée à 2 h.

Des prélèvements de l'air extérieur ont été pratiqués en parallèle. Pour ces prélèvements, un piège à ozone (49c-49i, Megatec) a été placé en amont du tube de prélèvement extérieur afin d'éviter toute interférence entre l'ozone et les COV adsorbés sur le tube [10].

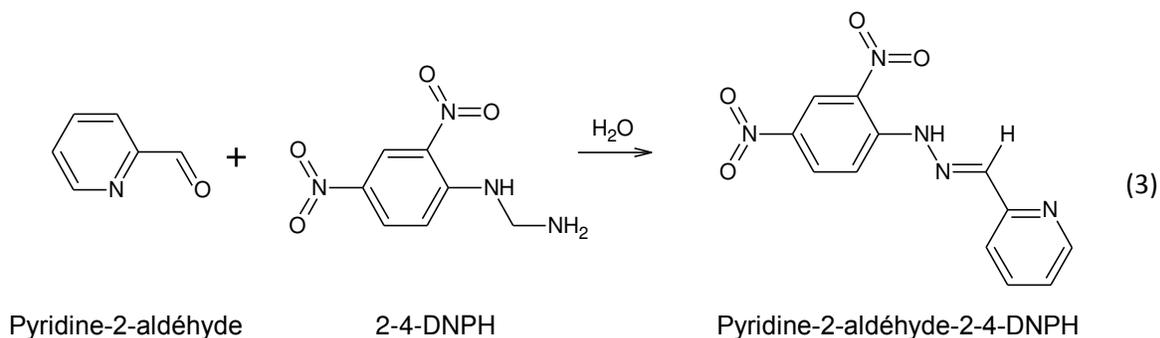
L'analyse a été réalisée par désorption thermique (TD) en ligne avec une chromatographie en phase gazeuse couplée à une double détection par spectrométrie de masse et ionisation de flamme (GC/MS/FID) (voir détail en annexe). La quantification par FID a été effectuée selon l'étalonnage spécifique des composés sélectionnés lors du screening présenté au paragraphe 3.1 du chapitre 2.

3.3.2 Prélèvements et analyses des aldéhydes de faible poids moléculaire

La quantification du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, et du propanal au cours du temps a été effectuée à l'aide de prélèvements actifs de l'air du module sur cartouches BPE-DNPH (1,2-bis(2-pyridyl)éthylène - 2,4-dinitrophénylhydrazine) (Sigma Aldrich) similairement aux prélèvements des COV. Contrairement aux cartouches DNPH classiques, ces cartouches permettent de quantifier les aldéhydes ainsi que l'ozone. Comme pour les COV, l'ozone peut provoquer une interférence lors de prélèvements en conditions réelles [11]. Les cartouches BPE-DNPH permettent de dériver l'ozone par de la BPE sur un lit de silice avant que les aldéhydes ne soient dérivés par de la DNPH. Lors du prélèvement, l'ozone est dérivé par la BPE sous forme de pyridine-2-aldéhyde [12] :



Les autres aldéhydes sont dérivés lors du prélèvement par la DNPH en aldéhyde-2,4-DNPH. La cartouche BPE-DNPH est par la suite éluée à l'aide de 3 mL d'une solution d'acétonitrile et de DMSO (DiMéthylSulfOxyde) (70/30 % massiques). La pyridine-2-aldehyde va alors réagir avec la DNPH selon l'équation (3) suivante :



Nous obtenons alors des dérivés 2,4-DNPH des différents aldéhydes ainsi que de l'ozone.

Les éluats sont analysés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec un détecteur UV (voir détail en annexe). Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propanal, et l'ozone sont identifiés selon leur temps de rétention et quantifiés selon leur propre facteur de réponse à l'aide d'un étalonnage. La stœchiométrie de la réaction de l'ozone avec la BPE est prise en compte.

3.3.3 Étalonages et performances analytiques

Dans le chapitre 2, les prélèvements actifs en laboratoire pour quantifier les concentrations en chambre d'essai d'émission ont été menés par le laboratoire de l'institut FCBA. Cependant, dans le cadre des mesures de la QAI dans les 3 modules, les analyses des prélèvements sur tube Carbograph4 et cartouches BPE-DNPH ont été effectuées au laboratoire de l'IMT Mines Alès à Pau. Les étalonages, les limites de quantification et les répétabilités des composés suivis pour ces appareils sont différents de ceux présentés dans le chapitre 2. Cette différence provient aussi de la nature de l'adsorbant utilisé différent du Tenax.

L'étalonnage du TD/GC/MS/FID est effectué à l'aide de 5 solutions présentant 5 niveaux de concentrations différents en COV.

Pour réaliser l'étalonnage, la cartouche de Carbograph4 est reliée à l'injecteur d'un GC par un tube en inox placé dans le four du chromatographe, la cartouche restant à l'extérieur du four. Un volume de 2 µL de solution est injecté et les composés sont entraînés vers la cartouche par un gaz vecteur (hélium) à

35 mL.min⁻¹. Le four est maintenu pendant 10 min à 250 °C pour favoriser la vaporisation des COV et l'élimination du solvant (méthanol). Une fois la cartouche chargée en COV, celle-ci est analysée par TD/GC/MS/FID. La quantification des COV adsorbés sur la cartouche est effectuée en FID sauf dans le cas des composés CMR (benzène) et coélués (o-xylène et styrène ; limonène et 2-ethylhexanol) pour lesquels la quantification est effectuée à l'aide du spectromètre de masse (MS) selon un ion spécifique du composé (benzène m/z 78 ; o-xylène m/z 91 ; styrène m/z 104 ; limonène m/z 93 ; 2-ethylhexanol m/z 57). Les droites d'étalonnage du toluène en FID et MS sont présentées à titre d'exemple sur la Figure 8.

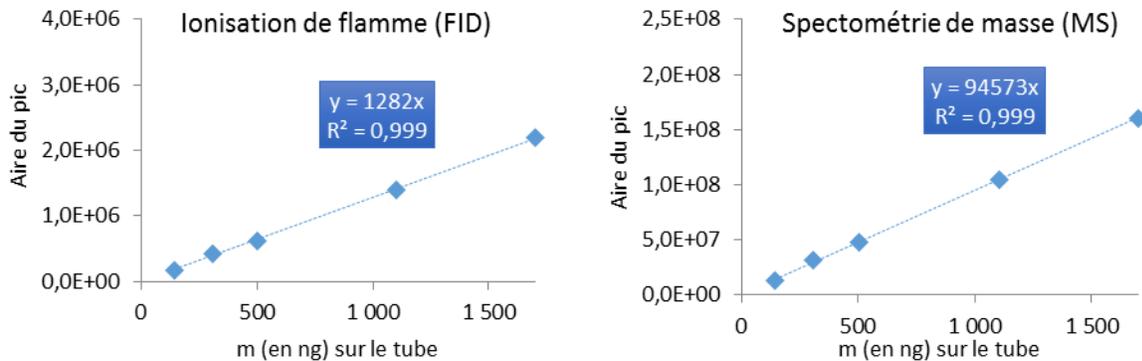


Figure 8 : Droites d'étalonnage du toluène analysé par TD/GC/MS/FID (détection en FID et en MS (m/z 91))

L'étalonnage de l'HPLC/UV pour les aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, et propanal) et l'ozone est effectué à l'aide de 5 solutions étalons. Le solvant utilisé pour la solution est l'acétonitrile. L'analyse de 20 µL de chaque solution effectuée par HPLC/UV permet de tracer les droites d'étalonnage des composés (Figure 9).

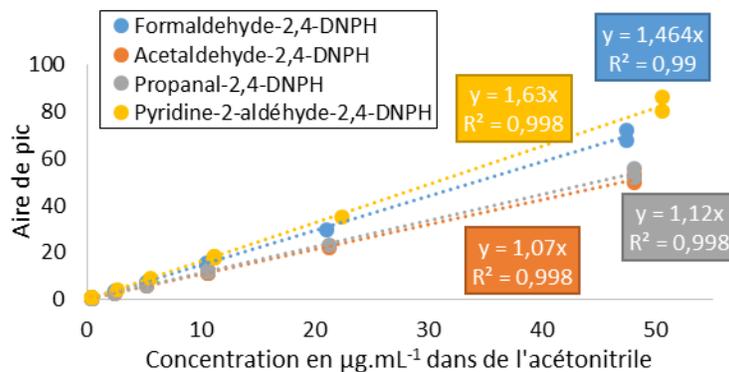


Figure 9 : Droites d'étalonnage des 4 dérivés aldéhydes-2,4-DNPH en HPLC/UV

La répétabilité analytique et la limite de détection (LD) de chaque composé pour chacune des méthodes ont été évaluées à partir des droites d'étalonnage. Pour ce faire, 6 solutions présentant de faibles niveaux de concentration ont été réalisées (50 ng sur tube Carbograph4 et des concentrations de 0,4 µg.mL⁻¹ en aldéhyde-2,4-DNPH). La limite de détection (LD) est alors calculée à l'aide de la relation suivante [13] :

$$LD = \frac{3 * \delta_s}{a} \quad (4)$$

Avec LD ($\mu\text{g.m}^{-3}$), δ_s l'écart-type standard des 6 mesures ($\mu\text{g.m}^{-3}$), et a la pente de la droite d'étalonnage. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5 ci-dessous :

Tableau 5 : Répétabilité et limite de détection (LD) des composés cibles analysés par TD/GC/MS/FID et HPLC/UV

Molécule	Numéro CAS	Incertitude	LD pour 12 L prélevés ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
<i>TD/GC/MS/FID (tube Carbograph4)</i>			
Hexanal	66-25-1	5,2 %	1,1
Benzène (MS)	71-43-2	9,6 %	0,6
Toluène	108-88-3	1,7 %	0,3
Ethylbenzène	100-41-4	1,3 %	0,4
p-Xylène	108-38/42-3	1,2 %	0,4
Styrène (MS)	100-42-5	8,9 %	0,7
α -Pinène	80-56-8	2,2 %	0,4
Camphène	79-92-5	1,4 %	0,9
3-Carène	13466-78-9	4,7 %	0,5
d-Limonène (MS)	138-86-3	7,5 %	0,4
Pentanol	71-41-0	4,2 %	1,5
2-Ethylhexanol (MS)	104-76-7	10,5 %	2,0
Acétate de butyle	123-86-4	3,4 %	0,6
1,2,4-Triméthylbenzène	95-63-6	1,7 %	0,6
1,4-Dichlorobenzène	106-46-7	1,9 %	0,7
<i>HPLC/UV (cartouche BPE-DNPH)</i>			
Formaldéhyde	50-00-0	1,25 %	0,2
Acétaldéhyde	75-07-0	1,37 %	0,1
Propanal	123-38-6	1,54 %	0,2
Ozone	10028-15-6	1,11 %	0,1

4 MESURES PRELIMINAIRES

4.1 Quantification du fond de pollution

Le matériau constitutif de l'enveloppe a été choisi afin d'être le plus inerte possible vis-à-vis de la qualité de l'air intérieur. Cependant, il s'est avéré que des produits supplémentaires ont été nécessaires afin de faciliter le décoffrage et la durabilité du béton. De plus, un joint a été mis en place afin d'assurer l'étanchéité entre les murs et la dalle du plafond.

Afin d'évaluer le fond de pollution dans les modules, une mesure de qualité de l'air intérieur a été effectuée 3 mois avant la mise en œuvre des matériaux (à la réception) (Tableau 6). Les mesures ont été effectuées à l'aide de prélèvements actifs sur tubes Carbograph4 (cf. paragraphe 3.3.1). Nous pouvons constater que 4 des COV cibles (toluène, ethylbenzène, o-xylène, et m/p-xylène) ont été détectés à de fortes concentrations (de $19,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $388 \mu\text{g.m}^{-3}$). De plus, un grand nombre de composés hydrocarbonés (alcanes, alcènes) ont été détectés à des concentrations inférieures à $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ (quantification en équivalence toluène). Suite à ce résultat, les modules ont été complètement ouverts afin de maximiser

l'aération avant la mise en œuvre des matériaux. Une nouvelle mesure 7 jours avant la mise en œuvre des matériaux et donc après aération a montré une forte baisse des concentrations ($< 10 \mu\text{g.m}^{-3}$) (Tableau 6).

Tableau 6 : Concentrations des COV cibles dans le module « peu émissif » 3 mois avant et 7 jours avant la mise en œuvre des matériaux ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

	3 mois avant mise en œuvre	7 jours avant mise en œuvre
Toluène	19,6	2,2
Ethylbenzène	96,4	2,4
m + p-xylène	388	9,6
o-xylène	157	5,5

Malgré l'aération des modules, les composés sont toujours présents. Il est possible que ce fond de pollution soit persistant après la mise en route de la ventilation mécanique et après la mise en œuvre des matériaux. Une étude parallèle a été menée à l'aide de la DOSEC®-SPME sur les matériaux et produits utilisés lors de la construction des modules afin d'identifier la source de cette pollution.

Les matériaux utilisés pour la construction des modules nous ont été fournis par l'entreprise MALIE CONSTRUCTION : béton brut, béton brut + produit de cure, produit de cure seul, produit de décoffrage, et joint d'étanchéité. Les deux blocs de béton étant solides et trop volumineux pour être conditionnés en chambre d'émission, une cellule DOSEC® munie de deux ouvertures l'une entrée et une sortie d'air a été utilisée. Un flux d'air zéro humidifié a été appliqué dans la DOSEC® afin de balayer la surface des matériaux (conditionnement) pendant 1 jour à un taux de renouvellement de $1,5 \text{ h}^{-1}$. Après conditionnement, une cellule DOSEC® classique a été déposée sur la zone conditionnée afin d'effectuer une extraction sur fibre SPME modifiée le lendemain. Dans le cas des matériaux liquides, la préparation des échantillons a été effectuée en appliquant ces produits sur des plaques de verre. Au final, les quantités de produit déposées sur les plaques de verre sont de 1 mL pour le produit de cure, 1 mL pour le produit de décoffrage, et 1 mL pour le joint. Ces plaques ont ensuite été laissées à l'air libre pour séchage durant 3 jours. Après ces 3 jours, la même procédure que pour les 2 blocs de béton a été appliquée afin d'effectuer un prélèvement à l'aide d'une fibre SPME modifiée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Concentration de surface de COV et aldéhydes cibles émis par des produits utilisés lors de la construction de l'enveloppe des modules ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

	Béton brut	Béton brut + cure	Produit de cure	Produit de décoffrage	Joint d'étanchéité
Formaldéhyde	2,0	12	45	50	29
Acétaldéhyde	< LD	96	143	48	38
Propanal	< LD	< LD	< LD	88	< LD
Hexanal	< LD	< LD	< LD	216	< LD
Ethylbenzène	< LD	< LD	< LD	< LD	639
m/p-Xylène	< LD	< LD	< LD	< LD	2864
o-Xylène	< LD	< LD	< LD	< LD	2417

Nous pouvons constater que le choix du béton est pertinent puisqu'aucune émission provenant de ce matériau n'a pu être mesurée hormis une faible émission en formaldéhyde. Cependant, le traitement de ce béton avec un produit de cure a induit des émissions de formaldéhyde et d'acétaldéhyde du produit fini. L'étude du produit de cure seul a permis de montrer que ces émissions étaient liées à son utilisation.

D'autre part, l'essai sur l'huile de décoffrage a montré que ce produit émet des concentrations importantes de composés de la famille des aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, propanal, et hexanal). Certains des composés émis par cette huile de décoffrage ne sont pas détectés dans le béton seul ou dans le béton + cure (cas du propanal et de l'hexanal) et ils ne sont pas détectés non plus dans l'air intérieur (fond de pollution). Ce produit de décoffrage étant uniquement utilisé sur la face extérieure, et d'après les résultats obtenus, nous pouvons donc conclure que son utilisation n'a pas d'impact sur la qualité de l'air intérieur de nos modules.

Enfin l'essai sur le joint d'étanchéité a montré que ce produit émet de fortes concentrations d'éthylbenzène et de xylènes. Ces composés ont été détectés lors des mesures effectuées pour déterminer le fond de pollution des modules (Tableau 6). Etant donné que seul ce produit émet ces composés, et ce dans de fortes quantités, nous pouvons conclure que le joint utilisé pour réaliser l'étanchéité des modules est la source de la pollution observée de xylènes et d'éthylbenzène. De précédent travaux du projet COVBAT-BOIS avaient aussi permis de mettre en évidence que l'application du produit d'étanchéité était responsable de fortes émissions d'éthylbenzène et de xylènes ($> 1000 \mu\text{g.m}^{-3}$) [14].

4.2 Reproductibilité des mesures d'émission des matériaux (DOSEC®-SPME)

Le positionnement de la DOSEC® sur la surface étudiée pouvant avoir un impact sur les émissions mesurées, un essai sur site a été mené afin d'évaluer les émissions d'une surface en différents points de mesure. Pour ce faire, deux études ont été réalisées sur le mur Est du module « naturel ». Une première étude a consisté à répartir 6 DOSEC® aléatoirement sur une petite partie de la surface (environ 1 m^2). Ce positionnement permet d'évaluer la variabilité sur une petite surface du mur. Une deuxième étude a consisté à répartir 8 DOSEC® aléatoirement sur toute la surface du mur (12 m^2) (Figure 10). Les cellules ont été placées sur le mur 24 h avant d'effectuer les extractions sur fibres SPME modifiées. Les fibres ont été préparées un jour avant le prélèvement et ont été analysées un jour après. Le Tableau 8 présente les résultats obtenus.

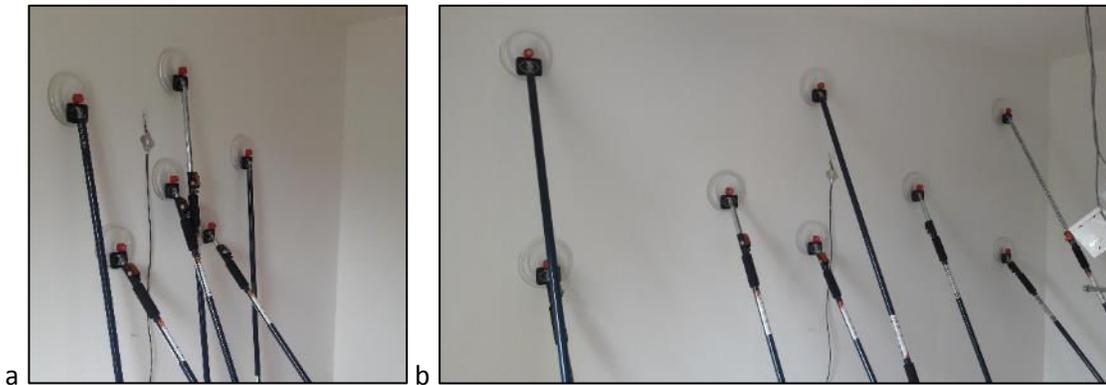


Figure 10 : a) Etude sur une partie du mur et b) étude sur toute la surface du mur du module « naturel »

Tableau 8 : Moyenne et coefficient de variation (CV) des émissions mesurées sur une partie du mur et sur tout le mur pour les COV cibles (n : nombre de DOSEC® déposées) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

	Partie du mur (n=6)		Tout le mur (n=8)		Global (n=14)	
	Moyenne	CV	Moyenne	CV	Moyenne	CV
Formaldéhyde	41,1	32 %	31,9	31 %	35,9	33 %
Acétaldéhyde	148	25 %	104	37 %	123	35 %
Propanal	11,1	30 %	8,3	38 %	9,5	36 %
Hexanal	179	26 %	122	30 %	146	34 %
Toluène	28,2	36 %	20,6	29 %	23,9	36 %
Ethylbenzène	19,7	38 %	11,9	33 %	15,2	45 %
m/p-Xylène	63,5	24 %	35,5	23 %	47,5	38 %
o-Xylène	35,9	33 %	56,8	31 %	47,8	38 %
Styrène	7,8	25 %	4,7	31 %	6,0	38 %
α -Pinène	145	38 %	56,2	40 %	94,1	63 %
Camphène	7,4	42 %	3,2	53 %	5,0	63 %
3-Carène	140	37 %	50,9	45 %	89,0	65 %
d-Limonène	34,7	38 %	18,8	52 %	25,6	53 %
Pentanol	8,9	34 %	5,9	49 %	7,2	45 %
2-Ethylhexanol	20,6	23 %	21,6	31 %	21,2	27 %

Nous pouvons constater une variabilité des concentrations mesurées en fonction du positionnement de la DOSEC® sur la surface du mur et ce pour tous les composés mesurés. Le coefficient de variation obtenu pour la majorité des différents composés est compris entre 20 % et 45 % exceptés pour les 4 terpènes suivis (α -pinène, camphène, 3-carène, et d-limonène) pour lesquels le coefficient de variation est compris entre 35 % et 65 %. Lors d'une étude en laboratoire sur le formaldéhyde, une variabilité de 20 % a été déterminée lors de l'utilisation de différentes fibres pour un même échantillon. Par conséquent, la variabilité obtenue pour la majorité des composés ne peut être qu'en partie expliquée par la méthodologie.

Il y aurait donc une variabilité des émissions de la surface probablement liée à son hétérogénéité (épaisseur des couches de peinture, présence ou non d'une bande de joint sous la DOSEC®, etc.). D'après ces résultats, nous pouvons faire l'hypothèse que les différences de concentrations émises peuvent montrer la présence de voies préférentielles de diffusion de la couche interne vers la surface (jointure ou trous dans le plâtre).

La variabilité des résultats obtenus est plus importante dans le cas spécifique des terpènes. Nous pensons que cela vient de la nature du matériau bois qui est, par nature, plus hétérogène qu'une plaque de plâtre. Notamment, le panneau OSB présent en sous-couche, qui a été identifié en laboratoire comme étant l'émetteur principal de terpènes, est fortement hétérogène.

Au vu de ces résultats, nous avons cherché à estimer le nombre de cellules DOSEC® qu'il faut poser sur des endroits différents d'une même surface afin d'obtenir une valeur d'émission moyenne représentative de cette surface. Pour cette étude, nous avons utilisé les données des 14 mesures DOSEC® effectuées sur la surface du mur du module « naturel ». Nous avons calculé la moyenne de toutes les combinaisons de 1, 2, 3, ou 4 données parmi les 14 données. A noter que le nombre de combinaisons possibles de 1 donnée parmi 14 est de 14, de 2 données parmi 14 est de 91, de 3 données parmi 14 est de 364, et de 4 données parmi 14 est de 1001. Les écarts des 14 données expérimentales à la moyenne pour

les différentes combinaisons ont par la suite été calculés. Le pourcentage des écarts inférieurs à $\pm 20\%$ a ainsi été déterminé (voir Tableau 9).

Tableau 9 : Pourcentage des écarts compris entre $\pm 20\%$ de la moyenne expérimentale pour chacun des composés et chacune des combinaisons

	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Hexanal	Toluène	Ethylbenzène	m/p-xylène
1 parmi 14	64%	79%	57%	43%	50%	43%
2 parmi 14	70%	84%	66%	70%	64%	60%
3 parmi 14	82%	90%	78%	84%	78%	70%
4 parmi 14	88%	94%	84%	90%	88%	82%

Nous pouvons constater que positionner 1 ou 2 DOSEC[®] par surface n'est pas suffisant pour obtenir une valeur représentative. En effet, moins de 70 % des résultats pour 5 des 6 composés sont à $\pm 20\%$ de la moyenne expérimentale. Cependant, le nombre de résultats à $\pm 20\%$ de la moyenne expérimentale est supérieur à 82 % lors de la pose de 4 cellules DOSEC[®].

Dans le cas d'une surface hétérogène comme celle présentée ici, il s'avère nécessaire de poser plusieurs cellules DOSEC[®] (au moins 3) sur une même surface afin d'en déduire une concentration de surface représentative. En raison du grand nombre de mesures à effectuer pour l'étude cinétique, nous avons choisi de ne faire qu'une mesure par surface mais en déposant la cellule DOSEC[®] systématiquement sur la même zone de chaque surface (carré de 30 x 30 cm). Cela a permis de diminuer le nombre de fibres SPME et de cellule DOSEC[®] nécessaire afin que la campagne de suivi cinétique puisse être effectuée matériellement et temporellement par une personne seule.

Cependant, afin d'obtenir des concentrations de surface moyennes représentatives pour l'utilisation de ces données dans un modèle prédictif de la QAI (cf. chapitre 5), un point de mesure supplémentaire a été effectué dans le module « naturel » au jour 142. Pour cette étude, nous avons déposé 3 cellules DOSEC[®] sur la surface du sol, du mur et du plafond par souci de représentativité, et une cellule DOSEC[®] sur la vitre.

4.3 Reproductibilité des mesures de qualité de l'air intérieur (Carbograph4 + BPE-DNPH)

Les modules sont équipés d'un système permettant d'effectuer des prélèvements actifs de l'air intérieur depuis l'extérieur. Ceci permet d'éviter toute perturbation provoquée par une ouverture de la porte.

D'autre part, nous savons qu'une mauvaise circulation de l'air dans le module peut provoquer des différences de concentrations en fonction de la zone où l'échantillonnage est réalisé. Deux expériences ont été menées dans le module « naturel » pour évaluer la variabilité de concentration dans la pièce.

Pour ce faire, 5 prélèvements de l'air ont été réalisés simultanément sur des tubes de Carbograph4 et des cartouches BPE-DNPH. Un prélèvement a été réalisé au centre de la pièce tandis que les 4 autres ont été réalisés dans les coins du module à environ 1 m des murs. L'influence du système de prélèvement (tubes PTE) qui permet d'effectuer les prélèvements depuis l'extérieur a été évaluée en effectuant simultanément 2 prélèvements depuis l'extérieur du module sur 2 tuyaux différents allant au centre de la pièce et un prélèvement directement à l'intérieur du module. Les deux études ont été effectuées sur le même module, mais à une période différente. Les données brutes de concentrations des deux études ne

peuvent être directement comparées. Les résultats pour les COV cibles détectés sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Évaluation de l'homogénéité des concentrations en COV et aldéhydes cibles dans le module (n=5) et évaluation de l'impact du système de prélèvement depuis l'extérieur dans le module « naturel ».

Composé	Variabilité dans une pièce (n = 5)		Influence du prélèvement réalisé à l'extérieur et à l'intérieur		
	Moyenne ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Coefficient de variation (%)	Ligne extérieure 1	Ligne extérieure 2	Prélèvement intérieur
Formaldéhyde	13,8	9,8	12,0	11,2	9,2
Acétaldéhyde	51,0	6,3	35,9	34,0	32,3
Hexanal	26,0	15,9	28,9	34,6	37,1
Toluène	8,5	7,8	7,4	7,6	7,6
Ethylbenzène	2,9	9,0	3,9	4,4	3,3
m/p-Xylène	14,9	9,2	15,9	16,5	18,2
o-Xylène	8,7	8,5	3,4	3,7	4,1
α -Pinène	49,5	22,1	14,1	18,0	17,5
Camphène	3,7	28,4	2,1	1,7	1,3
3-Carène	7,1	18,7	2,3	2,7	2,5
d-Limonène	7,1	10,8	3,5	3,5	3,6

Il existe des différences de concentrations en fonction de la zone de prélèvement (coins ou centre). Cette variabilité est comprise entre 6% et 16 % pour l'ensemble des composés exceptés pour les terpènes. De plus, comme pour les essais de répétabilité DOSEC® (cf. paragraphe 4.2), les terpènes présentent des variabilités supérieures allant de 10% à 28 %. La variabilité due à la méthodologie de mesure (série de norme ISO 16000) étant inférieure à 10 %, seuls les terpènes présentent une variabilité supérieure en fonction de la zone de prélèvement.

Contrairement aux essais DOSEC®, les variations des concentrations mesurées à l'aide des tubes Carbograph4 et DNPH ne peuvent pas être directement reliées à l'hétérogénéité des matériaux. La différence de concentration observée peut être assimilée à une variabilité spatiale au sein du module. Les analyses des données montrent que le coin sud-ouest du module est la zone présentant les valeurs de concentrations maximales ou élevées de COV. À l'opposé, le prélèvement dans le coin nord-est présente les valeurs de concentrations les plus faibles. Ces résultats sont cohérents avec la disposition du module. En effet, la bouche d'entrée d'air extérieur est située sur la porte et l'extraction d'air dans le coin nord-est. Le coin sud-ouest est la zone la plus éloignée de l'entrée d'air neuf ce qui peut expliquer que les polluants stagnent un peu plus dans cette zone et que des valeurs légèrement plus élevées de concentrations de COV aient été mesurées. *A contrario*, le coin nord-est est la zone la plus proche de l'entrée d'air neuf ce qui peut expliquer que les polluants soient plus dilués dans cette zone, et que les concentrations mesurées soient légèrement plus faibles. Les deux autres coins présentent les mêmes valeurs de concentration que celles situées au centre du module.

La donnée de prélèvement depuis l'extérieur et l'intérieur du module ont montré des variabilités inférieures à 25 %. La variabilité due à la méthodologie de mesure est inférieure à 10 %, ce qui est proche de la variabilité observée pour tous les composés excepté pour les terpènes. De plus, en regardant en détails les valeurs de concentrations obtenues depuis les points extérieurs et les valeurs de concentrations

obtenues depuis le point intérieur, nous pouvons remarquer que la répartition des valeurs hautes, moyennes, et basses est hétérogène, ce qui montre qu'il n'y a pas un point de mesure qui concentre les valeurs minimales ou maximales. Nous pouvons donc conclure que le système déporté à l'extérieur des modules pour les prélèvements actifs sur cartouches d'adsorbant n'a pas d'impact sur les valeurs de concentrations mesurées.

De plus, cette étude a été menée avec 4 pompes de prélèvements différentes : pompe SKC 224-PCMTX4 (5 à 4000 mL.min⁻¹), pompe SKC Pocket pump (20 à 225 mL.min⁻¹), pompe Gilian GilAir Plus (20 à 5000 mL.min⁻¹) et pompe + RDM Bronkhorst (de 5 à 500 mL.min⁻¹). Étant donné que les mesures effectuées en 5 points simultanés avec ces 4 pompes différentes ont montré des résultats équivalents, nous pouvons conclure du bon fonctionnement de ces systèmes sur les périodes de prélèvements appliqués (120 min).

5 EMISSIONS DES MATERIAUX EN CONDITIONS REELLES

Les mesures d'émission des matériaux dans les modules ont nécessité la pose de cellules DOSEC® sur le sol, le mur, le plafond, et la vitre de chaque module. Le lendemain de la pose de la DOSEC®, une extraction sur fibre SPME modifiée a été effectuée. L'analyse a été menée entre 24 h et 40 h après l'extraction.

La campagne de mesure s'est déroulée sur 58 jours du 05/02/2018 au 04/04/2018 après la mise en œuvre des matériaux. Les résultats présentés dans cette partie ne concernent que les composés cibles qui ont été détectés. Les graphiques représentant l'évolution des concentrations de surface des composés pour les 3 modules (« classique », « naturel », et « peu émissif ») sont présentés de la Figure 11 à la Figure 22.

5.1 Evolution des émissions

Concentrations de surface des aldéhydes

Les résultats pour les 3 modules sont présentés dans les Figure 11 à 14. Les aldéhydes les plus émis par les matériaux sont l'acétaldéhyde et le formaldéhyde qui sont mesurés à des concentrations allant jusqu'à 700 µg.m⁻³ pour l'acétaldéhyde à J+28 pour le mur du module « naturel », et jusqu'à 500 µg.m⁻³ pour le formaldéhyde à J+14 pour le plafond du module « classique ». L'hexanal a été mesuré à des concentrations allant jusqu'à 680 µg.m⁻³ à J+03 dans le cas du sol du module « naturel ». Le propanal a été mesuré à des concentrations supérieures à 20 µg.m⁻³ uniquement dans le module « naturel ». Cette différence entre les modules s'explique par le fait que le module « naturel » contient de nombreux matériaux en bois massif ou à base de bois qui sont émetteurs d'aldéhydes.

L'évolution des émissions des différents aldéhydes au cours du temps est similaire pour la majorité des surfaces étudiées. Le profil des concentrations de surface d'aldéhydes dans les 3 modules montrent une hausse progressive jusqu'à 14 jours après la mise en œuvre des matériaux suivie d'une diminution des concentrations de manière exponentielle jusqu'à la stabilisation de ces valeurs. La hausse des concentrations entre J+0 et J+14 a pu être provoquée en partie par la pénétration directe du soleil par la fenêtre des modules lors des prélèvements à J+07 et J+10. Malgré la fermeture des volets à partir de J+12, nous pouvons constater que ces composés sont tout de même sujets à de grandes variabilités. Au vu de

leur sensibilité à la température et l'humidité, elles peuvent être induites par des variations locales d'humidité et de température.

Concentrations de surface des TEX et du styrène

Les résultats sont présentés sur les Figure 15 à 18. Dans cette famille de composés, les xylènes sont les composés les plus émis par les différentes surfaces. Les concentrations mesurées pour toutes les surfaces sont comprises entre $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $300 \mu\text{g.m}^{-3}$ en début d'étude. Le second composé le plus émis est l'éthylbenzène. Nous pouvons remarquer que ces composés n'avaient pas été détectés lors des essais d'émissions sur les matériaux seuls et les assemblages en laboratoire, mais qu'ils ont été détectés pour le joint d'étanchéité qui a été appliqué dans les modules (cf. § 4.1). Malgré une forte aération des modules avant la mise en œuvre des matériaux, il s'avère que de fortes concentrations restent émises par le joint d'étanchéité.

L'évolution des émissions de ces composés par les surfaces ainsi que l'évolution des émissions du toluène et du styrène ont suivi les mêmes tendances de décroissance exponentielle dans le module « classique » et le module « naturel ». Nous pouvons aussi constater une hausse ponctuelle des concentrations émises à J+10, ce qui pourrait correspondre à une augmentation ponctuelle de température liée à un ensoleillement plus important ce jour-là. Cependant, contrairement aux aldéhydes, ces hausses sont moins importantes et restent de l'ordre de l'incertitude analytique.

Les concentrations de surface de ces composés ont évolué différemment dans le cas du module « peu émissif » pour lequel elles sont restées élevées pendant toute l'étude. Les concentrations ont d'abord augmenté sur les 14 premiers jours, puis ont diminué de façon exponentielle. L'étude en laboratoire avait montré que le joint du carrelage émettait de l'éthylbenzène et du styrène. L'évolution de ces composés dans le module « peu émissif » s'expliquerait donc par l'émission de la surface du sol.

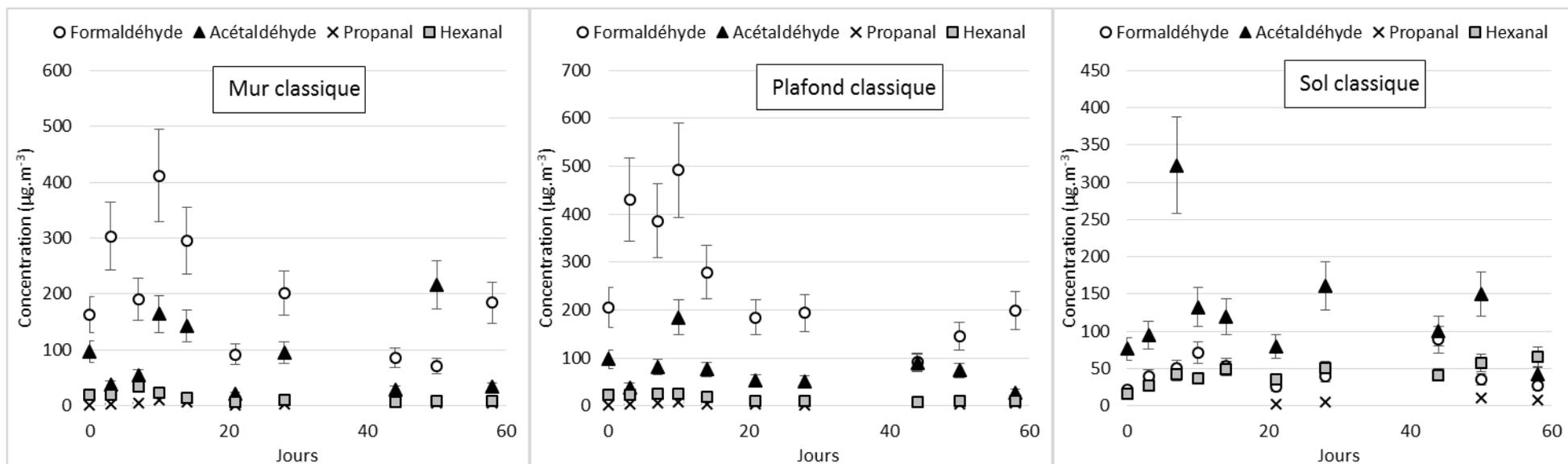


Figure 11 : Evolution des concentrations de surface en aldéhydes du module « classique »

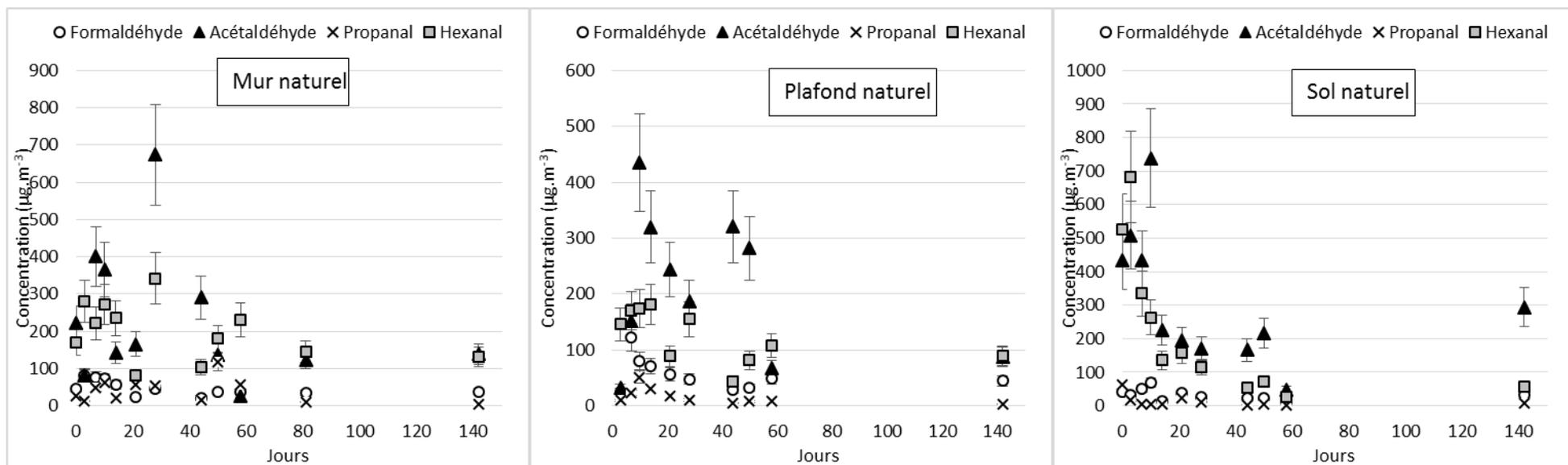


Figure 12 : Evolution des concentrations de surface en aldéhydes du module « naturel »

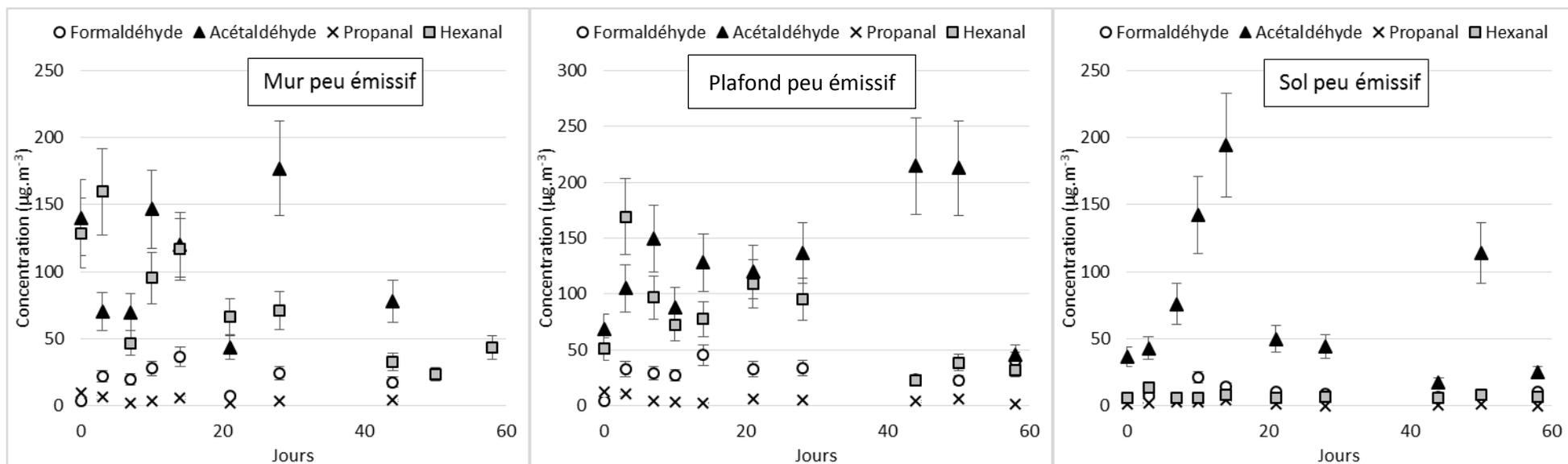


Figure 13 : Evolution des concentrations de surface en ald2hydes du module « peu émissif »

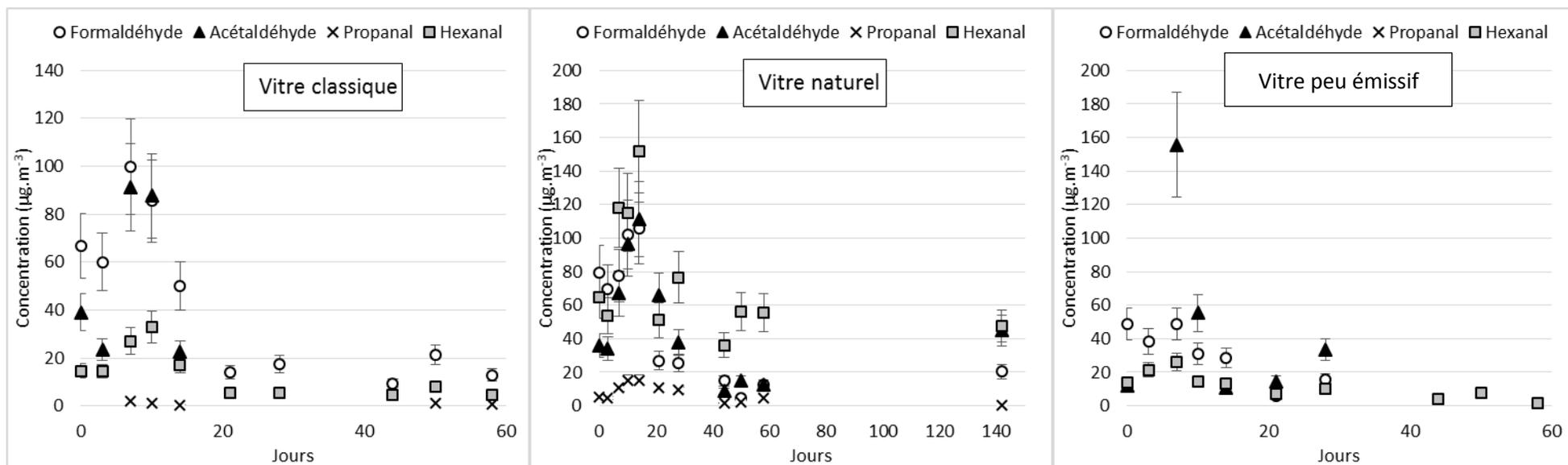


Figure 14 : Evolution des concentrations de surface en aldéhydes des vitres des 3 modules

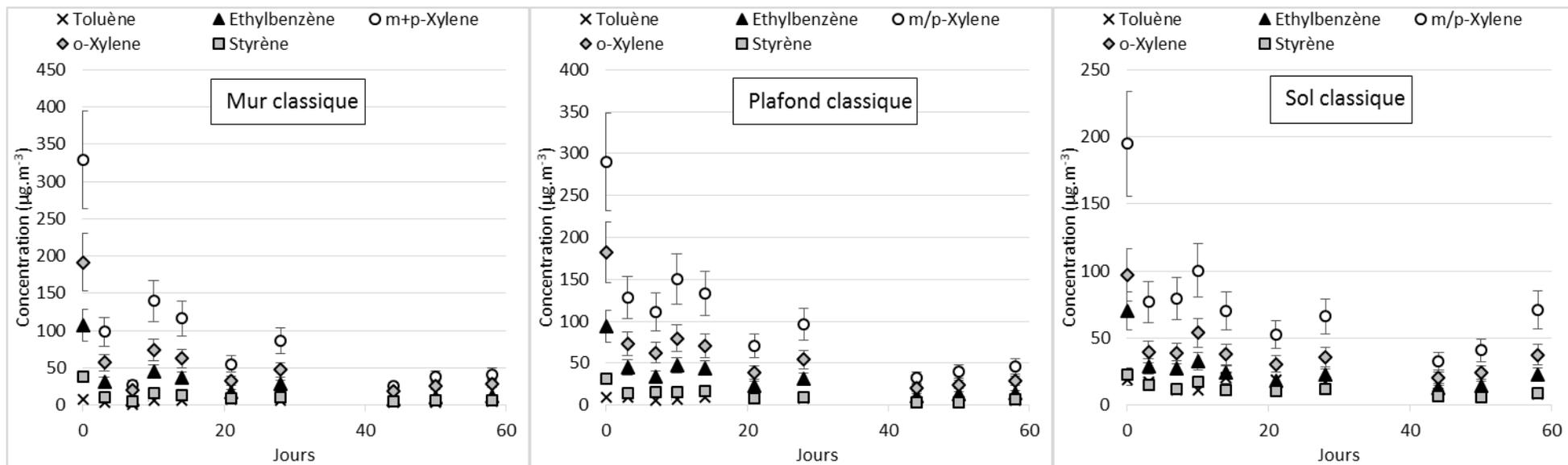


Figure 15 : Evolution des concentrations de surface en TEX + styrène du module « classique »

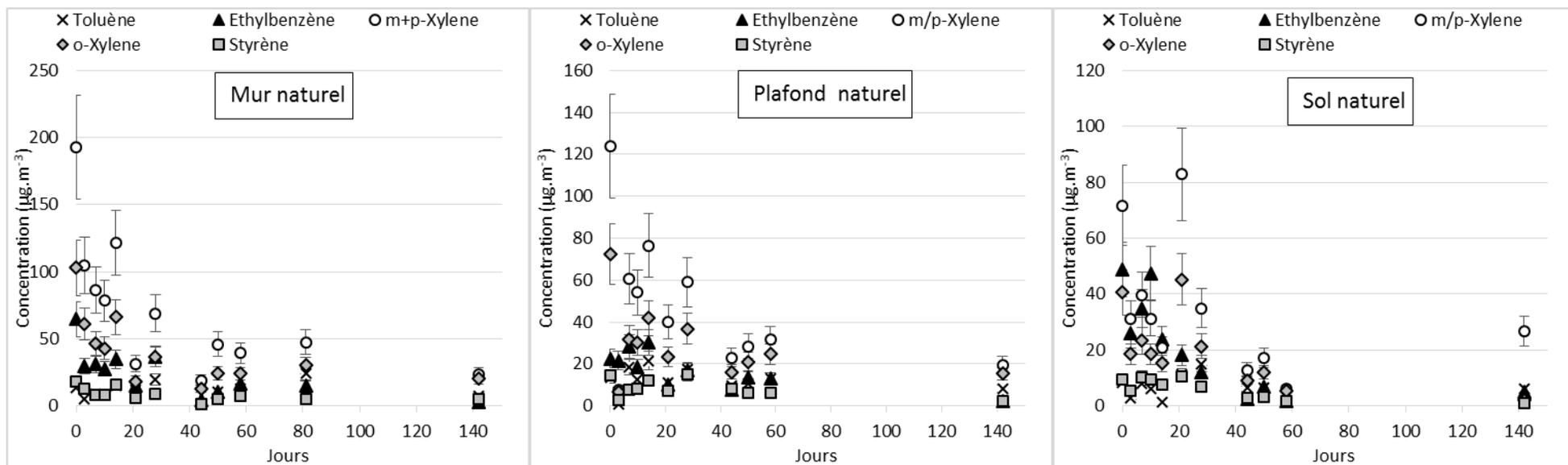


Figure 16 : Evolution des concentrations de surface en TEX + styrène du module « naturel »

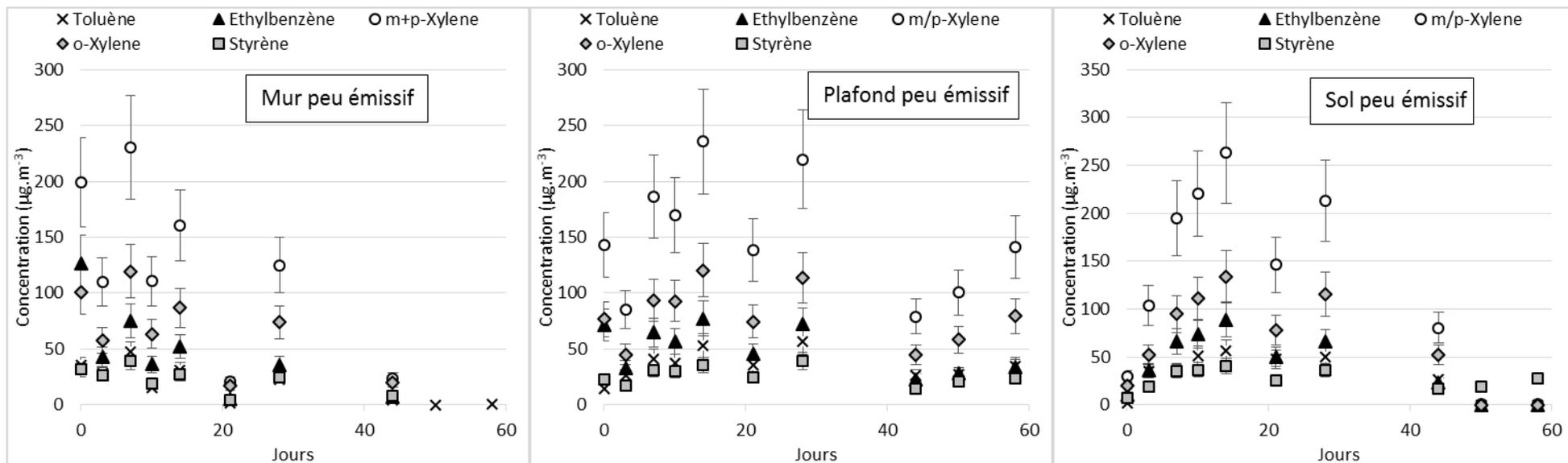


Figure 17 : Evolution des concentrations de surface en TEX + styrène du module « peu émissif »

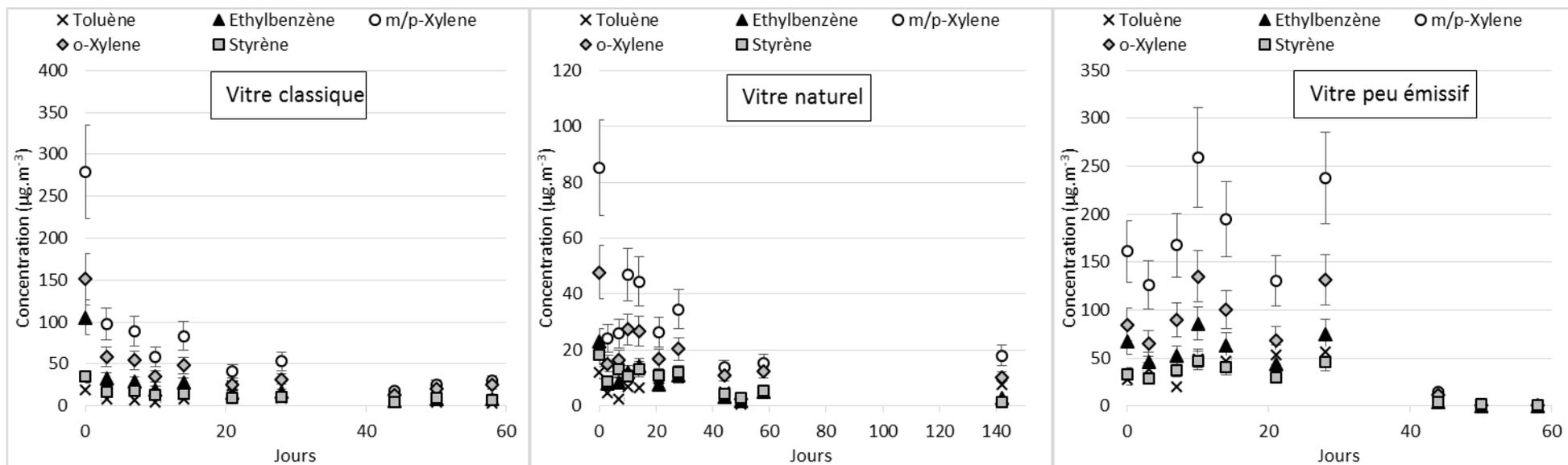


Figure 18 : Evolution des concentrations de surface en TEX + styrène des vitres des 3 modules

Concentrations de surface des terpènes et autres COV

Les résultats sont présentés sur les Figure 19 à 22. Les concentrations de surface en terpènes et autres COV sont très variables en fonction des modules. Pour le module « classique » elles ont fortement chuté dans les premiers jours jusqu'à atteindre un plateau à un niveau de concentration faible (inférieur à $10 \mu\text{g.m}^{-3}$). A l'inverse, pour le sol, les concentrations en terpènes (α -pinène et d-limonène) ont augmenté entre J+3 et J+28 jusqu'à atteindre un plateau (respectivement $400 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $50 \mu\text{g.m}^{-3}$). La concentration de 2-éthylhexanol ainsi que celle du pentanol sont restées stables au cours du temps. Ces composés avaient été détectés lors des essais en laboratoire, en particulier le 2-éthylhexanol (colle et PVC), le pentanol (colle), et l' α -pinène (colle). La colle du sol du module « classique » est donc la principale source en terpènes, pentanol, et 2-éthylhexanol. La stabilité de la concentration de ces composés au cours du temps peut s'expliquer par le fait que la colle est située en-dessous du revêtement PVC et que l'émission est sûrement contrôlée par des phénomènes de diffusion dans le sol PVC.

Les concentrations émises par les surfaces du module « naturel » ne présentent pas de tendances aussi spécifiques que dans le cas du module « classique ». De manière générale, pour le mur et le plafond, les composés ont été détectés à de très faibles concentrations à part l' α -pinène. Les concentrations des composés varient de manière assez aléatoire mais restent du même ordre de grandeur que la concentration initiale. De plus, dans le cas du plafond, nous pouvons constater que le dernier point de mesure à J+142 tend à montrer une hausse des concentrations en terpènes. Les terpènes étant majoritairement émis par les matériaux bois présents en sous-couches du mur et du plafond (isolant fibre de bois et panneau OSB), cela pourrait signifier une diffusion progressive des composés de cœurs des assemblages vers la surface.

Les concentrations en terpènes autres que l' α -pinène et le d-limonène augmentent entre J+60 et J+142. Cela pourrait s'expliquer par une adsorption des composés émis par les murs et le plafond (forts émetteurs de terpènes) par le sol.

Dans le cas du sol du module « naturel », nous pouvons constater que seuls le pentanol et le 2-éthylhexanol ont été mesurés à des concentrations supérieures à $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ lors des 2 premiers mois. La concentration de pentanol diminue progressivement jusqu'à la limite de détection alors que la concentration de 2-éthylhexanol reste stable entre J+0 et J+14, diminue fortement à J+14, puis augmente à partir de J+14 jusqu'à atteindre un plateau à $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ à J+142.

Globalement, les concentrations des composés émis dans le module « peu émissif » diminuent jusqu'à atteindre un plateau. Seule la concentration de 2-éthylhexanol augmente progressivement de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $55 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans le cas du sol. Lors des essais en laboratoire, le 2-éthylhexanol avait pour source majoritaire le joint du carrelage. La hausse progressive de la concentration de 2-éthylhexanol au niveau du sol a sans doute pour origine la dégradation des plastifiants présents dans le joint de carrelage [15]. Les concentrations mesurées à la fin de l'étude dans ce module sont toutes inférieures à $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ (hormis le 2-éthylhexanol) ce qui en fait le module le moins émissif en terpènes et autres COV.

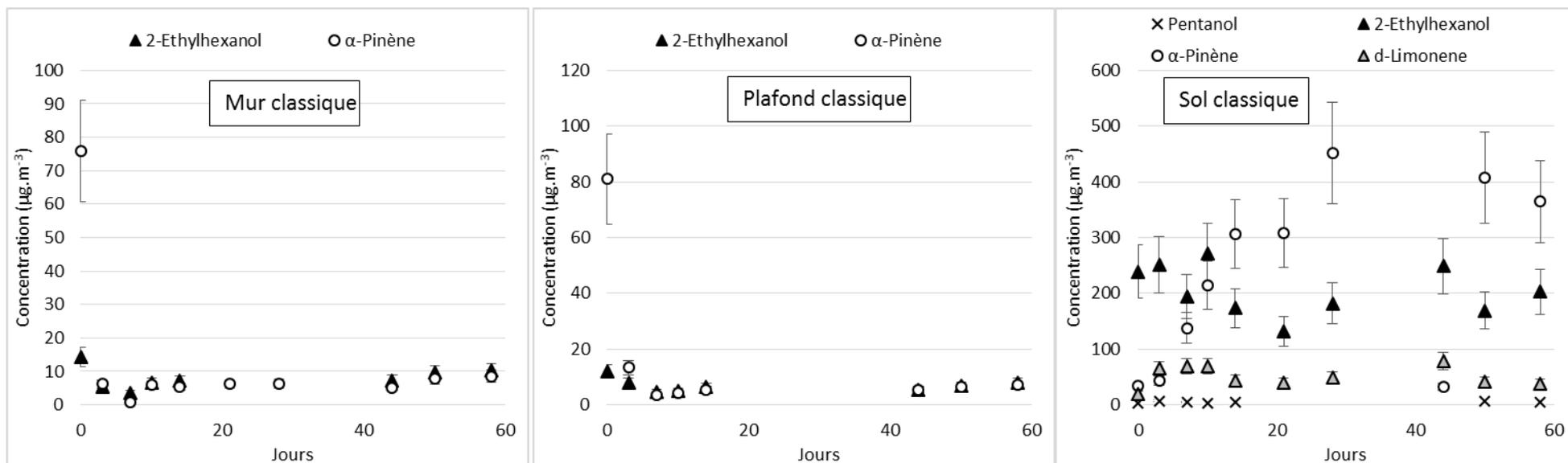


Figure 19 : Evolution des concentrations de surface en terpènes et autres COV du module « classique »

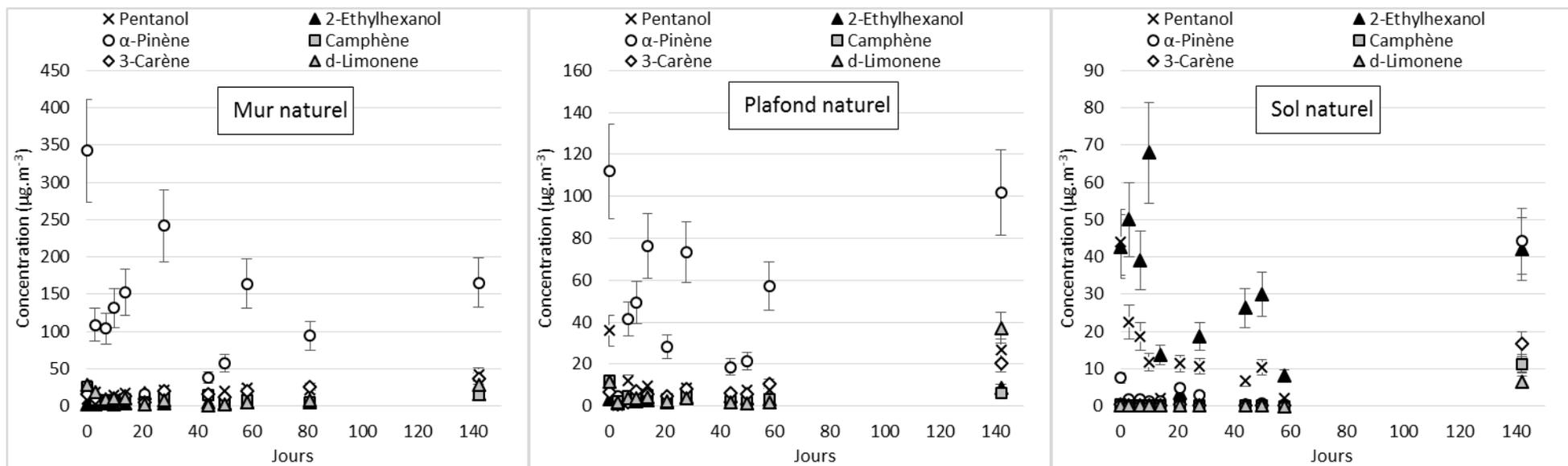


Figure 20 : Evolution des concentrations de surface en terpènes et autres COV du module « naturel »

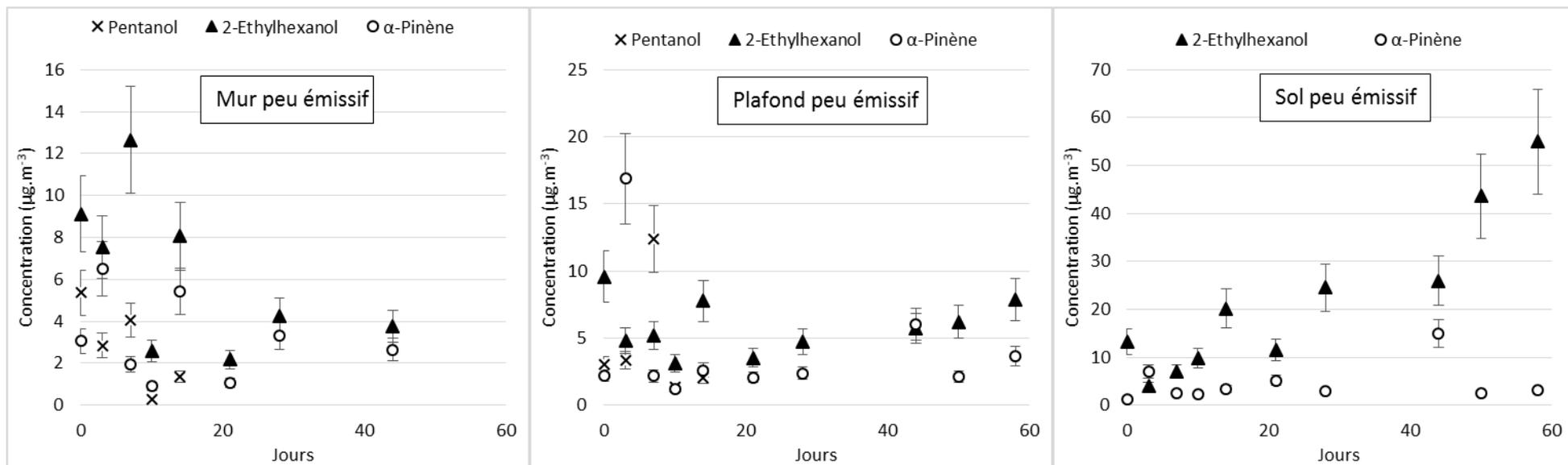


Figure 21 : Evolution des concentrations de surface en terpènes et autres COV du module « peu émissif »

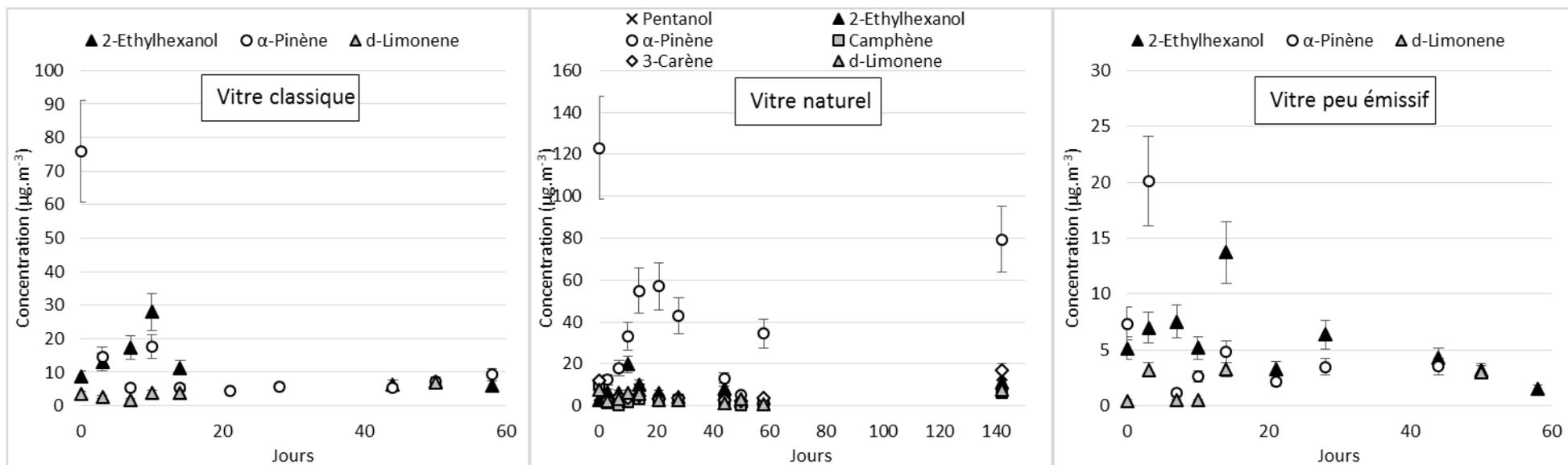


Figure 22 : Evolution des concentrations de surface en terpènes et autres COV des vitres des 3 modules

5.2 Impact du changement d'échelle

Les émissions des assemblages mesurées en conditions réelles ont été comparées aux émissions obtenues en laboratoire pour les mêmes matériaux seuls et assemblés (Tableau 11). Cette comparaison permet d'évaluer l'impact de la mise en œuvre réelle des matériaux et du changement d'échelle par rapport aux essais en laboratoire. Il est nécessaire de rappeler que dans le cas des essais *in situ*, les assemblages sol et mur sont mis en œuvre dans un même volume. Il peut donc y avoir des échanges de polluants d'un assemblage vers un autre.

Pour rappel, les résultats obtenus en laboratoire ont mis en évidence que les émissions des assemblages de matériaux sont généralement moins élevées que la somme des émissions des matériaux seuls (cf. chapitre 2, Tableau 11). De même, pour les modules, nous avons pu constater que les concentrations de surface des assemblages étaient généralement inférieures à la somme des concentrations de surface des matériaux seuls mesurées en laboratoire. De plus, dans la majorité des cas, nous pouvons constater que les concentrations de surface des assemblages mis en œuvre dans les modules sont équivalentes ou du même ordre de grandeur que celles des assemblages mesurées en laboratoire. Cependant, quelques exceptions sont observées. Les concentrations de surface de toluène, éthylbenzène, xylènes, et styrène sont toujours supérieures aux valeurs mesurées en laboratoire (somme des matériaux seuls et assemblage). Ces composés n'avaient pas été détectés dans les essais en laboratoire sur les matériaux seuls et assemblés (excepté pour le sol peu émissif). Nous avons déjà pu constater que ces composés ont pour source le joint d'étanchéité utilisé dans le module avant mise en œuvre des matériaux (cf. § 4.1). Les concentrations mesurées dans les modules à la surface des assemblages résulteraient donc de l'adsorption de ces composés ou de leur diffusion vers la surface à partir du joint d'étanchéité.

Nous pouvons constater que de manière générale, les valeurs des concentrations de surface de formaldéhyde sont, pour toutes les surfaces, soient comprises entre la valeur obtenue pour la somme des matériaux seuls et celle des assemblages en laboratoire, soient supérieures à ces deux valeurs. De même, dans le module « peu émissif », nous pouvons constater que l'assemblage « mur » émet de grandes quantités d'hexanal qui sont bien supérieures aux émissions mesurées en laboratoire. Dans le cas des surfaces de mur, les émetteurs principaux de formaldéhyde et d'hexanal dans le module « peu émissif » sont les peintures appliquées en deux couches. Les différences ainsi observées peuvent être induites par une différence dans la masse de peinture appliquée sur le plâtre ainsi que dans les conditions de séchage. Dans le cas des sols, ces concentrations en formaldéhyde supérieures aux valeurs obtenues en laboratoire peuvent être causées par l'adsorption de formaldéhyde provenant des murs et des plafonds.

Les surfaces du module « classique », le mur du module « peu émissif », et le mur du module « naturel » présentent des émissions d' α -pinène supérieures à celles mesurées en laboratoire pour les assemblages, voir même supérieures à celles de la somme des émissions des matériaux seuls. Nous constatons que les murs du module « classique » émettent ce composé alors qu'il n'a pas été détecté en laboratoire. Dans le cas du sol, ce composé avait été détecté uniquement pour l'assemblage. Ceci suggère que la source majoritaire en α -pinène est la colle du sol qui n'a pas séché de la même manière lors d'un essai seul puis assemblé. La concentration mesurée sur le mur du module « classique » est de $6,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ alors que la concentration mesurée à la surface du sol est de $43,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Dans ce cas, la présence d' α -pinène sur le mur pourrait être attribuée à un échange de polluants entre le mur et le sol. La

concentration mesurée sur le sol *in situ* ($43,8 \mu\text{g.m}^{-3}$) est inférieure à l'assemblage ($25,6 \mu\text{g.m}^{-3}$). Dans le cas du mur « peu émissif », la concentration mesurée *in situ* ($6,5 \mu\text{g.m}^{-3}$) est supérieure à la concentration mesurée en laboratoire pour l'assemblage ($3,4 \mu\text{g.m}^{-3}$). Similairement, le mur « naturel » présente une concentration de surface *in situ* ($109 \mu\text{g.m}^{-3}$) supérieure à la concentration de l'assemblage mesurée en laboratoire ($53,3 \mu\text{g.m}^{-3}$). Ces différences proches d'un facteur 2 peuvent peut-être s'expliquer par la différence de mise en œuvre entre le laboratoire et les modules, mais aussi par des échanges de polluants entre les matériaux.

Dans le cas du sol du module « naturel », nous pouvons constater que les émissions mesurées pour tous les composés exceptés pour les terpènes sont supérieures aux sommes des émissions des matériaux seuls et aux émissions de l'assemblage mesurées en laboratoire. Ce résultat peut être dû à une différence d'émission entre les lots étudiés en laboratoire et ceux mis en œuvre sur site. En effet, les lots de parquet massif étaient différents entre les deux études. Enfin, nous pouvons constater que le d-limonène, qui n'a été détecté pour aucun des matériaux ou des assemblages mesurés en laboratoire, est émis par le mur du module « naturel » et le sol du module « classique ». Nous pouvons supposer que les autres sources en terpènes que sont la peinture et le joint du carrelage en contiennent et peuvent donc en émettre. Ce composé n'ayant pas été détecté lors des essais en conditions de laboratoire, sa présence dans les modules pourrait s'expliquer par une différence de mise en œuvre (masse appliquée) et/ou une différence de séchage entre les deux types d'essais.

En conclusion, cette étude a montré que de manière générale, les résultats obtenus sur les assemblages en conditions de laboratoire sont du même ordre de grandeur que les résultats obtenus *in situ* : hexanal pour le sol avec $34,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $26,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ et pour le mur avec $14,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $18,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans le module « classique » ; le pentanol avec $25,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $18,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le mur du module « naturel » ; ainsi que l'acétaldéhyde pour le mur avec $76,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $70,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ et pour le sol avec $40,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $42,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans le module « peu émissif ». Cependant, des différences importantes peuvent survenir en fonction de la mise en œuvre, en particulier dans le cas des aldéhydes et pour les matériaux liquides. Cela pourrait notamment s'expliquer par des différences de mise en œuvre des matériaux et assemblages en laboratoire et dans les modules. De plus, sur certaines surfaces, nous avons quantifié certains composés qui n'avaient pas été détectés lors des essais en laboratoire, en particulier en toluène, éthylbenzène et xylène. Cela pourrait être dû à des échanges de polluants entre les différentes surfaces : contamination du sol par les murs et le plafond (au pentanol dans le module « naturel » ou à l'hexanal dans le module « peu émissif » par exemple), ou contamination des murs et du plafond par le sol (2-éthylhexanol et α -pinène dans le cas du module « classique » par exemple). Ces phénomènes d'adsorption et désorption des polluants pourraient donc avoir un impact significatif sur la qualité de l'air intérieur.

Tableau 11 : Comparaison des résultats de la somme des émissions des matériaux seuls (Σ), des émissions des assemblages en laboratoire (Assemblage) et mis en œuvre dans les 3 modules QAI&Co (In-situ) selon la méthodologie DOSEC®-SPME à 3 jours ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

ASSEMBLAGES MURS	Classique			Naturel			Peu émissif		
	Σ	Assemblage	In situ	Σ	Assemblage	In situ	Σ	Assemblage	In situ
Formaldéhyde	261	38,7	303	134	18,0	80,7	12,4	46,8	22,0
Acétaldéhyde	97,5	58,9	37,2	599	154	82,3	194	76,4	70,4
Propanal	4,9	2,6	3,1	174	19,9	12,7	8,4	3,0	6,3
Hexanal	61,6	14,4	18,6	2945	514	280	103	40,7	160
Toluène	< LD	< LD	3,9	< LD	< LD	4,8	< LD	< LD	27,7
Ethylbenzène	< LD	< LD	30,8	< LD	< LD	29,7	< LD	< LD	43,0
m/p-Xylène	< LD	< LD	98,2	< LD	< LD	105	< LD	< LD	110
o-Xylène	< LD	< LD	56,8	< LD	< LD	60,9	< LD	< LD	57,5
Styrène	< LD	< LD	11,0	< LD	7,3	12,8	1,7	< LD	26,2
Pentanol	40,0	< LD	< LD	824	25,6	18,7	< LD	< LD	2,8
2-Ethylhexanol	< LD	15,4	5,3	< LD	< LD	2,8	< LD	14,4	7,5
α -Pinène	< LD	< LD	6,3	214	53,3	109	< LD	3,4	6,5
Camphène	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	7,8	< LD	< LD	< LD
3-Carène	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	11,1	< LD	< LD	< LD
d-Limonène	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	19,4	< LD	< LD	< LD
ASSEMBLAGES SOLS	Σ	Assemblage	In situ	Σ	Assemblage	In situ	Σ	Assemblage	In situ
Formaldéhyde	101	15,5	39,9	26,5	9,6	33,8	-	9,6	7,2
Acétaldéhyde	673	148	94,3	288	19,1	509	-	40,3	42,9
Propanal	187	10,5	< LD	8,0	< LD	17,0	-	< LD	1,7
Hexanal	849	34,8	26,8	242	11,6	681	-	< LD	13,2
Toluène	5,2	< LD	17,2	< LD	< LD	2,8	-	6,5	34,6
Ethylbenzène	< LD	< LD	28,8	< LD	< LD	25,9	-	68,4	35,8
m/p-Xylène	< LD	< LD	76,9	3,7	< LD	31,2	-	< LD	104
o-Xylène	< LD	< LD	39,6	< LD	< LD	18,6	-	< LD	51,8
Styrène	2,2	< LD	15,1	< LD	< LD	5,5	-	90,6	18,9
Pentanol	240	< LD	7,4	21,3	< LD	22,6	-	< LD	< LD
2-Ethylhexanol	415	1212	251	< LD	15,5	50,0	-	8,0	4,0
α -Pinène	< LD	25,6	43,8	1,8	2,8	1,9	-	10,8	7,0
Camphène	< LD	< LD	< LD	< LD	4,6	< LD	-	< LD	< LD
d-Limonène	< LD	< LD	64,8	< LD	< LD	< LD	-	< LD	< LD

6 EVOLUTION DE LA QUALITE DE L'AIR INTERIEUR DANS LES MODULES

Les résultats obtenus lors du suivi cinétique de la qualité de l'air dans les modules sont présentés en Figure 23, 24, et 25. Nous pouvons constater que les composés détectés sont les mêmes que les composés détectés lors des mesures en DOSEC®-SPME : cela indique que les principales sources de COV dans l'air sont les matériaux de construction et de décoration.

Lors de cette étude, nous avons pu constater une grande variabilité des concentrations mesurées dans l'air des modules. Nous pouvons supposer que la source de cette variabilité serait liée à un problème de prélèvement. Cependant, ce problème n'a pas pu être précisément identifié, les mesures *in situ* du suivi cinétique ayant été effectuées antérieurement aux essais de confirmation de la méthode (répétabilité et tests des modes d'échantillonnage) présentés au paragraphe 3.3. En conséquence, ces résultats ne peuvent être correctement exploités excepté les deux points supplémentaires du module « naturel » à 71 et 142 jours qui ont été effectués après les essais de confirmation de la méthode (Cf. § 3.3). Ces données seront utilisées dans le chapitre 5 suivant comme données d'entrée des modèles prédictifs étudiés.

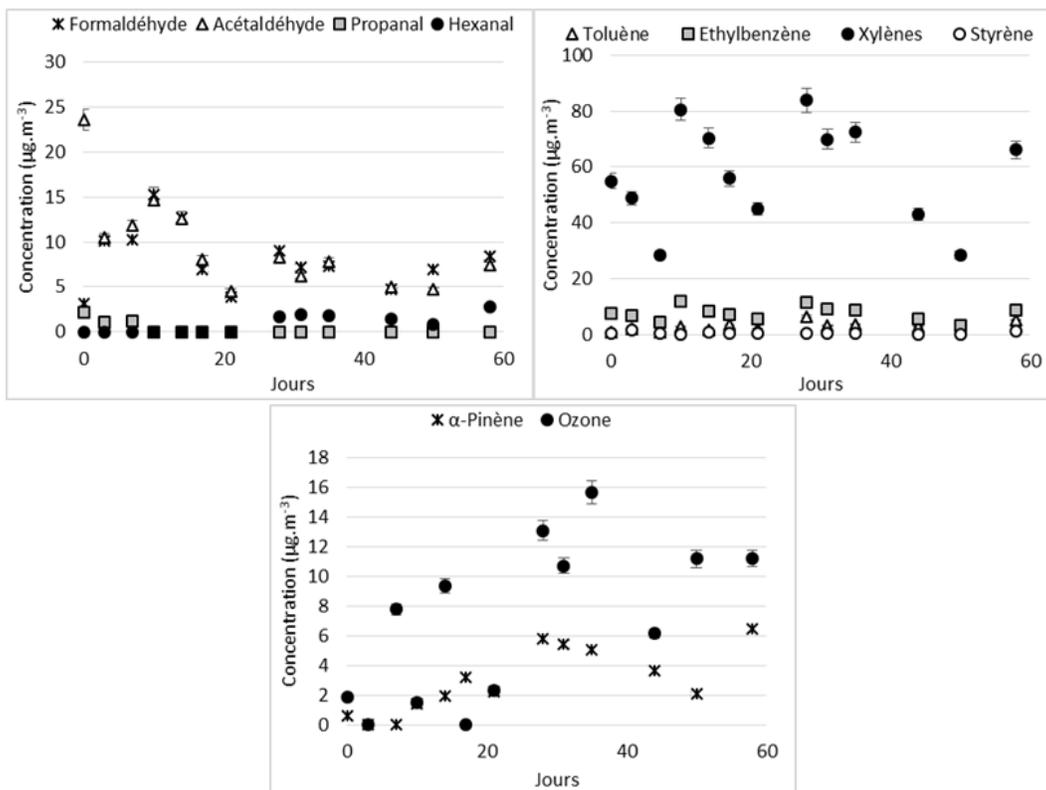


Figure 23 : Évolution des concentrations en aldéhydes, COV et ozone dans l'air du module « classique »

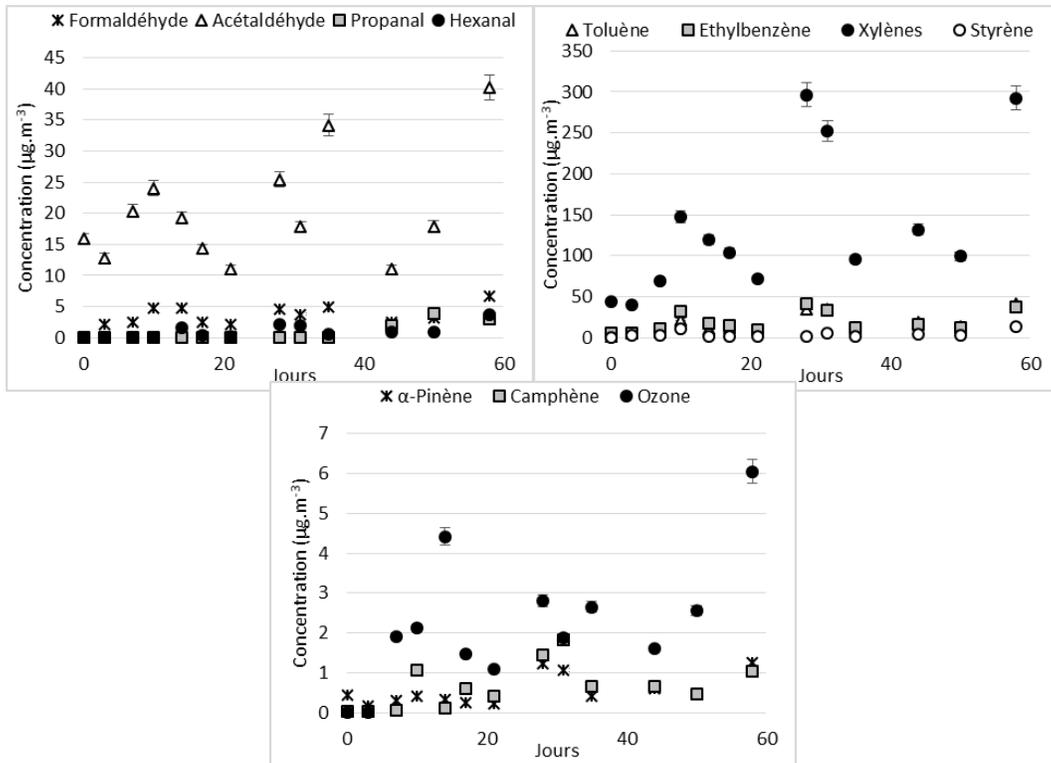


Figure 24 : Évolution des concentrations en aldéhydes, COV, et ozone dans l'air du module « peu émissif »

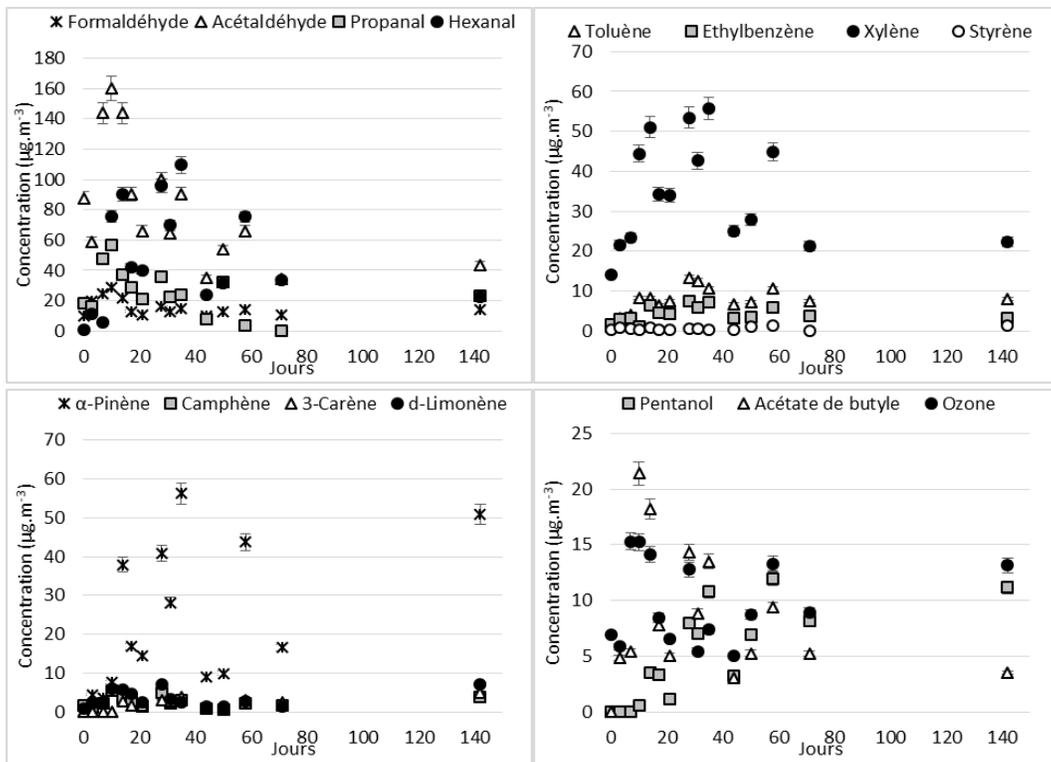


Figure 25 : Évolution des concentrations en aldéhydes, COV, et ozone dans l'air du module « naturel »

CONCLUSION

Le travail présenté dans ce chapitre avait pour objectif d'évaluer les effets d'un changement d'échelle sur les émissions des matériaux dans des conditions de mise en œuvre réelles. Afin de mettre en œuvre en conditions réelles les matériaux précédemment testés en laboratoire (cf. chapitre 2) tout en maintenant les conditions de température, d'humidité relative et de taux de renouvellement d'air de la norme ISO 16000-9, la plateforme d'essai QAI&Co a été développée par Nobatek/INEF4. Cette plateforme, installée à Anglet, est constituée de 3 modules indépendants préfabriqués en béton. Dans ces modules, il est possible de changer les matériaux à l'intérieur à volonté. Les différents paramètres de ces modules tels que la température, l'humidité relative, l'étanchéité et le taux de renouvellement d'air ont été mesurés. Nous avons pu constater que la pénétration du soleil dans les modules ne permettait pas une régulation optimale de la température et de l'humidité. Cependant, en fermant les volets, il semble possible de stabiliser la température et le taux d'humidité autour des valeurs souhaitées. D'autre part, les modules sont très étanches à l'air (valeurs mesurées en-dessous des valeurs réglementaires). Les taux de renouvellement d'air mesurés sont différents entre les 3 modules mais restent proches de leur valeur cible de $0,5 \text{ h}^{-1}$. Ce dernier paramètre devra être plus régulièrement évalué lors des prochaines campagnes afin d'éviter tout dérèglement du système lors de la mise en œuvre des matériaux dans les modules. Enfin, des mesures de qualité de l'air intérieur (fond de pollution) dans les modules avant la mise en œuvre des matériaux ont montré que l'enveloppe des modules émet de fortes concentrations en composés TEX. La source de cette pollution a été identifiée comme étant le joint permettant l'étanchéité entre les murs et le plafond. Bien que cette pollution ait été constatée lors de la campagne de mesure, celle-ci a fortement diminuée au cours du temps. Une surventilation avant les prochaines études permettra d'obtenir un fond de pollution bas dans les modules.

Les matériaux testés en laboratoire ont pu être mis en œuvre en 2 semaines simultanément dans les 3 modules. Afin de valider la bonne homogénéisation spatiale des concentrations de polluants dans le volume du module, et de valider le système permettant la réalisation des mesures d'air intérieur à partir de l'extérieur du module, deux expériences ont été réalisées. D'autres essais préliminaires ont permis de mettre en évidence que les niveaux d'émissions sont différents en fonction de la zone mesurée à l'aide du couplage DOSEC®-SPME. Cette différence résulte certainement d'une mise en œuvre non homogène (épaisseur de peinture, joint sur des plaques de plâtre,...). Lors de cette étude, il a été mis en évidence que les concentrations moyennes de surface des matériaux mis en œuvre nécessitent l'utilisation de plusieurs cellules DOSEC® en parallèle (3 minimum pour une surface comportant des matériaux hétérogènes). Dans notre étude, nous avons décidé d'effectuer les mesures d'émission systématiquement au même endroit sur chaque surface afin de ne pas introduire cette incertitude dans nos résultats.

Suite à la validation des systèmes de mesure et de la méthodologie à suivre, une campagne de mesure a été lancée afin de suivre l'évolution de la qualité de l'air intérieur ainsi que l'évolution des concentrations de surface des assemblages sur une période de 60 jours (jusqu'à 150 jours dans le module « naturel »). La comparaison des mesures d'émission en laboratoire et en conditions réelles a montré que les émissions des matériaux en conditions réelles sont généralement équivalentes à celles mesurées pour les assemblages en laboratoire mais pas dans tous les cas. Cependant, cette observation n'est valable que dans le cas où les matériaux sont soumis aux conditions décrites dans la série de norme ISO 16000 (température, humidité,...). En effet, nous avons aussi pu constater lors des 2 premières semaines que

l'ensoleillement a un impact sur les émissions des matériaux. Dans le cas où les matériaux sont soumis au rayonnement solaire, ils émettent de fortes concentrations de COV, qui sont bien supérieures à celles émises en l'absence de rayonnement solaire, en particulier pour les composés aldéhydes. D'autre part, nous avons pu également montrer que la méthode de séchage de la peinture (différente entre les essais en laboratoire et les essais en conditions réelles), et donc la mise en œuvre, a un impact direct sur les émissions des surfaces des murs.

De plus, les essais en laboratoire ne permettent pas d'estimer les échanges de polluants d'une surface à l'autre. Or, les essais *in situ* ont pu montrer que ce processus impacte les concentrations de surface des matériaux. En effet, certains composés émis uniquement par les murs et les plafonds ont par la suite été émis par les sols et inversement. De plus, la vitre, qui est un matériau non émetteur, présente des valeurs de concentration de surface non nulles pour l'ensemble des composés émis par les assemblages mis en œuvre sur le sol, les murs, et les plafonds.

L'ensemble de ces résultats permettent de mettre en évidence l'intérêt d'étudier les émissions de matériaux de construction en conditions réelles plutôt qu'en laboratoire afin d'évaluer correctement leur impact sur la qualité de l'air intérieur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. Cantau, N. Costarramone, V. Desauziers, A. Evstratov, L. Galsmonies, S. Lacombe, C. Pecheyran, and J.-C. Roux, "Traitement de l'air par photocatalyse : Performance et innocuité de systèmes et matériaux," pp. 166, 2015. [Online]. Available : <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/traitement-air-interieur-performance-et-innocuite-systemes-et-materiaux-photocatalytiques-201508.pdf>
- [2] F. Maupetit, J. Nicolle, M. Nicolas, P. Blondeau, U. D. La Rochelle, and L. Rochelle, "Comparison of VOCs emissions from individual and combined building products," in *Indoor air 2016 Conference*, 2016.
- [3] AFNOR Certification, "NF EN 13829 Février 2001 - Détermination de la perméabilité à l'air des bâtiments," 2009.
- [4] Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie, "Réglementation Thermique 2012," 2011. [Online]. Available: <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Chapitre-I-La-reglementation.html>. [Accessed: 27-Apr-2015].
- [5] T. Salthammer, "Formaldehyde concentrations and air exchange rates in European housings," in *Indoor air 2018 Conference*, 2018.
- [6] R. N. Dietz and E. A. Cote, "Air infiltration measurements in a home using a convenient perfluorocarbon tracer technique," *Environ. Int.*, vol. 8, no. 1–6, pp. 419–433, 1982.
- [7] A. Blondel and H. Plaisance, "Screening of formaldehyde indoor sources and quantification of their emission using a passive sampler," *Build. Environ.*, vol. 46, no. 6, pp. 1284–1291, 2011.
- [8] H. Guo, L. Morawska, C. He, and D. Gilbert, "Impact of ventilation scenario on air exchange rates and on indoor particle number concentrations in an air-conditioned classroom," *Atmos. Environ.*, vol. 42, no. 4, pp. 757–768, 2008.
- [9] V. Larroque, V. Desauziers, and P. Mocho, "Study of preservation of polydimethylsiloxane/Carboxen solid-phase microextraction fibres before and after sampling of volatile organic compounds in indoor air," *J. Chromatogr. A*, vol. 1124, no. 1–2, pp. 106–111, 2006.
- [10] A. Detournay, S. Sauvage, N. Locoge, V. Gaudion, T. Leonardis, I. Fronval, P. Kaluzny, and J. C. Galloo, "Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas," *J. Environ. Monit.*, vol. 13, no. 4, pp. 983–990, 2011.
- [11] J. Vignau-Laulhere, H. Plaisance, P. Mocho, K. Raulin, Y. Bigay, and V. Desauziers, "Performance of the Radiello diffusive sampler for formaldehyde measurement: the influence of exposure conditions and ozone interference," *Anal. Methods*, vol. 7, no. 13, pp. 5497–5503, 2015.
- [12] S. Uchiyama, S. Naito, M. Matsumoto, Y. Inaba, and N. Kunugita, "Improved measurement of ozone and carbonyls using a dual-bed sampling cartridge containing trans-1,2-bis(2-pyridyl)ethylene and 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica," *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 15, pp. 6552–6557, 2009.
- [13] C. C. (1800) Fda, "Guidance for industry Q2B validation of analytical procedures: methodology," *Fed. Regist.*, p. 12, 1996.
- [14] H. Plaisance, J. Vignau-Laulhere, P. Mocho, N. Sauvat, K. Raulin, and V. Desauziers, "Volatile organic compounds concentrations during the construction process in newly-built timber-frame houses: source identification and emission kinetics," *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 19, no. 5, pp. 696–710, 2017.
- [15] S. Nalli, O. J. Horn, A. R. Grochowalski, D. G. Cooper, and J. A. Nicell, "Origin of 2-ethylhexanol as a VOC," *Environ. Pollut.*, vol. 140, no. 1, pp. 181–185, 2006.

**CHAPITRE 5 : MODÈLES SIMPLES DE LA PRÉDICTION DE LA QUALITÉ DE L'AIR
INTÉRIEUR**

SOMMAIRE

1	OBJECTIF	164
2	DESCRIPTION DES MODELES MONOZONES	164
2.1	Modèle monozone à partir des taux d'émission (V0)	164
2.2	Modèle monozone à partir des concentrations de surface (V1)	165
2.3	Modèle monozone avec prise en compte des processus de sorption (V2)	167
3	APPLICATION DES 3 MODELES MONOZONE	168
3.1	Condition d'application des différents modèles	168
3.2	Modèle monozone taux d'émission (V0)	170
3.3	Modèle monozone concentrations de surface (V1)	171
3.4	Modèle monozone avec prise en compte des processus de sorption (V2)	173
4	COMPARAISON DES RESULTATS DES DIFFERENTS MODELES	174
5	PRESENTATION DU SITE CONTENANT LES BASES DE DONNEES ET LE MODELE	175
	CONCLUSION	175
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	176

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1 : Modèle monozone avec émission/dépôt de polluants en système ouvert</i>	<i>165</i>
<i>Figure 2 : Schéma des échanges entre les matériaux, l'air extérieur et intérieur</i>	<i>167</i>
<i>Figure 3 : Schéma du module « naturel ».....</i>	<i>169</i>
<i>Figure 4 : Évolution de la concentration en formaldéhyde au cours du temps dans le module « naturel ».....</i>	<i>170</i>

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Matériaux constitutifs du module « naturel » et leur surface</i>	<i>169</i>
<i>Tableau 2 : Données d'entrée du modèle monozone basé sur les taux d'émission (V0)</i>	<i>170</i>
<i>Tableau 3 : Résultats de la modélisation de la qualité de l'air intérieur du module « naturel » avec le modèle monozone V0 pour 4 données d'entrée différentes ainsi que la concentration mesurée</i>	<i>171</i>
<i>Tableau 4 : Données d'entrée du modèle monozone basé sur les concentrations de surface (V1)</i>	<i>172</i>
<i>Tableau 5 : Résultat de la modélisation de la qualité de l'air intérieur du module « naturel » avec le modèle monozone V1 pour 3 données d'entrée différentes ainsi que la concentration mesurée</i>	<i>172</i>
<i>Tableau 6 : Données d'entrée du modèle monozone basé sur les processus de sorption, les taux d'émission et les concentrations de surface (V2)</i>	<i>173</i>
<i>Tableau 7 : Concentrations modélisées ($\mu\text{g.m}^{-3}$) à l'aide du modèle V2 en utilisant 2 taux d'émission et 2 concentrations de surface différents ainsi que la concentration mesurée</i>	<i>174</i>
<i>Tableau 8 : Concentration mesurée et concentration modélisée la plus pertinente pour les modèles V0, V1 et V2.</i>	<i>174</i>

1 OBJECTIF

Ce chapitre est consacré au développement et à l'application de modèles simples de prédiction de la qualité de l'air intérieur. Ces modèles s'appuieront sur les différentes données obtenues lors des études réalisées en laboratoire ou dans la plateforme QAI&Co (cf. chapitres 2, 3 et 4). Le but premier sera donc de tester les performances de ces différents modèles.

Les résultats de ces travaux seront consultables sur une page web. Elle contiendra des bases de données informatiques ainsi qu'une interface permettant d'utiliser les modèles prédictifs de la QAI.

Dans un premier temps, les 3 modèles monozones utilisés seront décrits. Les données d'entrée ainsi que les résultats obtenus seront par la suite comparés. Enfin, une courte présentation du site internet contenant les bases de données sera faite.

2 DESCRIPTION DES MODELES MONOZONES

Le modèle monozone (cf. chapitre 1 § 5.1) constitue le modèle le plus largement répandu pour la prédiction de la QAI compte tenu de sa facilité d'utilisation (cf. chapitre 1).

2.1 **Modèle monozone à partir des taux d'émission (V0)**

Dans ce type de modèle, le bâtiment est délimité par une enveloppe, qui constitue l'interface d'échange entre l'extérieur et l'intérieur de la pièce, dans laquelle les grandeurs intensives (température, pression, concentration en polluants) sont supposées uniformes. Le modèle repose sur l'écriture de la conservation de la matière dans la pièce considérée (Figure 1), conduisant à l'équation suivante [1], [2] :

$$V \frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^m (\tau_{ij} A_j) + F_{air} C_{ext} - F_{air} C_i - F_{dep} C_i \quad (1)$$

Avec V le volume de la pièce (m^3), τ_{ij} le taux d'émission en polluant i du matériau j ($\mu g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), A_j la surface du matériau j , F_{air} le flux d'air insufflé dans la pièce ($m^3 \cdot s^{-1}$), C_{ext} la concentration extérieure en polluant i ($\mu g \cdot m^{-3}$), C_i la concentration dans la pièce en polluant i ($\mu g \cdot m^{-3}$), et F_{dep} le flux de dépôt du polluant i à la surface des matériaux ($m^3 \cdot s^{-1}$).

En considérant les paramètres C_{ext} , F_{air} , F_{dep} constants, l'équation (1) possède une solution analytique de la forme :

$$C_i(t) = C_{i0} \exp\left(-\frac{(F_{dep} + F_{air})}{V} t\right) + \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ij} \frac{A_j}{V} + \frac{F_{air}}{V} C_{ext}}{\frac{F_{dep} + F_{air}}{V}} \left(1 - \exp\left(-\frac{(F_{dep} + F_{air})}{V} t\right)\right) \quad (2)$$

Avec C_{i0} la concentration en polluant i dans l'air intérieur à l'instant initial.

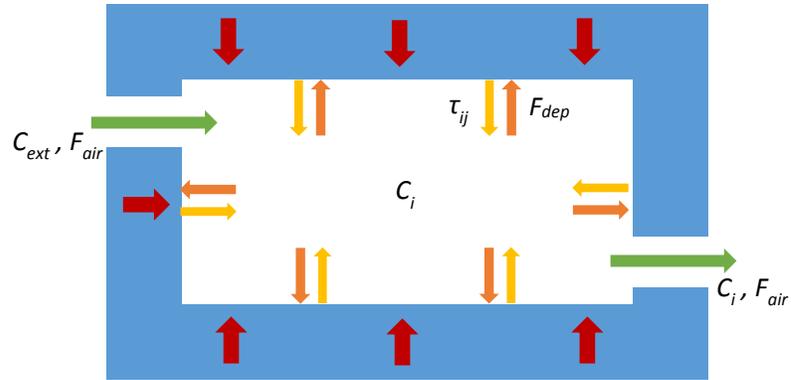


Figure 1 : Modèle monozone avec émission/dépôt de polluants en système ouvert

En régime permanent, l'équation (2) devient :

$$C_i = \frac{\sum_{j=1}^m (\tau_{ij} A_j) + F_{air} C_{ext}}{F_{air} + F_{dep}} \quad (3)$$

L'équation (3) sera appliquée dans le paragraphe 3.1 afin de calculer, à partir de résultats de taux d'émission obtenus en laboratoire, la concentration théorique en régime stationnaire présente dans une pièce contenant les matériaux testés.

2.2 Modèle monozone à partir des concentrations de surface (V1)

Lors de précédents travaux, Bourdin et al. [3] ont proposé un modèle monozone permettant d'évaluer la concentration dans l'air d'une pièce en formaldéhyde à partir des concentrations de surface obtenues avec le couplage DOSEC®-SPME. Un bilan de matière, similaire à l'équation (1), décrit l'évolution de la concentration dans la pièce :

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^m Q_{ij} + \lambda C_{ext} - \lambda C_i \quad (4)$$

Avec Q_{ij} le flux massique de polluant i par unité de volume associé au matériau j ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), et λ le taux de renouvellement d'air de la pièce (s^{-1}).

À l'interface air / matériau, le transfert de polluants dans la couche limite peut s'exprimer suivant l'équation (5) :

$$Q_{ij} = h_{ij} \frac{A_j}{V} (C_{sij} - C_i) \quad (5)$$

Avec h_{ij} le coefficient de transfert convectif du polluant i dans la couche limite sur le matériau j ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), et C_{sij} la concentration en phase gazeuse du polluant i à l'interface air / matériau ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

En combinant les équations (4) et (5) nous obtenons :

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^m h_{ij} \frac{A_j}{V} C_{sij} + \lambda C_{ext} - \left(\sum_{j=1}^m h_{ij} \frac{A_j}{V} + \lambda \right) C_i \quad (6)$$

En régime permanent, l'équation (6) se simplifie comme suit :

$$C_i = \frac{\sum_{j=1}^m h_{ij} \frac{A_j}{V} C_{sij} + \lambda C_{ext}}{\sum_{j=1}^m h_{ij} \frac{A_j}{V} + \lambda} \quad (7)$$

En considérant un coefficient de transfert convectif moyen dans la pièce, l'équation (7) devient :

$$C_i = \frac{\frac{h_{ij}}{V} \sum_{j=1}^m A_j C_{sij} + \lambda C_{ext}}{\frac{h_{ij}}{V} \sum_{j=1}^m A_j + \lambda} \quad (8)$$

La concentration de surface des matériaux C_{sij} est obtenue à l'aide du couplage DOSEC®-SPME. La valeur moyenne du coefficient de transfert convectif doit quant à elle être calculée. Pour cela, de précédents travaux ont permis de le calculer de manière empirique en se basant sur les nombres de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) et Schmidt (Sc) dans le cas d'un régime laminaire [3]. Cependant, les premiers résultats obtenus lors de campagne de terrain ont montré une prédiction en formaldéhyde sous-évaluée par rapport aux concentrations présentes dans l'air intérieur. Ainsi, une seconde campagne a permis de rechercher une nouvelle voie afin de déterminer un coefficient de transfert convectif moyen dans la pièce [4]. L'utilisation poussée d'un modèle CFD (cf. chapitre 1) dans une pièce a permis d'établir une relation empirique de h_{ij} pour une gamme importante de géométrie de pièce et de flux d'air différents. L'équation empirique est présentée ci-dessous :

$$h_{ij} = Sh * D_{i\text{air}} / Lc \quad (9)$$

$$Sh = 0,04266 * Pe^{0,665} \quad (10)$$

$$Pe = U * Lc / D_{i\text{air}} \quad (11)$$

Avec $D_{i\text{air}}$ le coefficient de diffusion moléculaire ($m^2.s^{-1}$), Lc la longueur caractéristique de la pièce (m), et U la vitesse de l'air insufflée dans la pièce ($m.s^{-1}$).

Ce nouveau calcul de h_{ij} (équation (9)) a permis de calculer une concentration en formaldéhyde de $8,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ (contre $4,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ avec le précédent calcul de h_{ij}) pour une valeur expérimentale dans la pièce de $8,3 \mu\text{g.m}^{-3}$. Cependant, ces modèles n'ont pas encore pu être éprouvés en cas de fortes concentrations de formaldéhyde à la surface des matériaux.

De plus, ce modèle n'intègre pas de processus physique de surface tel que les processus de sorption. Or, le scénario simplifié mis en place en fin de chapitre 3 (pièce sans renouvellement d'air avec une

injection ponctuelle de $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ de formaldéhyde) a permis de montrer que ces processus pouvaient jouer un rôle. Enfin, ce modèle monozone ne permet pas d'effectuer une prédiction de l'évolution temporelle en polluant d'une pièce. Or, ce résultat pourrait être utile afin de déterminer le temps durant lequel les polluants ont des concentrations élevées suite à une rénovation ou une construction.

2.3 Modèle monozone avec prise en compte des processus de sorption (V2)

Ce dernier modèle monozone a pour but d'évaluer l'évolution temporelle de la concentration en polluants d'une pièce à partir des conditions initiales tout en ajoutant les processus de sorption à la surface des matériaux. Tout comme les modèles précédents, celui-ci se base sur la loi de conservation de la matière dans une pièce parfaitement mélangée. Les différents paramètres d'échanges entre les matériaux, l'air extérieur et l'air intérieur sont schématisés en Figure 2 ci-dessous :

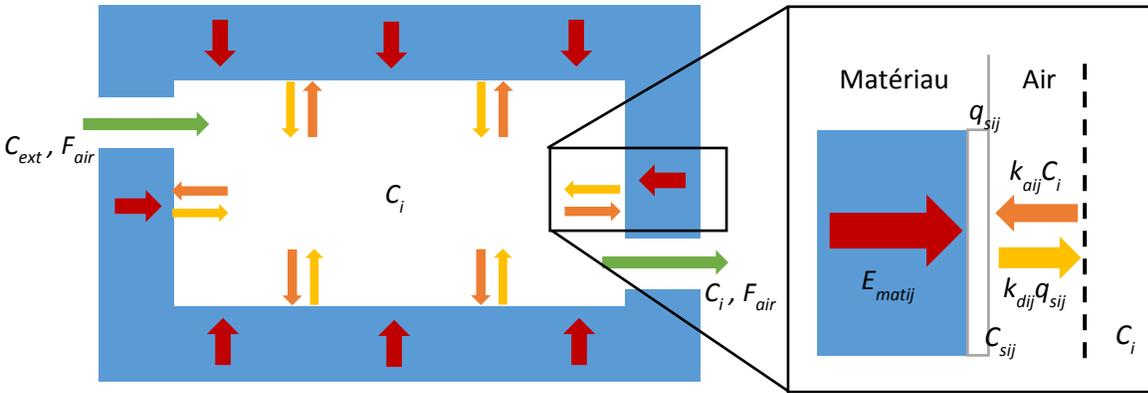


Figure 2 : Schéma des échanges entre les matériaux, l'air extérieur et intérieur

Le système comporte alors des sources de polluants (air extérieur et émission des matériaux) ainsi que des puits (extraction de l'air intérieur et dépôts à la surface des matériaux). Un bilan de matière du constituant i permet d'évaluer l'évolution de sa concentration en fonction du temps :

$$V \frac{dC_i}{dt} = F_{air} C_{ext} - F_{air} C_i + \sum_{j=1}^N k_{dij} q_{sij} A_j - \sum_{j=1}^N k_{aij} C_i A_j \quad (12)$$

Avec k_{dij} la constante cinétique de désorption du composé i pour le matériau j (s^{-1}), q_{sij} la quantité du polluant i adsorbée à la surface du matériau j ($\mu\text{g.m}^{-2}$), et k_{aij} la constante d'adsorption du polluant i à la surface du matériau j (m.s^{-1}).

La quantité en composé i à la surface du matériau (q_{sij}) dépend de l'émission du matériau, de l'adsorption de l'air vers la surface et de la désorption de la surface vers l'air :

$$\frac{dq_{sij}}{dt} = E_{matij} + k_{aij} C_i - k_{dij} q_{sij} \quad (13)$$

Avec E_{matij} la cinétique d'émission interne du composé i du matériau j ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

La cinétique d'émission du matériau (E_{matij}) est modélisée par une équation différentielle d'ordre 1 qui permet de prendre en compte le vieillissement du matériau (épuisement de la source en polluant) à l'aide de l'équation suivante :

$$E_{matij} = E_{0ij}e^{-k_{mij}t} \quad (14)$$

Avec E_{0ij} le taux d'émission du matériau j à $t = 0$ ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et k_{mij} la constante cinétique d'émission du matériau (s^{-1}).

Enfin, la quantité en polluant i à l'interface matériau / air est en équilibre avec la concentration en phase gaz à l'interface matériau / air :

$$q_{sij} = K_{ij}C_{sij} \text{ avec } K_{ij} = \frac{k_{aij}}{k_{dij}} \quad (15)$$

Le démarrage du calcul du modèle prédictif nécessite de déterminer les conditions initiales du système. Les équations (12) et (13) sont résolues numériquement à l'aide d'un programme codé en langage Python.

3 APPLICATION DES 3 MODELES MONOZONE

3.1 Condition d'application des différents modèles

Les différents modèles vont se baser sur les données d'entrée obtenues en laboratoire et *in situ* (cf. chapitre 2, 3, et 4). Cependant, le modèle V1 a été développé uniquement pour le formaldéhyde. De plus, dans le chapitre 3, les constantes d'adsorption et de désorption n'ont été obtenues que pour le formaldéhyde. Ces données étant nécessaires pour le modèle V2, nous nous concentrerons donc uniquement sur une modélisation du formaldéhyde pour les 3 modèles.

De plus, il a été relevé dans le chapitre 4 qu'une seule mesure à l'aide du couplage DOSEC®-SPME ne permet pas d'obtenir une concentration moyenne représentative d'une surface complète (mur, sol, plafond) dans nos conditions de test. Une campagne de mesure supplémentaire à 142 jours a été menée sur le module « naturel » afin d'obtenir des données fiables pour la modélisation en utilisant 3 cellules DOSEC® par surface. Notre étude ne pourra donc se baser que sur une seule campagne de mesure réalisée dans le module « naturel ». Ce module est constitué de 4 surfaces de matériaux comme présentés dans la Figure 3 et le Tableau 1 :

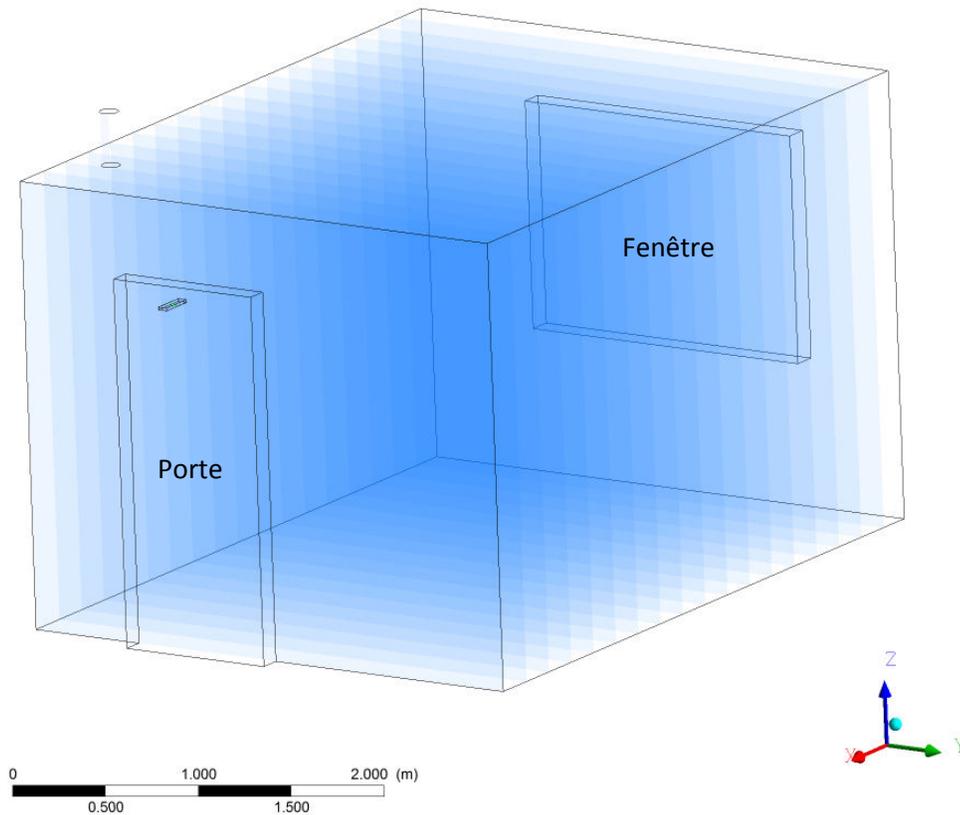


Figure 3 : Schéma du module « naturel »

Tableau 1 : Matériaux constitutifs du module « naturel » et leur surface

Type de surface	Porte et fenêtre	Sol	Murs	Plafond
Aire (m ²)	4,0	11,9	30,9	11,9
Matériaux constitutifs des surfaces	Verre	Parquet massif	Peinture biosourcée	Peinture biosourcée
		Isolant fibre de bois	Plaque de plâtre BA13	Plaque de plâtre BA13
			Enduit de rebouchage	Enduit de rebouchage
			Isolation fibre de bois	Isolation fibre de bois
			Panneaux OSB	Panneaux OSB

Enfin, les résultats pourront être comparés à la concentration en formaldéhyde mesurée dans l'air intérieur du module « naturel ». En effet, cette concentration a peu évolué au cours du temps à partir du 15^{ème} jour (Figure 4). Nous nous baserons sur la concentration de référence de $13,9 \pm 0,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ obtenu lors de la campagne supplémentaire à 142 jours du module « naturel ».

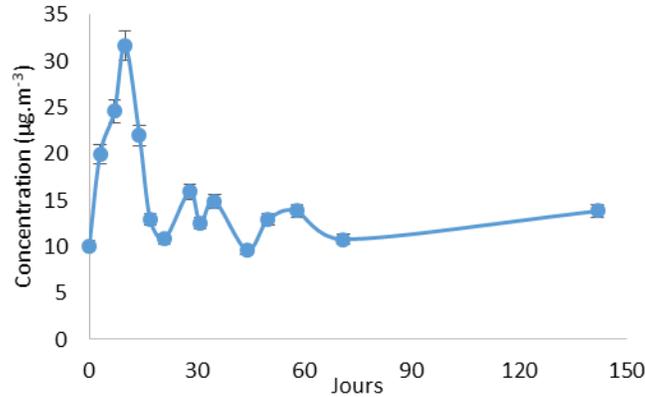


Figure 4 : Évolution de la concentration en formaldéhyde au cours du temps dans le module « naturel »

3.2 Modèle monozone taux d'émission (V0)

Le modèle monozone se basant sur les taux d'émission des matériaux nécessite de connaître les paramètres V , F_{air} , C_{ext} , τ_{ij} , A_j et F_{dep} . Grâce aux données obtenues qui sont présentées dans le chapitre 2 (norme NF EN ISO 16000-9), nous pouvons nous baser sur 4 taux d'émission différents :

- le taux d'émission à 3 jours pour les matériaux de surface seuls,
- le taux d'émission à 28 jours pour les matériaux de surface seuls,
- le taux d'émission à 3 jours pour les matériaux assemblés,
- le taux d'émission à 28 jours pour les matériaux assemblés.

Afin de pouvoir les comparer, le modèle monozone sera utilisé pour ces 4 configurations de données d'entrée. Les données d'entrée ainsi que les résultats de la modélisation V0 sont présentés dans les tableaux 2 et 3 ci-dessous :

Tableau 2 : Données d'entrée du modèle monozone basé sur les taux d'émission (V0)

V	m³	30			
F_{air}	m³.s⁻¹	3,33E-03			
C_{ext}	µg.m⁻³	0,9			
		Mur	Plafond	Sol	Vitre
A	m²	30,9	11,9	11,9	4
τ seul (3 jours)	µg.m⁻².s⁻¹	2,39E-03	2,39E-03	5,28E-04	0
τ seul (28 jours)	µg.m⁻².s⁻¹	1,47E-03	1,47E-03	6,11E-04	0
τ assemblé (3 jours)	µg.m⁻².s⁻¹	1,69E-03	1,69E-03	1,22E-03	0
τ assemblé (28 jours)	µg.m⁻².s⁻¹	1,06E-03	1,06E-03	1,11E-03	0

Tableau 3 : Résultats de la modélisation de la qualité de l'air intérieur du module « naturel » avec le modèle monozone V0 pour 4 données d'entrée différentes ainsi que la concentration mesurée

Taux d'émission utilisé	Matériaux à 3 jours seuls	Matériaux à 28 jours seuls	Matériaux à 3 jours assemblés	Matériaux à 28 jours assemblés	Concentration réelle mesurée
C_i modélisée ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	33,2 ± 5,0	21,8 ± 3,3	26,8 ± 4,0	18,4 ± 2,8	13,9 ± 0,7

La concentration obtenue pour les matériaux assemblés à 28 jours est la modélisation la plus pertinente par rapport à la concentration mesurée dans le module. Nous pouvons constater que les résultats de concentration à partir de données à 3 jours sont supérieurs à ceux basés sur des données à 28 jours. Ceci s'explique par des taux d'émission qui sont systématiquement supérieurs à 3 jours. De plus, les résultats obtenus pour les données issues des matériaux seuls sont supérieurs aux résultats pour les matériaux assemblés. Ceci était attendu puisque, comme vu dans le chapitre 2, les taux d'émission des assemblages sont généralement inférieurs aux taux d'émission des matériaux seuls (effet barrière, absorption de la peinture par le plâtre, etc.).

La concentration mesurée dans l'air du module est de $13,9 \pm 0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ au dernier jour de mesure (J+142, cf. Figure 4). Les données d'entrée permettant la meilleure modélisation sont les données obtenues avec des matériaux assemblés lorsque l'état stationnaire est atteint (28 jours de conditionnement). Ce résultat est logique puisque les données utilisées ont été obtenues dans les conditions les plus proches de celles appliquées au module « naturel » : mise en œuvre des matériaux et atteinte de l'état stationnaire.

Les données d'entrée de concentration de surface seront à présent intégrées dans le modèle suivant.

3.3 Modèle monozone concentrations de surface (V1)

Le modèle monozone V1 basé sur les concentrations de surface nécessite la connaissance de V , λ , C_{ext} , A_j , C_{sij} , $D_{i\text{air}}$, Lc , et U . Suite aux travaux présentés dans le chapitre 2 (couple DOSEC®-SPME), nous avons 3 scénarios pour les valeurs de concentration de surface C_s que nous pouvons prendre en compte dans ce modèle :

- la concentration de surface pour les matériaux seuls à 3 jours en laboratoire,
- la concentration de surface pour les matériaux assemblés à 3 jours en laboratoire,
- la concentration de surface moyenne des matériaux mis en œuvre dans le module « naturel » à J+142 (cf. chapitre 4).

Comme précédemment, les concentrations modélisées pourront directement être comparées à la concentration mesurée dans le module ($13,9 \pm 0,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de formaldéhyde). Les données d'entrée ainsi que les résultats de la modélisation sont présentés dans les tableaux 4 et 5 ci-dessous :

Tableau 4 : Données d'entrée du modèle monozone basé sur les concentrations de surface (V1)

V	m ³	30			
TRA	s ⁻¹	1,11E-04			
C _{ext}	µg.m ⁻³	0,9			
Di _{air}	m ² .s ⁻¹	1,67E-05			
LC	m	0,511			
U	m.s ⁻¹	1,89E-01			
		Mur	Plafond	Sol	Vitre
A	m ²	30,9	11,9	11,9	4
C _s seul (3 jours)	µg.m ⁻³	100,4	100,4	11	0
C _s assemblé (3 jours)	µg.m ⁻³	18	18	9,6	0
C _s <i>in situ</i> (142 jours)	µg.m ⁻³	38,4	44,5	31,9	20,3

Tableau 5 : Résultat de la modélisation de la qualité de l'air intérieur du module « naturel » avec le modèle monozone V1 pour 3 données d'entrée différentes ainsi que la concentration mesurée

C _s utilisée	Matériaux à 3 jours seuls	Matériaux à 3 jours assemblés	Matériaux <i>in situ</i> à 142 jours	Concentration mesurée
C _i modélisée (µg.m ⁻³)	67,1 ± 13,4	13,5 ± 2,7	33,0 ± 6,6	13,9 ± 0,7

Nous pouvons constater que les résultats de la modélisation sont très différents. Ces résultats suivent les niveaux de concentrations de surface mesurées : les concentrations de surface les plus élevées en formaldéhyde ont été mesurées en laboratoire pour les matériaux seuls et les concentrations les plus faibles en laboratoire pour les matériaux assemblés.

En comparant ces résultats à la concentration en formaldéhyde mesurée dans le module « naturel » (13,9 ± 0,7 µg.m⁻³), nous pouvons constater que la modélisation obtenue à partir des matériaux assemblés en laboratoire à 3 jours est efficace (13,5 µg.m⁻³). Toutefois, il est surprenant de noter que les valeurs de C_s *in situ* (142 jours) ne permettent pas l'obtention de la meilleure prédiction de ce modèle. De plus, le résultat obtenu avec les matériaux seuls est bien trop élevé (facteur 4,5). Les concentrations de surface élevées dans le cas des matériaux seuls en laboratoire s'expliquent par leur mise en œuvre. En effet, ces matériaux de surface sont, pour le mur et le plafond, des peintures directement appliquées sur une plaque de verre.

En résumé, contre toute attente, la modélisation effectuée à partir des données mesurées directement à la surface des matériaux mis en œuvre dans le module ne permet pas une bonne prédiction de la concentration dans l'air intérieur. Ce résultat demeure toutefois discutable, car il n'est lié qu'à une seule campagne de mesure. Il est également possible que cette modélisation monozone ne suffise pas à rendre compte de l'ensemble des phénomènes physiques et chimiques pouvant permettre de diminuer la concentration dans l'air intérieur, en particulier les processus de sorption qui peuvent jouer un rôle non négligeable (cf. chapitre 3). Ces processus seront pris en compte dans le modèle suivant.

3.4 Modèle monozone avec prise en compte des processus de sorption (V2)

La particularité de ce dernier modèle est l'utilisation des données présentées dans le chapitre 3 : les constantes d'adsorption et de désorption des matériaux de surface. De plus, nous aurons besoin des concentrations de surface des matériaux comme dans le modèle V1. Au vu des résultats obtenus dans le paragraphe précédent (cf. § 3.3), nous n'utiliserons que les concentrations de surface des assemblages obtenus en laboratoire à 3 jours et les concentrations de surface dans le module « naturel » à 142 jours qui ont permis d'obtenir les résultats les plus pertinents dans le modèle V1.

Enfin, les taux d'émission initiaux ainsi que les constantes cinétiques d'émission des matériaux sont nécessaires pour pouvoir utiliser ce modèle V2 (équation (14)). Comme présenté précédemment en Figure 4, la concentration de formaldéhyde varie peu (comprise entre $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $15 \mu\text{g.m}^{-3}$) à partir de du 15^{ème} jour. Nous pouvons donc considérer le taux d'émission en formaldéhyde pour les matériaux comme étant stable au cours du temps. Dans ces conditions, la constante cinétique d'émission du matériau k_{mij} tend vers 0. En appliquant cette hypothèse à l'équation (14), nous arrivons à l'égalité suivante :

$$E_{matij} = E_{0ij} \quad (16)$$

Grâce à l'équation (16), nous pouvons donc considérer les taux d'émission initiaux des matériaux comme étant égaux à leur taux d'émission en régime stationnaire. Au vu des résultats obtenus lors de la modélisation V0 du paragraphe 3.2, nous considérerons uniquement les taux d'émission des matériaux seuls et assemblés à 28 jours en laboratoire.

Les données d'entrée ainsi que les résultats de modélisation obtenus sont présentés dans les tableaux 6 et 7 :

Tableau 6 : Données d'entrée du modèle monozone basé sur les processus de sorption, les taux d'émission et les concentrations de surface (V2)

V	m³	30			
F_{air}	m³.s⁻¹	3,33E-03			
C_{ext}	µg.m⁻³	0,9			
		Mur	Plafond	Sol	Vitre
A	m²	30,9	11,9	11,9	4
k_d	s⁻¹	2,00E-03	2,00E-03	6,47E-05	1,01E-04
k_a	m.s⁻¹	4,42E-05	4,42E-05	6,14E-05	1,03E-05
C_{s in situ} (142 jours)	µg.m⁻³	38,4	44,5	31,9	20,3
C_{s assemblé} (3 jours)	µg.m⁻³	18	18	9,6	0
τ seul (28 jours)	µg.m⁻².s⁻¹	1,47E-03	1,47E-03	6,11E-04	0
τ assemblé (28 jours)	µg.m⁻².s⁻¹	1,06E-03	1,06E-03	1,11E-03	0

Tableau 7 : Concentrations modélisées ($\mu\text{g.m}^{-3}$) à l'aide du modèle V2 en utilisant 2 taux d'émission et 2 concentrations de surface différents ainsi que la concentration mesurée

Taux d'émission	Concentration de surface	Concentration modélisée	Concentration réelle
τ seul (28 jours)	C_s assemblé (3 jours)	$21,3 \pm 5,4$	$13,9 \pm 0,7$
τ seul (28 jours)	C_s <i>in situ</i> (142 jours)	$21,3 \pm 5,4$	$13,9 \pm 0,7$
τ assemblé (28 jours)	C_s assemblé (3 jours)	$18,0 \pm 4,5$	$13,9 \pm 0,7$
τ assemblé (28 jours)	C_s <i>in situ</i> (142 jours)	$17,9 \pm 4,5$	$13,9 \pm 0,7$

Tableau 7 mettent en évidence le rôle majeur des taux d'émission dans la prédiction de la QAI par le modèle V2 dans les conditions de test en module. En effet, bien que les concentrations de surface soient différentes, les résultats obtenus pour un même taux d'émission sont égaux ou proches. Au vu de cette tendance, il est logique de constater que les concentrations modélisées sont plus faibles dans le cas des taux d'émission obtenus pour les matériaux assemblés que pour les matériaux seuls comme lors de l'utilisation du modèle V0 (taux d'émission des assemblages inférieurs à ceux des matériaux seuls à 28 jours). De la même manière, les phénomènes de sorption semblent ne pas avoir d'effet sur la quantification de la concentration dans l'air intérieur du module.

Comme précédemment, nous pouvons comparer ces modélisations à la concentration mesurée dans le module « naturel » ($13,9 \pm 0,7 \mu\text{g.m}^{-3}$). Nous pouvons ainsi remarquer que tous les résultats surestiment la concentration dans le module. La concentration modélisée la plus proche s'appuie sur les données de taux d'émission des matériaux assemblés en laboratoire à 28 jours, leur mise en œuvre étant similaire à celle en module.

Nous pouvons à présent comparer les résultats de tous les modèles.

4 COMPARAISON DES RESULTATS DES DIFFERENTS MODELES

Nous allons à présent comparer les résultats de chacune des 3 modélisations. Nous nous limiterons à la valeur modélisée la plus proche de la concentration mesurée pour chacun des modèles.

Tableau 8 : Concentration mesurée et concentration modélisée la plus pertinente pour les modèles V0, V1 et V2.

Concentration réelle	V0	V1	V2
$13,9 \pm 0,7 \mu\text{g.m}^{-3}$	$18,4 \pm 2,8 \mu\text{g.m}^{-3}$	$13,5 \pm 2,7 \mu\text{g.m}^{-3}$	$17,9 \pm 4,5 \mu\text{g.m}^{-3}$

Au vu des résultats du Tableau 8, la modélisation la plus efficace a été le modèle monozone V1 prenant en compte les concentrations de surface obtenues en laboratoire à 3 jours pour les matériaux assemblés. Pour ce modèle, le paramètre clé est la détermination précise des concentrations de surface. Toutefois, il est surprenant de noter que les valeurs de C_s *in situ* (142 jours) ne permettent pas l'obtention de la meilleure prédiction de la QAI. Il faudrait prévoir des campagnes supplémentaires pour lever ce doute. Pour le modèle V2, les processus d'adsorption et de désorption semblent ne pas avoir d'influence sur la concentration en formaldéhyde dans l'air intérieur du module au même titre que les concentrations de surface.

5 PRESENTATION DU SITE CONTENANT LES BASES DE DONNEES ET LE MODELE

L'ensemble des données présentées dans le chapitre 2 et 3 a permis de créer 5 bases de données distinctes :

- Taux d'émission des matériaux en chambre d'émission CLIMPAQ à 3 et 28 jours (ISO)
- Concentrations de surface des matériaux à l'aide de la DOSEC®-SPME à 3 jours
- Taux d'émission des assemblages en chambre d'émission CLIMPAQ à 3 et 28 jours (ISO)
- Concentration de surface des assemblages à l'aide de la DOSEC®-SPME à 3 jours
- Constantes de sorption du formaldéhyde pour les 6 matériaux de surface des assemblages

Ces bases de données seront prochainement consultables et peuvent être couplées à un modèle prédictif de la qualité de l'air intérieur (<https://conceptqai.nobatek.com/>). Une interface utilisateur permet de simuler la mise en œuvre dans une pièce de matériaux contenus dans les bases de données (sélection des matériaux, de leurs surfaces respectives, du taux de renouvellement de l'air de la pièce, de son volume, etc.). Le modèle prédictif s'appuiera alors sur les données des bases de données afin de calculer une courbe d'évolution temporelle de la qualité de l'air intérieur dans la pièce simulée. Cette courbe visuelle permettra alors de comparer différentes configurations de matériaux afin d'optimiser au maximum la qualité de l'air intérieur avant les travaux.

CONCLUSION

Différents modèles simples prédictifs de la qualité de l'air intérieur ont été décrits et utilisés dans ce chapitre. Les résultats de ces modèles ont été comparés aux données *in situ* de la QAI du module « naturel » pour le formaldéhyde. L'évaluation de cette QAI *in situ* a permis de mettre en évidence la stabilisation de la concentration en formaldéhyde en conditions réelles.

L'application de ces 3 modèles monozone a mis en évidence une surévaluation générale des concentrations modélisées. Il s'avère que les modélisations obtenues à partir des modèles V0 et V2 sont les plus exactes lors de l'utilisation des données d'entrée les plus proches des conditions réelles de mise en œuvre des matériaux (taux d'émission des assemblages à 28 jours). Enfin, il a été mis en évidence que le taux d'émission initial était la donnée ayant le rôle le plus important lors de l'utilisation du modèle V2 dans nos conditions de test. En effet, un changement de concentrations de surface impacte peu le résultat contrairement à un changement de taux d'émission.

Le modèle V1 basé uniquement sur les concentrations de surface des matériaux est quant à lui le modèle le plus efficace. Il permet de déterminer une concentration dans la gamme de concentrations mesurées dans le module. Cependant, ce résultat a été obtenu en se basant sur les concentrations de surface en laboratoire des matériaux assemblés à 3 jours et non pas comme attendu avec des concentrations de surface mesurées *in situ*. Des campagnes de mesure supplémentaires devront être envisagées pour approfondir ce point.

Enfin, les bases de données informatiques ainsi qu'une interface graphique permettant une modélisation de la QAI à partir du choix des matériaux et des conditions environnementales ont été intégrées à une page web.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] National Research Council, *Indoor Pollutants*. 1981.
- [2] C. Garden, S. Semple, K. De Brouare, and INTERA B4 Project, "A review of existing indoor pollutant exposure data and models, Integrated Exposure for Risk," *Assess. Indoor Environ. (INTERA)*, 2011.
- [3] D. Bourdin, P. Mocho, H. Plaisance, and V. Desauziers, "Formaldehyde emission behavior of building materials: On-site measurements and modeling approach to predict indoor air pollution," *J. Hazard. Mater.*, vol. 280, pp. 164–173, 2014.
- [4] H. Plaisance, J. Vignau-Laulhere, P. Mocho, N. Sauvat, K. Raulin, and V. Desauziers, "Volatile organic compounds concentrations during the construction process in newly-built timber-frame houses: source identification and emission kinetics," *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 19, no. 5, pp. 696–710, 2017.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de ces travaux était de développer un outil d'aide au choix des matériaux pour les professionnels du bâtiment afin d'obtenir une bonne qualité de l'air intérieur dans des constructions neuves ou rénovées. La partie bibliographique de ces travaux a mis en avant l'importance de l'impact économique et sanitaire de la mauvaise qualité de l'air intérieur. Il a ainsi pu être montré que le choix de matériaux de construction et de décoration est un axe important d'amélioration de la qualité de l'air intérieur. De plus, il a aussi été mis en évidence que les émissions de ces matériaux n'étaient pas les seuls processus physico-chimiques pouvant impacter la qualité de l'air intérieur. Ainsi, les processus de sorption peuvent aussi contribuer à l'améliorer ou la dégrader. Un certain nombre de précédentes études de la QAI, les différentes méthodologies existantes pour évaluer la QAI, les émissions des matériaux, ainsi que les processus de sorption ont été présentés. Enfin, les principales approches de modélisations simples pour la prédiction des concentrations dans l'air intérieur ont été décrites.

Dans la seconde partie de ces travaux de thèse, les émissions en COV et aldéhydes d'une trentaine de matériaux ont été évaluées à l'aide de deux méthodologies distinctes. La première se base sur la norme NF EN ISO 16000-9 en chambre d'essai d'émission à l'aide de prélèvements actifs. La seconde se base sur la méthodologie DOSEC®-SPME à l'aide de prélèvements passifs. La comparaison des résultats obtenus a permis d'établir une relation linéaire entre les résultats des deux méthodologies pour le formaldéhyde. Cependant, il a pu aussi être mis en évidence des divergences entre les deux méthodes liées à la nature des matériaux : matériau brut, matériau avec revêtement de surface ou matériau liquide. Une étude complémentaire a ainsi montré des variations dans l'estimation des émissions en fonction des conditions de renouvellement d'air et de vitesse de l'air appliquées pour la méthode d'essai en chambre d'émission pouvant expliquer les écarts obtenus entre les méthodes. De nouvelles études restent cependant nécessaires pour confirmer et mieux comprendre ces processus. De plus, la corrélation des deux méthodologies n'a pu clairement être établie que pour le formaldéhyde émis par des matériaux bruts.

Cette partie a aussi permis d'évaluer l'effet de l'assemblage de matériaux sur leurs émissions en COV et aldéhydes. Le résultat principal est que les émissions d'un assemblage sont généralement inférieures à la somme des émissions des matériaux seuls. Il y a donc un effet d'assemblage conduisant à des effets barrières ou à des processus de sorption au sein de l'assemblage qui conduisent à un ralentissement des cinétiques d'émissions à court terme (28 jours).

Le développement d'un nouveau système permettant d'évaluer les constantes d'adsorption et de désorption des matériaux a été présenté dans la troisième partie de ces travaux. Ce développement est basé sur le couplage DOSEC®-SPME. Des premiers résultats ont pu être obtenus pour le formaldéhyde pour 8 matériaux différents. Il a ainsi pu être montré que ce montage est fonctionnel et permet d'évaluer les constantes d'adsorption et de désorption en prenant en compte l'influence de la sorption sur les surfaces du dispositif. La comparaison de ces résultats avec les données présentes dans la littérature reste difficile, car ces dernières sont peu nombreuses et obtenues dans des conditions expérimentales éloignées de celles de nos essais. Cependant, il a pu être montré que les résultats de sorption obtenus à l'aide de ce nouveau système sont proches de ceux des études *in situ*. Cette nouvelle méthodologie est donc prometteuse et pourra être facilement étendue à d'autres composés et matériaux afin de pouvoir effectuer un plus grand nombre de comparaisons avec de précédentes études.

Dans la quatrième partie de ces travaux, les assemblages caractérisés en laboratoire ont été mis en œuvre dans la plateforme QAI&Co à Nobatek/INEF4. Le fonctionnement de cette nouvelle plateforme a été complètement caractérisé et les émissions des matériaux mis en œuvre ont pu être suivies sur une période de 2 à 3 mois. Les 3 configurations ainsi mises en place (« classique », « peu émissive », et « naturelle ») ont montré de grandes disparités d'émissions en fonction des matériaux mis en œuvre. Il a pu être mis en évidence que les composés détectés en laboratoire ont aussi été détectés dans les modules comme les COV majoritaires. De plus, des processus d'échanges de polluants entre matériaux ont été mis en évidence (adsorption de composés sur les vitres par exemple).

Enfin, la dernière partie de ces travaux a consisté à se baser sur les différentes données d'émission, d'adsorption et de désorption du formaldéhyde, obtenues dans des conditions de laboratoire (chambre d'essai d'émission et couplage DOSEC[®]-SPME) et en conditions réelles (plateforme QAI&Co), pour tester différents modèles simple de prédiction de la qualité de l'air intérieur. Les valeurs de concentrations obtenues avec le modèle de prédiction en utilisant ces différentes bases de données et le modèle associé ont ainsi pu être comparées aux concentrations obtenues expérimentalement dans les conditions réelles du module « naturel ». Le modèle qui permet d'obtenir les valeurs théoriques les plus proches des valeurs expérimentales est celui se basant sur la méthodologie DOSEC[®]-SPME. Les modèles se basant sur les données obtenues en chambre d'essais d'émission, qui prennent en compte les émissions et les processus d'adsorption n'ont pas conduit à une meilleure prédiction de la qualité de l'air intérieur. Afin de consolider ce résultat, il serait intéressant de réaliser de nouvelles campagnes de mesure avec d'autres matériaux.

L'ensemble des données de ces travaux a pu être compilé dans une base de données numérique accessible sur une page web. Un modèle de qualité de l'air intérieur y est utilisable à l'aide d'une interface graphique en se basant sur les matériaux testés lors de ces travaux. Son utilisation permettra de donner des indications quant aux matériaux les plus intéressants à mettre œuvre pour avoir une bonne qualité de l'air intérieur. Il s'avère cependant nécessaire de continuer à effectuer des mesures afin de faire évoluer le base de données et de consolider les fondements du modèle implémenté.

ANNEXES

Méthode analytique TD/GC/MS/FID (tube Tenax TA®)

Les tubes Tenax TA® sont thermodésorbés (TD 650 Perkin Elmer) à 260 °C avec un débit de gaz vecteur de 50 mL.min⁻¹ pendant 15 min. Les composés désorbés sont piégés à -30 °C (Cryo trap en Tenax TA). Le piège est chauffé à 280 °C pour désorption et l'ensemble est injecté dans la colonne chromatographique à 1 mL.min⁻¹ avec un split de 6,3 % (outlet split). La colonne est constituée d'une phase de PDMS 5 % diphényl (Rxi-5ms 55 m x 0.25 mm x 0.25 µm, Restek) et est placée dans un four chromatographique. La programmation du four est : maintien à 45 °C pendant 5 min, augmentation de 1 °C.min⁻¹ jusqu'à 60 °C, augmentation de 3 °C.min⁻¹ jusqu'à 108 °C, maintien 1 min, augmentation de 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 300 °C et maintien pendant 15 min. Les composés séparés sont ensuite analysés avec une double détection par spectrométrie de masse et ionisation de flamme (GC/MS/FID) (GC/FID Agilent 7890A et MS Agilent 5975C).

Méthode analytique HPLC-UV (cartouche DNPH)

Les éluats des prélèvements sont analysés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec un détecteur UV (longueur d'onde à 360 nm) (Alliance Waters 2695 et PDA 2996). La colonne chromatographique (Allure AK 200 x 4,6 mm x 5 µm) permet d'effectuer la séparation des composés à l'aide d'une phase mobile eau/acétonitrile (H₂O/ACN) à 1,2 mL.min⁻¹. La partition H₂O/ACN (%) évolue comme suit : démarrage à 35/65 %, évolution à 30/70 % en 36 min, évolution à 0/100 % en 10 min et enfin maintien de 0/100 % pendant 14 min.

Méthode analytique TD/GC/MS/FID (tube Carbograph 4)

Les tubes Carbograph4 sont thermodésorbés (TurboMatrix 650, Perkin Elmer) à 350 °C pendant 10 min sous un débit de gaz vecteur de 35 mL.min⁻¹ avec un Inlet Split de 10 mL.min⁻¹. Les composés sont vaporisés avec une rampe de 40 °C.s⁻¹ jusqu'à 290 °C et sont envoyés vers la ligne de transfert à 250 °C. Un outlet split de 10 mL.min⁻¹ est appliqué et 1,2 mL.min⁻¹ sont envoyés vers la colonne chromatographique. La colonne est constituée d'une phase de PDMS 5 % diphényl (Elite-5 MS 60 m, 0,25 mm, 0,25 µm; Perkin Elmer) est montée dans chromatographe en phase gazeuse (Clarus® 680, Perkin Elmer). La température appliquée dans le four est de 35 °C pendant 10 min, puis une rampe de 3,5 °C.min⁻¹ jusqu'à 115 °C, et enfin une rampe de 20 °C.min⁻¹ jusqu'à 250 °C maintenu 1 min. Les composés sont ensuite séparés et analysés simultanément en FID et MS en mode FullScan (Clarus® SQ 8T, Perkin Elmer).

Méthode analytique HPLC-UV (cartouche BPE-DNPH)

Les éluats des cartouches DNPH sont analysés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec un détecteur UV (longueur d'onde à 360 nm) (Dionex Ultimate 3000 ; Thermo Scientific). La colonne chromatographique (RP-Amide 25cm * 4,6 mm, 5µm ; Ascentis®) permet de effectuer la séparation des composés à l'aide d'une phase mobile eau/acétonitrile (H₂O/ACN) à 1,9 mL.min⁻¹. La partition H₂O/ACN (%) évolue comme suit : démarrage à 45/55 %, maintenu 20 min, puis évolution à 75/25 % en 5 min, maintenu 10 min.

Incertitude de mesure et limites de détection des méthodes TD/GC/MS/FID et HPLC/UV

Les incertitudes de mesures et limites de détection du laboratoire de l'institut FCBA pour la liste des composés sont présentées dans le Tableau. De plus, lorsque la LD n'est pas disponible, une limite de quantification présumée est appliquée en se basant sur un point bas de gamme (10 ng).

Tableau Annexe 1: Tableau référençant l'incertitude de mesure et la limite de détection (LD) des composés cibles à l'aide des équipements de l'institut FCBA

Molécule	Numéro CAS	Incertitude (%)	LD pour 50 L d'air (µg.m ⁻³)
GC/MS/FID (tube Tenax TA®)			
Hexanal	66-25-1	15,7	2,0
Benzène	71-43-2	50,9	2,7
Toluène	108-88-3	4,0	1,6
Ethylbenzène	100-41-4	15	50
p-Xylène	108-38/42-3	13	1,1
Styrène	100-42-5	12	3,3
α-Pinène	80-56-8	17	0,5
Camphène	79-92-5	-	-
3-Carène	13466-78-9	-	-
d-Limonène	138-86-3	-	-
Pentanol	71-41-0	-	-
2-Ethylhexanol	104-76-7	-	-
Acétate de butyle	123-86-4	21	21
1,2,4-Triméthylbenzène	95-63-6	26	50
1,4-Dichlorobenzène	106-46-7	21	50
HPLC/UV (cartouche DNPH)			
Formaldéhyde	50-00-0	14 %	0,3
Acétaldéhyde	75-07-0	18 %	1,1
Propanal	123-38-6	-	1,9

Répétabilité et limites de détection de la méthode GC/MS/FID (DOSEC®-SPME)

La répétabilité et la limite de détection (LD) de la méthode ont été évaluées lors de l'étalonnage. Pour ce faire, 6 extractions à l'aide d'une même fibre SPME ont été réalisées. Les extractions ont été effectuées avec un temps de 1 min pour une concentration générée d'environ 50 µg.m⁻³. La limite de détection (LD) est alors calculée à l'aide de la relation suivante [168] :

$$LD = \frac{3 * \delta_s}{a}$$

Avec LD en µg.m⁻³, δ_s l'écart type standard des 6 mesures et a la pente de la droite d'étalonnage. La pente a été obtenue l'aide de l'étalonnage dans les conditions d'un prélèvement type. Les résultats sont présentés dans le tableau annexe 2 ci-dessous :

Tableau annexe 2 : Tableau référençant la répétabilité et la limite de détection (LD) pour un temps d'extraction de 10 min

Molécule	Numéro CAS	Répétabilité (%)	LD ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Formaldéhyde	50-00-0	9,3 %	4,8
Acétaldéhyde	75-07-0	9,9 %	4,0
Propanal	123-38-6	3,5 %	0,4
Hexanal	66-25-1	4,9 %	0,5
Benzène	71-43-2	13 %	2,2
Toluène	108-88-3	11 %	1,2
Ethylbenzène	100-41-4	5,7 %	1,4
p-Xylène	108-38/42-3	5,5 %	0,5
Styrène	100-42-5	16 %	3,5
α -Pinène	80-56-8	3,0 %	0,4
Camphène	79-92-5	5,6 %	0,9
3-Carène	13466-78-9	4,2 %	1,7
d-Limonène	138-86-3	10 %	1,1
Pentanol	71-41-0	16 %	0,6
2-Ethylhexanol	104-76-7	7,4 %	2,4
Acétate de butyle	123-86-4	13 %	7,2
1,2,4-Triméthylbenzène	95-63-6	3,1 %	2,7
1,4-Dichlorobenzène	106-46-7	5,6 %	3,9

Générateurs de gaz étalon par perméation

La génération de gaz étalons par perméation a été utilisée pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Des tubes de perméation placés dans le four thermostaté à 82 °C d'un perméamètre PUL110 (Calibrage, Saint Chamas, France) permettent de délivrer des quantités constantes de composés. Les tubes de perméation sont fournis par Dynacal® (VICI Metronics, Poulsbo, WA). Ce four est balayé par un flux constant d'air zéro (Claind, Lenno, Italie). L'air chargé en composés est ensuite successivement dilué à l'aide d'un régulateur massique fixant le débit du gaz à diluer et de buses soniques permettant la dilution dans de l'air zéro. Les concentrations ainsi générées vont de 1 à 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en sortie de perméamètre (air sec). Le schéma du générateur est détaillé en Figure annexe 1.

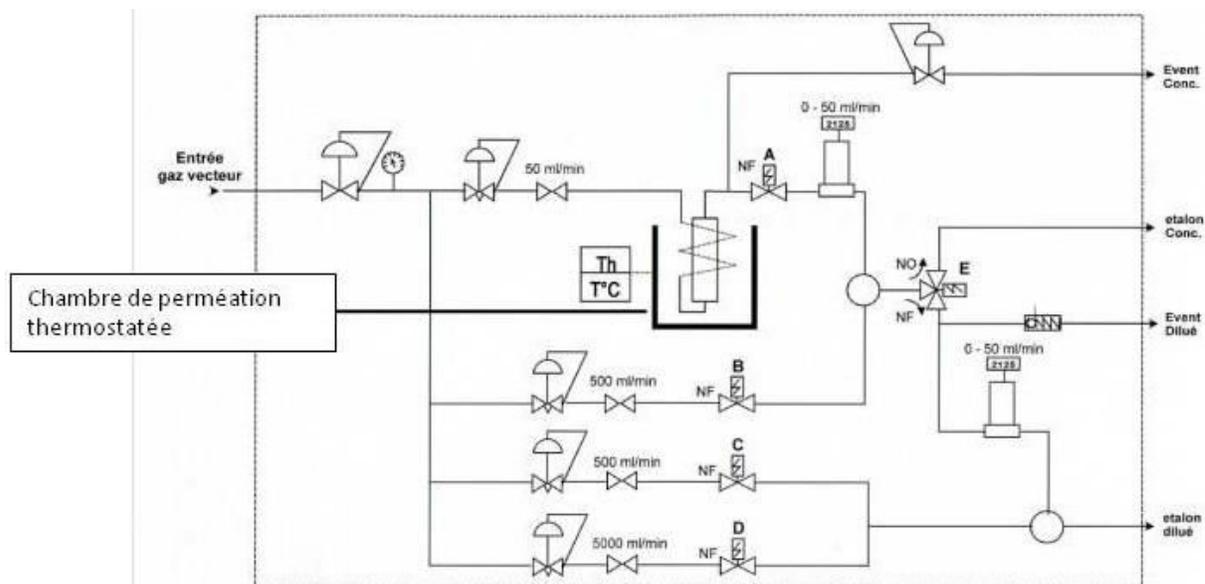


Figure annexe 1 : Générateur de gaz étalon par perméation

Générateur de gaz étalon par injection liquide

La génération de gaz étalon par injection liquide est utilisée dans le cas de composés liquides à température ambiante (toluène, xylène, etc.). Un mélange de ces composés est préparé en laboratoire. Ils sont ensuite introduits dans le générateur de gaz Calibrage (Marseille, France) à l'aide d'un pousse seringue (PHD 2000, Harvard Apparatus, Holliston, Massachusetts) et d'une seringue étanche au gaz de la gamme Hamilton-Microliter, Series Gastight (Hamilton, Bonaduz, Suisse). Les débits utilisés pour l'injection du liquide sont de l'ordre du $\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ au $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette différence de débit d'injection permet d'augmenter la gamme de concentrations générée. Les COV à l'état liquide sont alors vaporisés dans un flux d'air zéro à $5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (Claind, Lenno, Italie). Ce flux d'air peut ensuite être à nouveau dilué à l'aide d'un second circuit de dilution (SIL 2/2). Les concentrations ainsi générées vont de 1 à $1000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en sortie de perméamètre (air sec). Le schéma du générateur est détaillé en figure annexe 2:

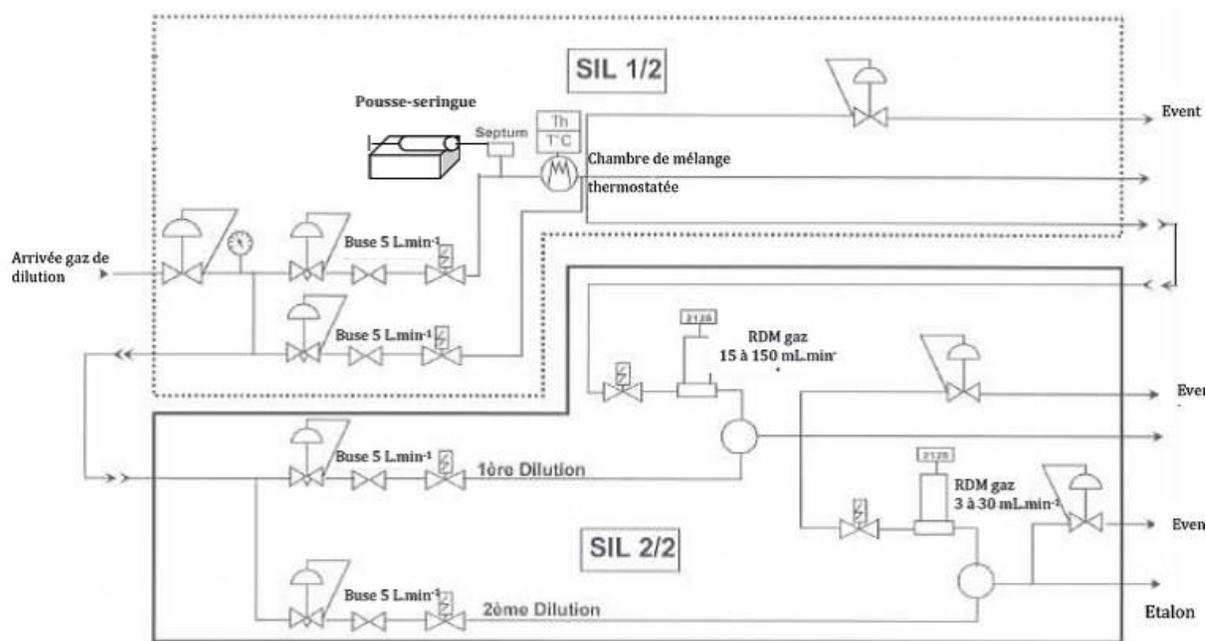


Figure annexe 2 : Générateur de gaz étalon par injection liquide

Quantification des composés en spectrométrie de masse : m/z des composés cibles utilisés

Tableau annexe 3 : Tableau référençant les composés cibles

Molécule	Numéro CAS	m/z	Molécule	Numéro CAS	m/z
Formaldéhyde	50-00-0	181	α -pinène	80-56-8	93
Acétaldéhyde	75-07-0	181	Camphène	79-92-5	93
Propanal	123-38-6	181	3-carène	13466-78-9	93
Hexanal	66-25-1	181	d-limonène	138-86-3	93
Benzène	71-43-2	78	Pentanol	71-41-0	55
Toluène	108-88-3	91	Acétate de butyle	123-86-4	56
Ethylbenzène	100-41-4	91	2-butoxyéthanol	111-76-2	57
mp-xylène	108-38/42-3	91	1,2,4-triméthylbenzène	95-63-6	105
Styrène	100-42-5	104	1,4-dichlorobenzène	106-46-7	146