

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2014/005931 A1

(43) Date de la publication internationale
9 janvier 2014 (09.01.2014)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
G01N 15/08 (2006.01) G01N 33/38 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/063551
- (22) Date de dépôt international :
27 juin 2013 (27.06.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1256382 3 juillet 2012 (03.07.2012) FR
- (71) Déposants : INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE [FR/FR]; Zone d'Activités du Palays, 6, allée Emile Monso BP 34 038, F-31029 Toulouse Cedex 4 (FR). UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III [FR/FR]; 118 route de Narbonne, F-31400 Toulouse (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, Rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : MUSIELAK, Marion; 39, Rue Bernard Ortet, F-31500 Toulouse (FR). SOEPARNO, Ruddy; 35, Chemin des Fages, F-31400 Toulouse (FR). MARCOUX, Manuel; 192, Rue du Bourg, F-82370 Orgueil (FR).
- (74) Mandataire : FOURCADE, Emmanuelle; Schmit-Chretien, Parc de Basso Cambo, 4, Rue Paul Mesplé, F-31100 Toulouse (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : SYSTEM FOR MEASURING PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF THE TRANSFER OF A GAS THROUGH A POROUS SOLID MATERIAL

(54) Titre : SYSTÈME POUR LA MESURE DE PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES DU TRANSFERT D'UN GAZ À TRAVERS UN MATÉRIAU SOLIDE POREUX

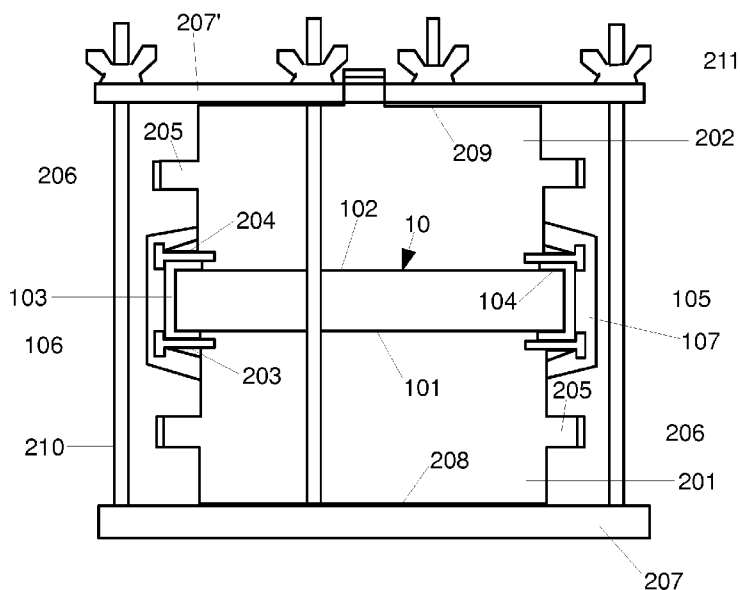


FIG. 2

(57) Abstract : The invention relates to a system for measuring physicochemical parameters characterizing the transfer of a gas through a porous solid material, which comprises: a cell provided with a first chamber (201) and a second chamber (202); means for feeding a fluid into the first chamber; means for collecting the gas in the second chamber; and a block (10) of said material which is held clamped in a gas-tight manner between said two chambers. Each peripheral surface (103) of said block (10), as well as the peripheral area (104) of each of the main surfaces (101, 102) thereof that contacts a bearing surface (203, 204) engaging with one of the chambers, is coated with a vinyl ester polymeric resin coating (105).

(57) Abrégé : L'invention concerne un système pour la mesure de paramètres physico-chimiques caractérisant le transfert d'un gaz à travers un matériau solide poreux, qui comporte une cellule pourvue d'une première chambre (201) et d'une deuxième chambre (202), des moyens pour introduire un

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/005931 A1

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

fluide dans la première chambre, des moyens pour prélever du gaz dans la deuxième chambre, et un bloc (10) dudit matériau maintenu serré de manière étanche au gaz entre ces deux chambres. Ce bloc (10) est enduit en surface d'un revêtement (105) d'une résine polymérique à base de vinylester, sur chaque face périphérique (103) et sur la zone périphérique (104) de chacune de ses faces principales (101, 102) en contact avec une portée d'appui coopérante (203, 204) d'une des chambres.

SYSTÈME POUR LA MESURE DE PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES DU TRANSFERT D'UN GAZ À TRAVERS UN MATÉRIAU SOLIDE POREUX

La présente invention s'inscrit dans le domaine de la caractérisation des transferts de gaz à travers les matériaux solides poreux. Plus particulièrement, elle concerne un système pour la mesure de paramètres physico-chimiques du transfert d'un gaz à travers un matériau solide poreux, un procédé de préparation d'un tel système, et son utilisation pour la détermination notamment du coefficient de diffusion effectif et/ou du coefficient de sorption d'un gaz à travers un matériau solide poreux.

Un domaine d'application particulièrement préféré de l'invention est celui de la caractérisation des transferts de gaz polluants, en particulier de composés organiques volatils (COV), du sol vers l'intérieur des bâtiments, à travers les matériaux en composant les fondations, de sorte à permettre d'estimer les concentrations en polluants gazeux susceptibles d'être atteintes dans les bâtiments construits sur des zones polluées, et par voie de conséquence d'évaluer les risques sanitaires et les moyens à mettre en place pour y remédier. Le matériau solide poreux est dans ce cas un matériau poreux dit consolidé, c'est-à-dire constitué de grains ou fibres liés entre eux par un liant, le plus généralement un béton.

Le transfert de gaz ou vapeurs du sol vers l'intérieur des bâtiments a été le sujet de nombreuses études durant la dernière décennie. Des avancées significatives ont été réalisées dans la modélisation des interactions entre contaminants gazeux et matériaux de construction. Il a été développé des modèles tenant compte de divers phénomènes, notamment de la diffusion des gaz dans les matériaux. Le principal obstacle au développement de modèles capables de simuler des configurations de construction réalistes reste cependant le manque de données expérimentales pour les paramètres physiques impliqués dans les équations, plus particulièrement pour les quatre paramètres principaux suivants : la porosité, c'est-à-dire la fraction du volume total de matériau occupée par l'air ; la perméabilité, définie comme la capacité du matériau à transporter un gaz ; le coefficient de diffusion effectif du gaz

dans le matériau, exprimant la capacité des molécules du gaz à se déplacer dans le matériau sous l'effet d'un gradient de concentration ; et le coefficient de sorption du gaz dans le matériau.

Il a été proposé par l'art antérieur plusieurs dispositifs permettant de mesurer le coefficient de diffusion effectif d'un gaz, en particulier d'un COV, à travers un matériau solide poreux tel que du béton. Trois de ces technologies sont présentées dans l'article de Haghghat et al. (2002). Il s'agit des technologies dites respectivement « cup method », méthode des chambres jumelles, et méthode du test de porosité. Aucune de ces technologies ne permet cependant de réaliser des mesures correctes permettant de calculer le coefficient de diffusion effectif et le coefficient de sorption de tous gaz, y compris des gaz particulièrement agressifs tels que le trichloréthylène (TCE), à travers un matériau solide poreux, tel qu'un milieu poreux consolidé. Le TCE étant le solvant le plus souvent présent dans les eaux souterraines, et ce dans le monde entier et étant responsable de nombreux problèmes d'intrusion de vapeur à l'intérieur d'un bâtiment (Lerner et al. (1991), Conant et al. (1996)), la caractérisation de son transfert à travers les matériaux constituant les dalles de fondation des bâtiments présente un intérêt particulier.

La présente invention vise à remédier aux inconvénients des systèmes de mesure de paramètres physico-chimiques du transfert d'un gaz à travers un matériau solide poreux proposés par l'art antérieur, notamment à ceux exposés ci-avant, en proposant un tel système qui permette de mesurer une pluralité de tels paramètres de façon fiable, et ce pour n'importe quel gaz, y compris pour les gaz agressifs tels que le TCE.

A cet effet, il est proposé selon la présente invention un système pour la mesure de paramètres physico-chimiques du transfert d'un gaz à travers un matériau solide poreux, permettant de déterminer notamment la porosité, la perméabilité, le coefficient de diffusion effectif et le coefficient de sorption caractérisant un tel transfert. Ce dispositif comporte :

- une cellule comportant une première chambre et une deuxième chambre,

- un bloc dudit matériau maintenu serré de manière étanche au gaz entre la première chambre et la deuxième chambre, ce bloc comportant :

5 - deux faces dites principales opposées disposées respectivement dans la première chambre et dans la deuxième chambre, et en contact chacune au niveau d'une zone périphérique avec une portée d'appui coopérante respectivement de la première chambre et de la deuxième chambre,

10 - et au moins une face dite périphérique,

- des moyens pour introduire un fluide dans la première chambre,

- et des moyens pour prélever, en continu ou ponctuellement, du gaz dans la deuxième chambre.

15 Le bloc dudit matériau est en outre enduit en surface, sur chaque face périphérique et sur la zone périphérique de chacune de ses faces principales, d'un revêtement d'une résine polymérique à base de vinylester.

20 Le matériau solide poreux peut être de tout type pour lequel il s'avère avantageux de caractériser les transferts de gaz à son travers. Il peut par exemple s'agir de tout milieu poreux consolidé tel que du béton ou du ciment, de bois, etc. Le bloc formé dans ce matériau présente de préférence une forme cylindrique pleine, c'est-à-dire présentant une unique face périphérique de section transversale circulaire, et dont les deux faces planes constituent les faces principales opposées. Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, il s'agit d'une galette retirée d'un sol par carottage.

25 Le revêtement dont il est enduit sur une partie de sa surface, plus précisément sur la surface qui n'est pas en communication avec le volume interne de la première ou de la deuxième chambre de la cellule, revêtement obtenu par durcissement d'une résine polymérique à base de vinylester, est avantageusement étanche aux gaz, y compris aux COV et notamment aux gaz
30 très agressifs tels que le TCE. Il permet de maintenir un contact étanche entre

le bloc de matériau et les portées d'appui coopérantes de chacune des chambres, sur de longues périodes de temps, et ce même lorsqu'il est mis en présence de gaz agressifs. Un tel revêtement présente en outre l'avantage de ne pas relarguer de composés chimiques, qui seraient susceptibles de fausser
5 les mesures, dans les chambres de la cellule.

Grâce à cette étanchéité au gaz élevée et durable, le système selon l'invention permet de conduire tout un ensemble d'opérations, telles que des expériences de diffusion, convection, sorption de courte ou longue durée, etc., sans qu'il se produise de fuite de gaz hors du système. Il permet de
10 caractériser le matériau de façon complète, et notamment d'estimer de façon précise et fiable les paramètres effectifs caractérisant à l'échelle macroscopique les transferts de gaz dans un matériau consolidé tel que du béton, à savoir la porosité, la perméabilité, le coefficient de diffusion effectif et le coefficient de sorption.

Ceci s'avère notamment tout à fait avantageux dans les cas où le matériau à tester est fortement imperméable, si bien que sa caractérisation nécessite des expériences en diffusion de longue durée, ou encore dans les cas où le gaz étudié est réactif et se sorbe sur le matériau. Il est alors tout à fait
15 avantageux de pouvoir coupler une expérience en diffusion avec une expérience de sorption, pour obtenir une caractérisation fiable du transfert.

Le système selon l'invention permet à lui seul de mener l'ensemble de ces expériences, sans modification de l'ensemble bloc-cellule. Après une unique étape de mise en place du bloc de matériau préalablement enduit du revêtement dans la cellule, l'ensemble des opérations de mesure peuvent être
25 réalisées successivement, pour obtenir l'ensemble des valeurs des paramètres nécessaires pour caractériser le transfert.

Ce système est en outre facile à monter et à démonter, et la cellule peut être réutilisée pour des mesures ultérieures. Son coût de fabrication est faible.

30 Le système selon l'invention présente un large champ d'applications.

En particulier, il permet de réaliser une étude précise de l'habitabilité d'un bâtiment construit sur un site pollué par des COV, par la caractérisation des transferts de ces gaz à travers le matériau en constituant les fondations.

Selon des modes de réalisation particuliers, l'invention répond en outre
5 aux caractéristiques suivantes, mises en œuvre séparément ou en chacune de leurs combinaisons techniquement opérantes.

La résine polymérique à base de vinylester peut être de tout type classique en lui-même. Il peut notamment s'agir d'une résine de type époxy, couramment nommée « époxyvinylester », par exemple de type bisphénol A ou
10 novolaque, ou d'une résine non-époxy, telle qu'une résine de type vinyl ester uréthane.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, la résine est une résine de type vinylester uréthane, particulièrement facile à préparer et manipuler, et de résistance très élevée aux gaz agressifs, notamment au TCE.

De manière tout à fait avantageuse, le système peut en outre
15 comporter des moyens permettant la mise en place dans la cellule de conditions contrôlées de transfert du gaz à travers le matériau, par diffusion et convection.

En particulier, il peut comporter des moyens de contrôle du débit de
20 gaz introduit dans la première chambre, et le cas échéant dans la deuxième chambre, et/ou des moyens de contrôle du débit de gaz prélevé hors de la deuxième chambre, et le cas échéant hors de la première chambre. Il peut également comporter des moyens de contrôle du débit de gaz prélevé dans la première chambre. Ces moyens de contrôle permettent de régler notamment
25 les vitesses et débits de fluide en entrée et/ou sortie de chacune des chambres, ainsi que le gradient de pression entre la première chambre et la deuxième chambre. Ils peuvent notamment comporter des débitmètres contrôlant des pompes, de préférence avec une grande précision, par exemple à 0,001 ml/min près. Ces débitmètres sont placés au niveau de canalisations
30 d'entrée/sortie de fluide connectées, de manière étanche aux fluides, à des

orifices prévus à cet effet dans les parois périphériques de chacune de la première chambre et de la deuxième chambre.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, le système comporte en outre des moyens de mesure de la différence de pression entre la première chambre et la deuxième chambre, auxquels sont préférentiellement asservis les débitmètres contrôlant les débits de gaz introduits dans et/ou prélevés hors des chambres.

Le système peut également comporter des moyens de mesure de la concentration du gaz dans la deuxième chambre, et de préférence également dans la première chambre. Ces moyens peuvent être de tout type connu en lui-même, par exemple un chromatographe en phase gazeuse alimenté en échantillon gazeux prélevé hors d'une chambre.

L'ensemble de ces moyens externes à la cellule peuvent être facilement et rapidement assemblés à cette dernière, ou en être désassemblés en vue d'une expérience différente, sans modifier l'ensemble bloc-cellule, notamment grâce à des canaux d'entrée / sortie, dits piquages, que chaque chambre comporte avantageusement sur sa paroi périphérique.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, la première chambre et la deuxième chambre sont de même volume, et préférentiellement de formes sensiblement identiques, aux tolérances de fabrication près.

La cellule est formée en un matériau inerte et résistant aux gaz agressifs, par exemple en verre.

Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un système pour la mesure de paramètres physico-chimiques du transfert d'un gaz à travers un matériau solide poreux, répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant. Ce procédé comprend les étapes de :

- formation sur chaque face périphérique et sur la zone périphérique de chacune des faces principales du bloc dudit matériau, d'un revêtement d'une résine polymérique à base de vinylester,

- et serrage du bloc de manière étanche au gaz entre la première chambre et la deuxième chambre, de telle sorte que les faces principales opposées du bloc soient disposées respectivement dans la première chambre et la deuxième chambre, et que leurs zones périphériques portant le revêtement de résine polymérique soient en contact chacune avec une portée d'appui respectivement de la première chambre et de la deuxième chambre.

Le cas échéant, afin de minimiser encore les risques qu'il se produise une fuite de gaz hors du système, il peut être appliqué sur la partie extérieure de la cellule, plus particulièrement autour de la zone de contact entre le bloc de matériau et chaque portée d'appui d'une chambre coopérante, une couche de silicone neutre et/ou une couche de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, le procédé comporte une étape préalable de surfaçage de chaque face périphérique et de la zone périphérique de chacune des faces principales du bloc dudit matériau, ceci préférentiellement par comblement d'éventuelles irrégularités de surface par un enduit de surfaçage, puis polissage de sorte à obtenir une surface plane et lisse permettant d'augmenter le degré d'étanchéité au gaz de la zone de contact entre le bloc de matériau et les portées d'appui coopérantes des chambres. L'enduit de surfaçage peut être de tout type classique en lui-même. Il est du ressort de l'homme du métier de choisir l'enduit adéquat en fonction du matériau choisi. Par exemple, on peut utiliser un enduit en pâte à base de résine acrylique, obtenue notamment à partir d'ester méthylique d'acide acrylique et de méthacrylate de méthyle.

Le procédé peut en outre comporter, après l'étape de formation du revêtement de résine polymérique sur le bloc de matériau, l'application sur ce revêtement d'une couche de graisse à vide, notamment à base de silicone.

Selon un troisième aspect, l'invention concerne l'utilisation d'un système pour la mesure de paramètres physico-chimiques du transfert d'un gaz à travers un matériau solide poreux, répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant, pour la détermination de la perméabilité, de la porosité, du nombre de Pécelet, du coefficient de Klinkenberg, du coefficient de

diffusion effectif et/ou du coefficient de sorption du gaz à travers un bloc échantillon du matériau.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers, en vue notamment de déterminer la perméabilité du matériau, un procédé d'utilisation du système selon l'invention comprend :

- l'introduction du gaz, ou d'un liquide apte à se volatiliser pour former ledit gaz, dans la première chambre,
- l'imposition d'un gradient de pression entre la première chambre et la deuxième chambre,
- 10 - et la mesure du débit de gaz traversant le bloc de matériau, après prélèvement dudit gaz hors de la deuxième chambre.

En vue par exemple de déterminer le coefficient de sorption et le coefficient de diffusion effectif du gaz à travers le matériau, un procédé d'utilisation du système comprend :

- 15 - l'introduction dudit gaz, ou d'un liquide apte à se volatiliser pour former ledit gaz, dans la première chambre,
- le maintien d'une concentration stable dudit gaz dans la première chambre,
- l'imposition d'un gradient de pression entre la première chambre et la deuxième chambre,
- 20 - le prélèvement d'un échantillon gazeux hors de la deuxième chambre,
- et les mesures, au cours du temps de la concentration dudit gaz dans l'échantillon gazeux ainsi prélevé.

25 Ces opérations peuvent être mises en œuvre d'une part avec un gaz traceur non réactif, c'est-à-dire non-sorbant sur le matériau, par exemple l'hexafluorure de soufre SF₆, et d'autre part avec le gaz à étudier.

De manière générale, les paramètres de transport (nombre de Péclet

P_e , coefficient de diffusion effectif $Deff$) ainsi que la perméabilité (k) du matériau peuvent être établis au moyen d'un tel gaz traceur non réactif.

Pour chaque paramètre à mesurer, les conditions opératoires adéquates peuvent aisément être mises en place, grâce à la grande poly-
5 fonctionnalité du système conforme à l'invention.

A titre d'exemple, la mesure de la perméabilité peut être effectuée en imposant un gradient de pression entre les deux faces principales du bloc de matériau, et en mesurant le débit de gaz traversant le bloc, en sortie de la deuxième chambre. La perméabilité apparente est ensuite déterminée à partir
10 de la loi de Darcy, pour un gaz compressible, selon l'équation suivante :

$$k_{app} = \frac{2 P_a Q L \mu}{A (P_0^2 - P_a^2)}$$

où A est la section du corps d'épreuve (cm^2), L l'épaisseur du bloc (cm), P_0 la pression absolue à l'entrée dans la première chambre (bar), P_a la pression atmosphérique, Q le débit volumique ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), et μ la viscosité
15 dynamique du gaz utilisé (oxygène par exemple).

En fonction de la dimension des pores du matériau à étudier, le transfert peut être décrit par d'autres lois que les lois classiques de Fick et Darcy. En effet, quand le libre parcours moyen des molécules est proche de la dimension des pores, les nombreux chocs des particules sur les parois
20 engendrent alors un effet de « glissement », appelé effet Klinkenberg. Cet effet est significatif quand le nombre de Knudsen (Kn), parfois appelé « taux de raréfaction du gaz », est compris entre 0,007 et 5. La valeur de la perméabilité apparente (k_{app}) mesurée varie alors linéairement en fonction de la pression de mesure, et pour obtenir la perméabilité intrinsèque du matériau, on calcule
25 l'ordonnée à l'origine de la courbe $k_{app} = f(1/P)$. La pente de cette courbe correspond au coefficient de Klinkenberg. Pour un milieu où l'effet Klinkenberg n'est pas présent, la courbe est une droite horizontale.

La détermination de la perméabilité intrinsèque demande donc la mesure de la perméabilité apparente pour plusieurs pressions de mesure, plus

particulièrement de 1,2 à 4 bars. Le système selon l'invention permet avantageusement de réaliser aisément une telle mesure de perméabilité. A cet effet, il est particulièrement avantageux qu'il comporte, outre des moyens d'entrée de gaz dans la première chambre, à partir par exemple d'une bouteille
5 de gaz, et des moyens de prélèvement de gaz hors de la deuxième chambre, un capteur de pression différentiel relié entre la première chambre et la deuxième chambre, et un débitmètre connecté aux moyens de prélèvement de gaz hors de la deuxième chambre.

Une mesure des propriétés de transport, par exemple d'un gaz
10 traceur, à travers le bloc du matériau, comprend quant à elle de faire passer un flux de gaz contrôlé à travers le bloc de matériau, depuis la première chambre, et de mesurer la concentration en gaz en sortie de la deuxième chambre. Il est alors avantageux que le système selon l'invention comporte des moyens aptes à imposer un flux advectif dans la cellule, comprenant des débitmètres en
15 entrée de la première chambre et en sortie de la deuxième chambre, ainsi qu'un capteur de pression différentiel pour contrôler la différence de pression entre les deux chambres, et des moyens de mesure de la concentration en gaz traceur en sortie de deuxième chambre. Cette mesure de concentration peut s'effectuer soit par prélèvement ponctuel de gaz hors de la deuxième chambre,
20 soit par analyse en continu grâce à un chromatographe ou tout autre appareil de mesure adéquat branché en sortie de la deuxième chambre. Enfin, le système comprend alors des moyens permettant d'appliquer une concentration de gaz stable dans la première chambre, sous forme de pulse, qui peuvent être des moyens de connexion d'une bouteille dudit gaz sous pression à la
25 première chambre.

L'analyse des résultats s'effectue de manière adimensionnelle, en utilisant la courbe des concentrations relatives (concentration mesurée en sortie de la deuxième chambre / concentration injectée en entrée dans la première chambre) en fonction du temps relatif (ou en nombre de Volume de
30 pore, PV), et en couplant une analyse par la méthode des moments (décrite notamment dans la publication de Govindaraju et al. (2007)) et/ou une

résolution de l'équation de transport avec estimation des paramètres par la méthode des moindres carrés. A cet effet, on peut utiliser par exemple le code CXTFIT sous Excel, développé par Toride et al. (1995).

5 Pour un gaz traceur non-réactif, l'équation du transport est l'équation classique de convection-diffusion suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x}$$

où c est la concentration ($M.L^{-3}$), t le temps (t), D_{eff} le coefficient de diffusion effectif ($L^2.t^{-1}$), v la vitesse de filtration (de Darcy) ($L.t^{-1}$), et x la distance.

10 La forme adimensionnelle de cette équation est :

$$\frac{\partial C_M}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_M}{\partial X^2} - \frac{\partial C_M}{\partial X}$$

avec les paramètres adimensionnels suivants :

$$C_M = \frac{c}{c_0}, \quad X = \frac{x}{L}, \quad T = \frac{vt}{L}, \quad Pe = \frac{vL}{D_{eff}}$$

où L est l'épaisseur du bloc de matériau.

15 La résolution de cette équation, avec les conditions limites proposées ci-dessous :

$$\lim_{X \rightarrow 0^+} \left(C_M - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C_M}{\partial X} \right) = \begin{cases} 1 & 0 \leq T < T_1 \\ 0 & T \geq T_1 \end{cases} \text{ (pulse)}$$

$$\text{et } \lim_{X \rightarrow \infty} C_M(X, T) = 0 \quad C_M(X, 0) = C_\mu(X, 0) = 0$$

20 permet, par comparaison avec les résultats expérimentaux, de déterminer le nombre de Péclet, Pe , et donc de déduire le coefficient de diffusion effectif D_{eff} (v étant mesuré). La détermination du D_{eff} du gaz traceur permet de calculer la tortuosité (τ) du matériau, et donc de calculer le D_{eff} de tout autre gaz dont on connaît le coefficient de diffusion moléculaire (D_0). Par

exemple, si le gaz à étudier est le TCE, on peut déterminer son coefficient de diffusion effectif par l'équation suivante :

$$\tau = D_0^{\text{traceur}} / D_{\text{eff}}^{\text{traceur}} = D_0^{\text{TCE}} / D_{\text{eff}}^{\text{TCE}}$$

La détermination du coefficient de sorption du gaz sur le bloc du
 5 matériau lorsqu'il le traverse comprend la même expérience d'advection /
 diffusion que celle décrite ci-dessus avec le gaz traceur non réactif, et la
 comparaison des résultats obtenus lors de ces deux expériences. Le système
 selon l'invention comporte alors de préférence les mêmes composants que
 décrit ci-avant, hormis que la bouteille de gaz traceur est remplacée par une
 10 bouteille contenant le gaz à étudier, ou par tout autre moyen permettant de
 former ce gaz dans la première chambre de la cellule, par exemple à partir du
 composé sous forme liquide.

L'analyse s'effectue alors de la même manière que pour le gaz
 traceur. La seule différence réside dans le fait que le gaz à étudier n'est pas
 15 neutre et va se sorber sur le matériau, ce qui va induire un retard sur l'arrivée
 des concentrations dans la deuxième chambre. En effet, l'équation régissant le
 transfert de composé réactif (sorbant), induit un terme de retard et un
 coefficient de sorption reliant la concentration « libre » et la concentration
 sorbée sur le matériau. Par exemple, si on considère un matériau composé
 20 d'une double porosité (deux tailles de pores, des macro-pores ou des fissures
 par exemple, où le gaz va circuler, et des micro-pores où le gaz est plutôt
 immobile), comme c'est le cas pour de nombreux matériaux poreux consolidés,
 tels que le béton, et en considérant des isothermes de sorption linéaire (par
 souci de simplicité), l'équation adimensionnelle du transfert correspond alors à
 25 un modèle de non-équilibre physique (équations de Van Genuchten et al.
 (1976)) :

$$\beta R \frac{\partial C_M}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial C_\mu}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_M}{\partial X^2} - \frac{\partial C_M}{\partial X}$$

avec la relation entre les concentrations dans les deux types de
 pores :

$$(1 - \beta) R \frac{\partial C_\mu}{\partial T} = \omega (C_M - C_\mu)$$

et les paramètres adimensionnels :

$$Pe = \frac{vL}{D_{eff}}, \quad R = 1 + \frac{\rho K_D}{\theta}, \quad \beta = \frac{\theta_M + f\rho K_D}{\theta + f\rho K_D}, \quad \omega = \frac{\alpha L}{\theta v}$$

où Pe est le nombre de Péclet, R est le facteur de retard, K_D est le
 5 coefficient de sorption ($L^3 M$), ρ est la masse volumique du matériau traversé
 ($M L^{-3}$), θ et θ_M sont les porosités totales et macroscopique, respectivement, β
 est la proportion de sites de sorption à l'équilibre, f est la proportion de sites de
 sorption en contact direct avec la phase gazeuse dans la macroporosité, ω est
 le nombre de Damköhler, et α est le coefficient de transfert de masse (T^{-1}). C_M
 10 and C_μ sont les concentrations relatives du composé dans le domaine macro et
 micro, respectivement.

En appliquant les méthodes inverses mentionnées ci-avant, à savoir la
 méthode des moments et/ou la méthode des moindres carrés, on obtient les
 valeurs du Pe , puis indirectement du coefficient de diffusion effectif D_{eff} (la
 15 vitesse étant connue, puisque mesurée par les débitmètres que comporte le
 système), du retard R , donc du coefficient de sorption K_D , ainsi que des
 coefficients de non-linéarité β et ω . Si la sorption est celle d'un simple milieu,
 les équations présentées ci-dessus sont toujours valables, mais β vaut 1 et ω
 vaut 0.

20 Sans se limiter aux exemples de mise en œuvre décrits ci-avant, le
 système selon l'invention peut trouver nombre d'autres applications. Par
 exemple, il peut être utilisé pour reproduire, à l'échelle de laboratoire, les
 conditions limites d'un cas réel de pollution. A l'intérieur des bâtiments, il existe
 en effet toujours une légère dépression, typiquement de 1 à 10 Pa, entre l'air
 25 intérieur et l'air atmosphérique et du sol. Cette dépression est due aux effets du
 chauffage et de la ventilation. Un tel gradient de pression engendre un effet
 d'advection qui n'est pas négligeable. Le système selon l'invention permet
 avantageusement de recréer une telle dépression dans la deuxième chambre,

afin d'en apprécier les effets sur le transfert de gaz présent dans la première chambre à travers le bloc de matériau. A cet effet, un dispositif de régulation automatique de pression est intégré au système selon l'invention de sorte à pouvoir maintenir un gradient de pression imposé et constant entre la première

5 chambre et la deuxième chambre. Ce dispositif peut dans ce cas être constitué d'un capteur de pression différentiel très sensible, par exemple mesurant des différences de pression de 0 à 50 Pa, avec une précision de 0,01 Pa, et de deux pompes à membrane, l'une poussant de l'air frais à l'intérieur de la

10 deuxième chambre, l'autre aspirant du gaz contenu dans cette deuxième chambre. Ces pompes peuvent être contrôlées par des débitmètres. Le débit en entrée dans la deuxième chambre est imposé à une valeur choisie, par exemple de 0,5 à 2 ml/min, tandis que le débit de sortie est régulé par un régulateur proportionnel intégral dérivé (PID) en fonction de la valeur mesurée

15 du gradient de pression entre les deux chambres. Le gaz à étudier est introduit dans la première chambre, et sa concentration en sortie de la deuxième chambre est mesurée, ce qui permet de caractériser le transfert du gaz à travers le bloc de matériau dans des conditions reproduisant les conditions réelles d'une habitation.

Les caractéristiques et avantages du système selon l'invention

20 apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples de réalisation et de mise en œuvre ci-après, fournis à simple titre illustratif et nullement limitatifs de l'invention, avec l'appui des figures 1 à 5, dans lesquelles :

- la figure 1 représente un bloc de matériau enduit d'un revêtement, entrant dans la constitution d'un système pour la mesure de paramètres

25 physico-chimiques du transfert d'un gaz à travers ledit matériau selon un mode de réalisation de l'invention ;

- la figure 2 montre de manière schématique un système pour la mesure de paramètres physico-chimiques du transfert d'un gaz à travers un matériau, selon un mode de réalisation de l'invention, comprenant une cellule,

30 un bloc dudit matériau et des moyens de serrage étanche dudit bloc entre la première et la deuxième chambre de la cellule ;

- la figure 3 illustre le système de la figure 2, comprenant en outre des composants additionnels pour la mesure de paramètres physico-chimiques du transfert d'un gaz à travers ledit matériau ;

5 - la figure 4 représente un graphe montrant, en fonction du temps, les concentrations en TCE (en g.m^{-3}) mesurées à partir de prélèvements réalisés dans chaque chambre, lors d'une expérience de diffusion de TCE à travers un bloc de béton mettant en œuvre un système conforme à un mode de réalisation de l'invention ;

10 - et la figure 5 représente un graphe montrant, en fonction du temps, la concentration en TCE (en g.m^{-3}), d'une part mesurée à partir de prélèvements réalisés dans la deuxième chambre, lors d'une expérience de diffusion de TCE à travers un bloc de béton mettant en œuvre un système conforme à un mode de réalisation de l'invention (« exp. »), et d'autre part calculée par modélisation mathématique (« num. »).

15 Un système pour la mesure de paramètres physico-chimiques du transfert d'un gaz à travers un matériau solide poreux, selon un mode de réalisation de l'invention, est préparé de la façon suivante. A titre d'exemple, le matériau est un milieu poreux consolidé, plus précisément du béton.

20 Un bloc 10 du matériau est tout d'abord préparé. A titre d'exemple, comme illustré sur la figure 1, ce bloc 10 est une galette de forme cylindrique pleine. Il peut être obtenu par carottage d'une dalle de sol d'un bâtiment. Il présente par exemple un diamètre de $15 \text{ cm} \pm 0,2 \text{ cm}$, qui correspond au diamètre classique des cloches couramment mises en œuvre pour le carottage dans le domaine du bâtiment. Son épaisseur, mesurée entre les deux faces
25 planes opposées, dites faces principales, 101, 102, peut par exemple être comprise entre 0,1 et 15 cm, plus particulièrement entre 3 et 5 cm. De telles dimensions, données uniquement à titre d'exemple, ne sont toutefois nullement limitatives de l'invention.

30 Le bloc 10 comporte en outre une face périphérique 103, disposée entre les deux faces principales 101, 102. Chacune de ces faces principales

comporte une zone périphérique 104 sensiblement annulaire, dont une largeur peut varier et est de préférence d'environ 1,5 à 2,5 cm.

Dans une première étape de préparation, la surface du bloc 10 est poncée et polie. La face périphérique 103 et la zone périphérique 104 de chaque face principale 101, 102, sont ensuite, si nécessaire, soumises à un traitement de surfaçage, de sorte à leur conférer une surface plane et lisse. A cet effet, d'éventuelles irrégularités de surface, pouvant résulter d'un sciage mis en œuvre pour prélever le bloc d'une dalle, sont comblées au moyen d'un enduit de surfaçage. Cet enduit est de préférence une pâte à base de résine acrylique, par exemple une pâte dite HBM, référence *Schellklebstoff X60*. Les surfaces ainsi traitées sont à nouveau soumises à polissage.

Un revêtement d'une résine polymérique à base de vinylester, plus particulièrement d'une résine de type vinylester uréthane, visible en plus sombre sur la figure 1, est ensuite formé sur la face périphérique 103 et la zone périphérique 104 de chaque face principale 101, 102 du bloc 10. A titre d'exemple, on peut utiliser la résine commercialisée par la société DSM, référence *ATLAC 580 ACT*, avec un durcisseur adapté, par exemple le *BUTANOX M50*, à base de peroxyde de méthyléthylcétone. A cet effet, la résine et le durcisseur sont mélangés extemporanément, dans des proportions respectives de 200:1, puis le mélange obtenu est appliqué sur toute la surface du bloc 10 concernée, par exemple au pinceau. L'ensemble est ensuite laissé sécher, typiquement pendant 48 heures, de sorte à assurer la réticulation et le durcissement de la résine. Cette opération peut être renouvelée au moins une fois supplémentaire, de sorte à former une deuxième couche de revêtement sur le bloc de matériau.

On obtient le bloc 10 représenté sur la figure 1, dans lequel la face périphérique 103 et la zone périphérique 104 de chaque face principale 101, 102, sont enduites en surface d'un revêtement de résine. Ces surfaces enduites sont alors lisses et imperméables. Sur la face périphérique 103, le revêtement 105 permet d'éviter les transferts de gaz latéraux lors de la mise en œuvre ultérieure du système. Sur les zones périphériques 104 des faces

principales 101, 102, il constitue une surface de contact lisse apte à assurer un contact étanche au gaz avec une surface coopérante également lisse, par exemple en verre.

Le cas échéant, une couche de graisse à vide, à base de silicone par exemple, est appliquée sur le revêtement de résine 105.

Le bloc 10 ainsi préparé est assemblé à une cellule que comporte en outre le système.

Cette cellule est par exemple formée en verre, ou en tout autre matériau inerte envers la majorité des composés chimiques, notamment les composés chlorés tels que le TCE, et préférentiellement transparent de sorte à permettre un contrôle visuel de son volume intérieur. Elle comporte deux chambres distinctes l'une de l'autre, dont une première chambre 201, disposée en bas sur la figure 2, et une deuxième chambre 202, disposée en haut sur cette même figure.

Les chambres 201, 202, qui peuvent présenter toute forme, par exemple une section transversale sensiblement circulaire, ont préférentiellement le même volume, par exemple d'environ 0,7 L. Leur volume permet avantageusement de contenir suffisamment de fluide pour que des prélèvements réalisés en leur intérieur ne perturbent pas le déroulement des expériences de transfert. Elles sont chacune équipées, sur leur paroi périphérique, d'une pluralité de piquages 205, formés par exemple, comme illustré sur la figure 2, de petits tubes de verre filetés qui peuvent être fermés par des bouchons 206 pleins ou comportant un septum en PTFE permettant de réaliser des prélèvements de gaz avec une seringue. Les piquages 205 permettent également le branchement de tuyaux de connexion à des dispositifs d'alimentation en gaz, à des dispositifs de prélèvement de gaz, à des appareils de mesure de débit, de pression, de température, de concentration, etc.

A titre d'exemple, on a représenté sur la figure 2 deux piquages 205 pour la première chambre 201, et trois pour la deuxième chambre 202, de tels nombres n'étant bien entendu nullement limitatifs de l'invention.

Le bloc 10, portant le revêtement de résine 105, qui pour des fins de clarté a été représenté sur la figure 2 plus épais qu'il ne l'est réellement, et le cas échéant la couche de graisse à vide (non représentée sur la figure), est disposé dans la cellule entre la première chambre 201 et la deuxième chambre

5 202. Ceci est réalisé de telle sorte que chacune des faces principales 101, 102 du bloc 10 soit disposée à l'intérieur respectivement de la première chambre 201 et de la deuxième chambre 202, et qu'une portée d'appui périphérique annulaire, respectivement 203, 204, de chaque chambre soit en contact avec la zone périphérique 104 de la face principale du bloc associée 101, 102, plus

10 précisément avec le revêtement 105 porté par cette zone périphérique 104. La zone de contact présente de préférence une largeur d'au moins 1 cm, de préférence comprise entre 1 et 2,5 cm.

Le cas échéant, pour augmenter le degré d'étanchéité au gaz du contact entre le bloc 10 et chaque portée d'appui des chambres 201, 202, une

15 couche de silicone neutre 106, représentée plus épaisse que dans la réalité sur la figure, pour des besoins de meilleure compréhension, est intercalée entre le revêtement 105 du bloc 10 et les portées d'appui 203, 204 des chambres, et appliquée en périphérie de cette zone de contact. Cette silicone, classique en elle-même, est avantageusement choisie pour sa faible capacité à relarguer du

20 solvant ou tout autre composé chimique.

Une couche 107 de polytétrafluoroéthylène (PTFE), matériau inerte et résistant aux organochlorés, notamment au TCE, peut ensuite être appliquée autour de la face périphérique 103 du bloc 10 et des zones voisines de chaque chambre 201, 202, de sorte à parfaire l'étanchéité au gaz. Là encore, cette

25 couche 107 a été représentée sur la figure 2 plus épaisse qu'elle ne l'est en réalité, pour des besoins de clarté de la figure.

Le bloc 10 est ainsi pris en sandwich entre la première chambre 201 et la deuxième chambre 202, de manière étanche au gaz. Cette étanchéité perdure malgré la mise en œuvre dans la cellule de solvants très agressifs, tels

30 que le TCE.

Le système comporte en outre un dispositif de serrage permettant de

maintenir le bloc 10 ainsi serré entre les chambres 201, 202. Ce dispositif de serrage comporte par exemple deux cales 207, 207' prenant appui respectivement sur des bords respectifs 208, 209 des chambres 201, 202 disposés à l'opposé du bloc 10, et des moyens de réglage de la distance entre ces cales 207, 207'. Ces moyens sont par exemple des tiges filetées 210 fixées à une extrémité à une première cale 207, et aptes à coulisser à une extrémité opposée à travers la deuxième cale 207', et des boulons coopérants 211 engagés à cette extrémité opposée sur chaque tige 210, aptes à exercer une pression sur la deuxième cale 207' en direction de la première cale 207.

10 En fonction de la mesure à réaliser, le système selon l'invention peut comporter d'autres composants nécessaires à cette mesure.

A titre d'exemple, il a été représenté sur la figure 3 un système complet, adapté pour la réalisation de mesures des propriétés de sorption d'un gaz, par exemple de TCE, à travers le bloc de matériau 10.

15 Outre les composants décrits ci-avant en référence à la figure 2, qui ne seront pas décrits ici à nouveau, le système comporte, en tant que moyens pour introduire du TCE dans la première chambre 201 : une canalisation 301, réalisée de préférence en tuyau dur inerte (tout comme de préférence l'ensemble des canalisations mises en œuvre dans le système), connectant un piquage 206 porté par la paroi de la première chambre 201 à un dispositif d'alimentation. Ce dispositif d'alimentation peut comporter, montés successivement sur cette canalisation 301, une pompe 303, par exemple du type à membrane, un débitmètre 302 contrôlant cette pompe, un bulleur 305 contenant un volume 306 de TCE sous forme liquide, et une vanne de sécurité 20 304 disposée entre le bulleur 305 et la pompe 303. Une fois le TCE sous forme liquide introduit dans la première chambre 101, il s'y volatilise presque instantanément. Pour d'autres gaz, le bulleur peut être remplacé par une simple bouteille de gaz sous pression associée à un détendeur.

30 Un capteur de pression différentielle 307 peut être connecté, par une canalisation 308, à la première chambre 201 et à la deuxième chambre 202, par le biais de piquages 206 respectifs formés au niveau de la paroi

périphérique de chacune de ces chambres.

Enfin, le système comporte, en tant que moyens pour prélever du TCE hors de la deuxième chambre 202 : une canalisation 309 connectant un piquage 206 porté par la paroi de la deuxième chambre 202 à un dispositif de
5 prélèvement. Ce dispositif de prélèvement peut comporter, montés successivement sur cette canalisation 309, une pompe 311, par exemple du type à membrane, et un débitmètre 310 contrôlant cette pompe. Au-delà de la pompe, la canalisation 309 se prolonge pour être connectée à un appareil de mesure de concentration de TCE dans l'échantillon gazeux prélevé hors de la
10 deuxième chambre 202 (non représenté sur les figures).

Le système peut également comporter des moyens pour prélever du gaz hors de la première chambre 201, pouvant être similaires à ceux décrits ci-dessus pour la deuxième chambre 202, et des moyens pour introduire du gaz dans la deuxième chambre 202, pouvant également être similaires à ceux
15 décrits ci-dessus pour la première chambre 201.

EXEMPLE 1 – Tests de résistance au TCE de la résine et de l'enduit de surfaçage

Afin de vérifier que la résine polymérique à base de vinylester et l'enduit de surfaçage mis en œuvre dans le système selon l'invention
20 présentent une résistance élevée au TCE, il est réalisé l'expérience suivante.

La résine utilisée est une résine de type vinylester uréthane, obtenue après durcissement d'un mélange de résine commercialisée par la société DSM, référence *ATLAC 580 ACT*, avec le durcisseur *BUTANOX M50*.

L'enduit de surfaçage est la pâte HBM, référence *Schellklebstoff X60*.

25 Dans un flacon de 15 ml, sont mis en contact 5 ml de TCE liquide pur, avec :

- 0,358 g de pâte HBM, en 4 morceaux de dimensions respectives 11x9 mm, 12x11 mm, 14x13 mm, 12x15 mm (épaisseurs <1mm),

- ou 1,957 g de résine, en 2 morceaux triangulaires de dimensions respectives 21x9x11 mm, 16x10x17 mm (épaisseur de 2 mm).

Après 7 mois, un prélèvement de 5 µL de liquide est réalisé dans chaque flacon. Chaque solution prélevée est diluée dans 10 ml d'hexane, et analysée en chromatographie en phase gazeuse. Il est à cet effet utilisé un chromatographe Clarus® 500, PerkinElmer, avec une colonne capillaire Elite 5, adaptée à l'analyse des composés chlorés, et avec un détecteur à capture d'électron (ECD). Les chromatogrammes obtenus, comparés à un chromatogramme témoin réalisé dans les mêmes conditions sur une solution du même TCE pur dilué dans l'hexane, montrent que les échantillons prélevés des flacons ne comportent que du TCE et de l'hexane, et aucun autre composé pouvant résulter d'une dégradation de la résine ou de l'enduit.

Après 13 mois, chaque flacon est vidé du TCE, et placé sous une hotte aspirante pour ventilation pendant 18 h, afin d'éliminer par évaporation les restes de TCE.

Pour le flacon contenant l'enduit de surfacage, sont récupérés 0,358 g de solides. Les dimensions de chaque morceau s'avèrent sensiblement identiques à celles des morceaux initialement introduits dans le flacon. La consistance de la pâte et sa couleur semblent inchangées.

Pour le flacon contenant la résine, sont récupérés 1,945 g de solides. Une telle différence de poids de 0,012 g (0,6 %) n'est pas significative. Les dimensions de chaque morceau s'avèrent sensiblement identiques à celles des morceaux initialement introduits dans le flacon. La consistance de la résine et sa couleur semblent inchangées.

Ces résultats démontrent que la résine et l'enduit de surfacage sélectionnés conformément à l'invention ne montrent pas de signes de dégradation au contact prolongé de TCE pur liquide. On peut en conclure que ces matériaux sont résistants aux vapeurs de TCE, moins concentrées que le liquide pur, et ce sur de très longues durées de temps, bien supérieures aux

durées des expériences de transfert susceptibles d'être conduites avec le système selon l'invention.

EXEMPLE 2 – Expérience de diffusion de TCE à travers un bloc échantillon de béton

5 Un système tel que décrit ci-avant en référence aux figures 2 et 3 est utilisé pour cette expérience, qui est menée dans une salle climatisée, à une température de 23 °C + / - 1 °C.

10 Le bloc de matériau, présentant un diamètre de 14,6 cm et une épaisseur de 4,5 cm, a été obtenu par carottage et découpe à partir d'une plus grande dalle de béton, de 2 m de diamètre et 20 cm d'épaisseur.

La composition de ce béton est donnée dans le Tableau 1 ci-après.

Composants	Dosage (kg.m ⁻³)
Ciment (CEM II/A 32,5 CE CP2 NF)	350
Sable 0/8 (« Bouaffle Reconstitué »)	982
Gravier (« 4/14 RC La Brosse »)	814
Additif (Chryso®plast Oméga 132)	2
Eau	196

Tableau 1 – Composition du béton

Les données caractéristiques de ce béton, obtenues par des techniques de l'art antérieur, sont indiquées dans le Tableau 2 ci-après.

Propriété	Valeur	Source (mesurée par)
Perméabilité intrinsèque, k (m ²)	$8,1 \times 10^{-13}$	un appareil de type Cembureau
Porosité globale ε (%)	16,5	test de porosité à l'eau
Porosité de la pâte de ciment ε_v (%)	9,861	intrusion de mercure (concerne uniquement la pâte de ciment, sans granulats)
Surface spécifique totale a (m ² .g ⁻¹)	3,266	
Rayon moyen des pores (μ m)	0,057	
Densité apparente (kg.m ⁻³)	2391,22	

15 Tableau 2 – Propriétés du béton mesurées par les techniques de l'art antérieur

Avant l'expérience, le bloc de béton est séché jusqu'à atteindre une masse constante, de 1780,2 g, et préparé comme indiqué ci-avant, par polissage, application de l'enduit de surfacage (pâte HBM, référence *Schellklebstoff X60*), puis du revêtement de résine (obtenu après durcissement d'un mélange de résine *ATLAC 580 ACT*, avec le durcisseur *BUTANOX M50*) et enfin de graisse à vide à base de silicone. Ensuite, le bloc de matériau est serré de manière étanche au gaz entre la première chambre et la deuxième chambre de la cellule, comme décrit ci-avant. En particulier, une couche de silicone neutre est intercalée entre le revêtement et les portées d'appui des chambres, et appliquée en périphérie de cette zone de contact, et une couche de PTFE est ensuite appliquée sur l'ensemble.

Le COV (Composé Organique Volatil) utilisé pour cette expérience est le TCE. Ses propriétés physiques et chimiques, décrites par Cotel et al. (2011), sont représentatives de la famille des COV, et résumées dans le Tableau 3 ci-après.

Propriété	Valeur
Masse moléculaire M_{TCE} (g.mol ⁻¹)	131,39 [†]
Densité de la vapeur saturante ρ_{sat} (kg.m ⁻³)	1,46 [†]
Viscosité de la vapeur saturante μ (Pa.s)	1.65 x 10 ^{-5†}
Concentration dans la phase gazeuse à saturation C_{sat} (g.m ⁻³)	419 [†]
Coefficient de diffusion dans l'air D_V (m ² .s ⁻¹)	8,1 x 10 ^{-6†}
Constante de Henry H (-)	0,33 [†]
Coefficient de sorption sur la pâte de ciment K_{eq}^c (m)	Valeurs testées de 0,00 à 3,00

Tableau 3 – Propriétés physiques et chimiques du TCE, à 20 °C

Au début de l'essai, 25 ml de TCE en phase liquide sont injectés dans la première chambre, dans laquelle on observe qu'ils se vaporisent très rapidement.

Des échantillons de gaz, chacun de 250 μ l, sont prélevés de la première chambre et de la deuxième chambre à intervalles réguliers. Pour

chaque pas de temps, 1 échantillon est prélevé dans la première chambre, et 2 échantillons dans la deuxième chambre : un au sommet de la chambre, et l'autre sur le côté, afin de vérifier l'homogénéité de la concentration dans la chambre.

5 Pour chaque chambre, le nombre total de prélèvements est choisi de sorte à ce que le volume total prélevé reste inférieur à 3 % du volume de gaz dans la chambre, ceci afin d'éviter de perturber le processus de diffusion du gaz à travers le bloc de matériau. La concentration en TCE dans chacun des échantillons ainsi prélevés est mesurée par chromatographie en phase
10 gazeuse.

A cet effet, chaque échantillon gazeux de 250 µl est dilué dans un flacon en verre contenant 10 ml de méthanol. Les flacons sont agités pendant 15 minutes, puis un extrait est analysé par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à capture d'électrons (CG/ECD) équipé d'un passeur
15 automatique (Clarus® 500, PerkinElmer ; colonne capillaire : Elite 5). La température de l'injecteur est réglée à 110 °C, la température du four est maintenue constante à 80 °C, et la température du détecteur est réglée à 320 °C. Le temps total d'exécution pour l'analyse du TCE est de 6,10 minutes. Pour chaque échantillon, l'analyse est répétée deux fois. La reproductibilité de
20 l'analyse est bonne, avec un écart-type moyen de 1,8 %.

Modélisation de l'expérience

Pour modéliser le transport de vapeur de TCE à travers le bloc de béton, il est considéré que la diffusion pour la phase gazeuse (l'échantillon séché de béton étant considéré comme totalement exempt d'eau) se réalise
25 uniquement dans la direction z verticale, entre la première chambre et la deuxième chambre. Il est pris en compte la sorption sur la pâte de ciment ainsi que l'advection due à la gravité. L'équation du transport prise en compte est la suivante :

$$\varepsilon_{\gamma}(1 + K_{\gamma}) \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_{\gamma} D_{\text{eff}}^{\gamma} \cdot \nabla c - \varepsilon_{\gamma} v c)$$

où c est la concentration moyenne en TCE, ε_γ la porosité de la pâte de ciment, K_γ le coefficient de sorption, v la vitesse de pore du gaz, calculée d'après la résolution de l'équation suivante :

$$\nabla \cdot \left(\frac{k}{\mu} \rho (\nabla P + \rho g) \right) = \varepsilon_\gamma \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

- 5 où k est la perméabilité de la pâte de ciment, μ la viscosité de la vapeur (variant peu sur la gamme de concentration testée), et ρ la densité du mélange air-TCE, variant avec la concentration en TCE, et exprimée comme tel par Thomson et al. (1997) :

$$\rho = \rho_{air} + c(1 - M_{air} / M_{TCE})$$

- 10 où M_{air} et M_{TCE} sont les masses moléculaires de l'air pur et du TCE respectivement, et ρ_{air} est la densité de l'air pur.

Enfin, pour comprendre d'une manière semi-quantitative la phénoménologie de l'expérience, il est reproduit en 2 dimensions la géométrie du système selon l'invention et du bloc de béton (taille et répartition des
15 granulats, obtenues à partir d'une reproduction de la géométrie de béton). Il est imposé les mêmes conditions aux limites (sous le bloc de béton, il est imposé la concentration mesurée dans la première chambre, en fonction du temps). Les paramètres d'entrée sont tels qu'indiqués dans les Tableaux 2 et 3 ci-avant.

20 Résultats

Les concentrations de vapeurs de TCE mesurées à partir des prélèvements réalisés dans chaque chambre, en fonction du temps, sont montrées sur la figure 4 (sur cette figure, « 1^{ère} Ch. » désigne la première chambre, et « 2^{ème} Ch. » désigne la deuxième chambre). Pour la deuxième
25 chambre, les concentrations indiquées sur ce graphe représentent chacune la moyenne des deux échantillons prélevés au même temps.

Ces analyses montrent que la concentration peut être considérée comme homogène dans chaque chambre, même s'il n'a pas été utilisé de

système de ventilation : l'écart-type entre les deux échantillons prélevés au même moment, dans la même chambre, mais à partir de différentes zones est inférieur à 1,5 %.

Comme l'ont observé Cotel et al. (2011), les concentrations en TCE mesurées dans la première chambre sont toujours restées inférieures aux concentrations de saturation de TCE dans la phase gazeuse : le maximum était à peu près de 80% de la concentration de saturation. Il ressort également de la figure 4 que, 300 h après l'injection du TCE liquide dans la première chambre, celui-ci est entièrement volatilisé et la concentration en vapeur dans le réservoir commence à diminuer.

Après 600 h, les concentrations en TCE ont atteint l'équilibre, avec la même quantité de vapeur de TCE dans les deux chambres, soit environ 200 g.m^{-3} . La vitesse à laquelle la concentration augmente dans la deuxième chambre est à peu près la même que la vitesse à laquelle la concentration diminue dans la première chambre, une fois que tout le TCE liquide s'est évaporé.

Le retard nécessaire pour obtenir une concentration constante dans la deuxième chambre peut être expliqué par des phénomènes différents : un retard induit par la sorption sur le milieu poreux, et le temps de diffusion imposé par le coefficient de diffusion.

Les résultats de la modélisation, comparés aux résultats expérimentaux, sont présentés sur la figure 5. On constate sur cette figure qu'en tenant compte de l'advection générée par la gravité, les résultats numériques obtenus sont cohérents avec ceux de l'expérience menée au moyen d'un système conforme à un mode de réalisation de l'invention.

Pour toutes les expériences ci-avant, des résultats similaires sont obtenus en mettant en œuvre des résines différentes, de type époxyvinylester, telles que les résines de type bisphénol A et les résines de type novolaque, commercialisées par la société Reichhold sous la gamme Dion®.

Le système selon l'invention est ainsi apte à permettre la réalisation d'une caractérisation précise du transfert du gaz très agressif qu'est le TCE à travers un matériau poreux solide, le béton, par des expériences menées de façon fiable sur de très longues durées.

- 5 Ce système permet la détermination des propriétés des transferts de toutes substances gazeuses dans tout milieu poreux consolidé, relevant notamment du génie civil (ciment, plâtre, béton, brique, etc.), de la géologie (roche, grés, etc.), du génie chimique (frittés, membranes, filtres, etc.), ou encore dans des produits cellulosiques (bois, papier, carton, etc.), céramiques,
10 etc. ; ceci y compris et surtout pour les substances agressives, pour lesquelles de telles propriétés ne peuvent notamment pas être déterminées au moyen des appareils dédiés aux mesures d'isothermes de sorption proposés par l'art antérieur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Conant et al (1996), Vapor transport of trichloroethylene in the unsaturated zone: field and numerical modeling investigations, *Water Resources Research* 32, 9-22
- 5
- Cotel et al. (2011), Effect of Density-Driven Advection on Trichloroethylene Vapor Diffusion in a Porous Medium, *Vadose Zone Journal* 10, 565-581
- Govindaraju et al. (2007), Temporal Moment Analysis for Solute Transport in Porous Media, Chap 5 in *Moment Analysis For Subsurface Hydrologic Applications*, Water Science and Technology Library, 2007, Volume 61, 105-141
- 10
- Haghighat et al. (2002), Measurement of diffusion coefficient of VOCs for building materials: review and development of calculation procedure, *Indoor Air* 12: 81-91
- Lerner et al (1991), Sources et mouvements des solvants chlorés dans les eaux souterraines de Conventry (Grande Bretagne), *Hydrogéologie* 4, 275-282
- 15
- Thomson et al. (1997), A numerical investigation into factors affecting gas and aqueous phase plumes in the subsurface, *Journal of Contaminant Hydrology* 28, 39-70
- 20
- Toride et al. (1995), The CXTFIT Code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, version 2.0. U.S. Salinity Laboratory, Agricultural Research Services, U.S. Department of Agriculture, Riverside, CA
- Van Genuchten et al. (1976), Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions, *Soil Science Society of America Journal* 40, 473-480
- 25

REVENDICATIONS

1. Système pour la mesure de paramètres physico-chimiques du transfert d'un gaz à travers un matériau solide poreux, comportant :

- une cellule comportant une première chambre (201) et une deuxième chambre (202),
- 5 - un bloc (10) dudit matériau maintenu serré de manière étanche au gaz entre ladite première chambre (201) et ladite deuxième chambre (202), ledit bloc comportant :
 - deux faces dites principales opposées (101, 102) disposées respectivement dans ladite première chambre et ladite deuxième
 - 10 chambre, et en contact chacune au niveau d'une zone périphérique (104) avec une portée d'appui coopérante (203, 204) respectivement de ladite première chambre et de ladite deuxième chambre,
 - et au moins une face dite périphérique (103),
 - des moyens pour introduire un fluide dans la première chambre,
 - 15 - et des moyens pour prélever du gaz dans la deuxième chambre,

caractérisé en ce que le bloc (10) dudit matériau est enduit en surface, sur chaque face périphérique (103) et sur la zone périphérique (104) de chacune des faces principales (101, 102), d'un revêtement (105) d'une résine polymérique à base de vinylester.

20 2. Système selon la revendication 1, dans lequel ladite résine est une résine vinylester uréthane.

 3. Système selon la revendication 1, dans lequel ladite résine est une résine époxyvinylester.

 4. Système selon l'une des revendications 1 à 3, comportant des

25 moyens (302, 310) de contrôle du débit de gaz introduit dans la première chambre (201) et/ou prélevé dans la deuxième chambre (202).

5. Système selon l'une des revendications 1 à 4, comportant des moyens (307) de mesure de la différence de pression entre la première chambre (201) et la deuxième chambre (202).

6. Système selon l'une des revendications 1 à 5, comportant des moyens de mesure de la concentration dudit gaz dans la deuxième chambre (202) et de préférence dans la première chambre (201).

7. Système selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la première chambre (201) et la deuxième chambre (202) sont de même volume.

8. Système selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la cellule est en verre.

9. Système selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le bloc (10) dudit matériau présente une forme cylindrique pleine.

10. Procédé de préparation d'un système pour la mesure de paramètres physico-chimiques du transfert d'un gaz à travers un matériau solide poreux selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant les étapes de :

- formation sur chaque face périphérique (103) et sur la zone périphérique (104) de chacune des faces principales (101, 102) du bloc (10) dudit matériau, d'un revêtement (105) d'une résine polymérique à base de vinylester,
- et serrage de manière étanche au gaz dudit bloc entre la première chambre (201) et la deuxième chambre (202), de telle sorte que les faces principales opposées dudit bloc soient disposées respectivement dans ladite première chambre et ladite deuxième chambre, et que leurs zones périphériques portant le revêtement de ladite résine polymérique soient en contact chacune avec une portée d'appui (203, 204) respectivement de ladite première chambre et de ladite deuxième chambre.

11. Procédé de préparation selon la revendication 10, comportant

une étape préalable de surfacage de chaque face périphérique (103) et de la zone périphérique (204) de chacune des faces principales (101, 102) du bloc (10) dudit matériau, par comblement d'éventuelles irrégularités de surface par un enduit de surfacage, puis polissage de sorte à obtenir une surface plane et lisse.

12. Procédé de préparation selon l'une des revendications 10 à 11, comportant après l'étape de formation dudit revêtement (105) sur ledit bloc (10), l'application sur ledit revêtement d'une couche de graisse à vide.

13. Utilisation d'un système pour la mesure de paramètres physico-chimiques du transfert d'un gaz à travers un matériau solide poreux selon l'une des revendications 1 à 9, pour la détermination du coefficient de diffusion effectif et/ou du coefficient de sorption dudit gaz à travers un bloc échantillon (10) dudit matériau.

14. Utilisation selon la revendication 13, selon laquelle on réalise :

- l'introduction dudit gaz dans la première chambre (201),
- l'imposition d'un gradient de pression entre la première chambre (201) et la deuxième chambre (202),
- et la mesure du débit de gaz traversant ledit bloc (10) dudit matériau, après prélèvement dudit gaz hors de la deuxième chambre.

15. Utilisation selon l'une des revendications 13 à 14, selon laquelle on réalise :

- l'introduction dudit gaz dans la première chambre (201),
- le maintien d'une concentration stable dudit gaz dans ladite première chambre,
- l'imposition d'un gradient de pression entre la première chambre (201) et la deuxième chambre (202),
- le prélèvement d'un échantillon gazeux hors de la deuxième chambre,

- et les mesures, au cours du temps, de la concentration dudit gaz dans l'échantillon gazeux ainsi prélevé.

1/3

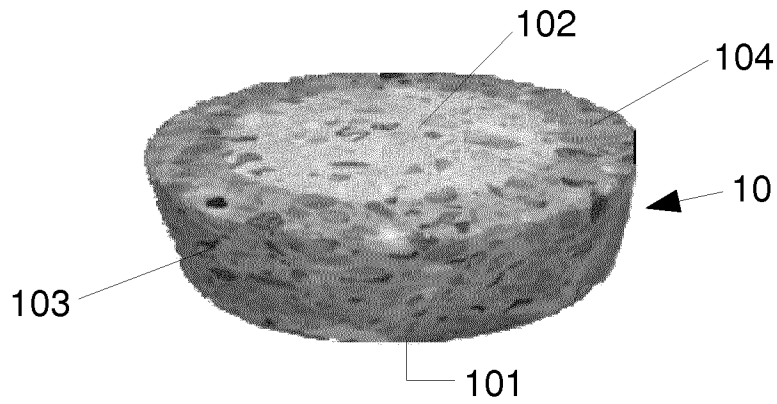


FIG. 1

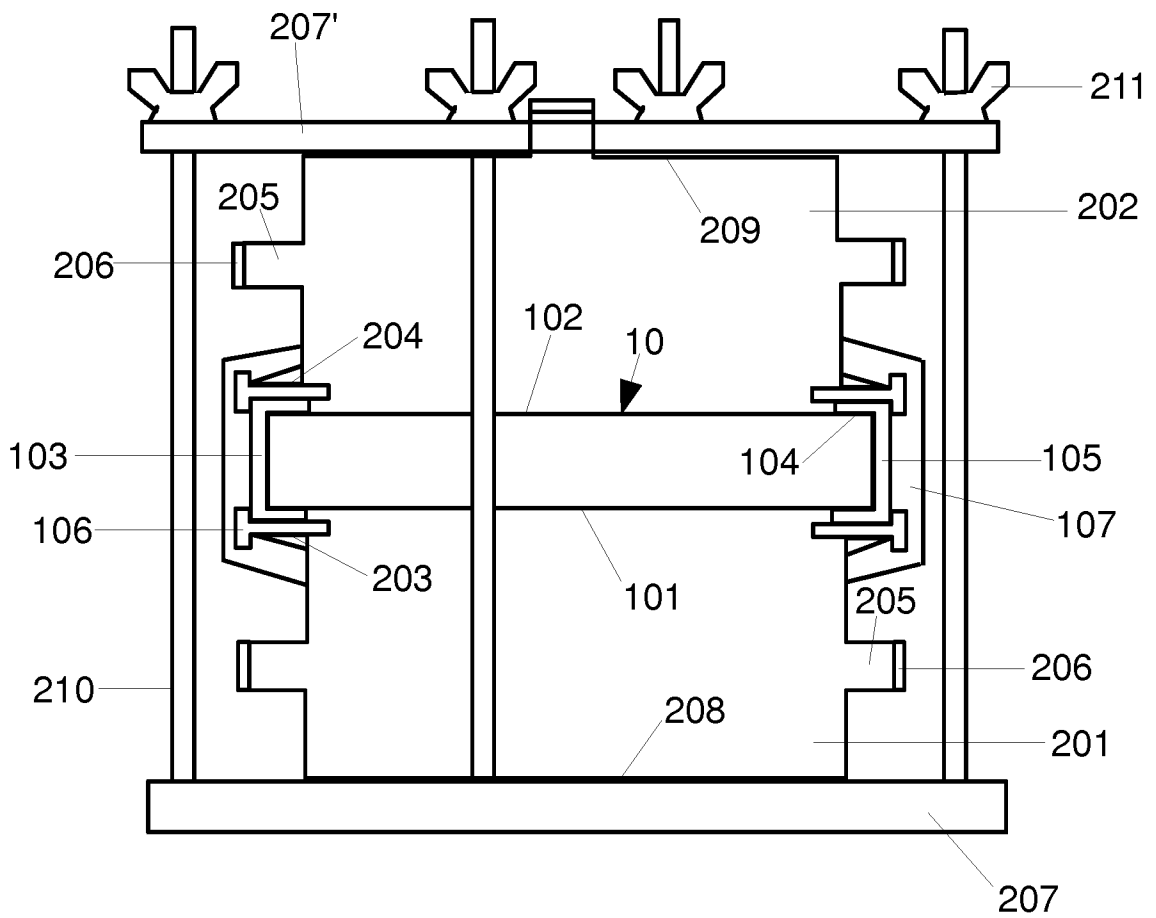


FIG. 2

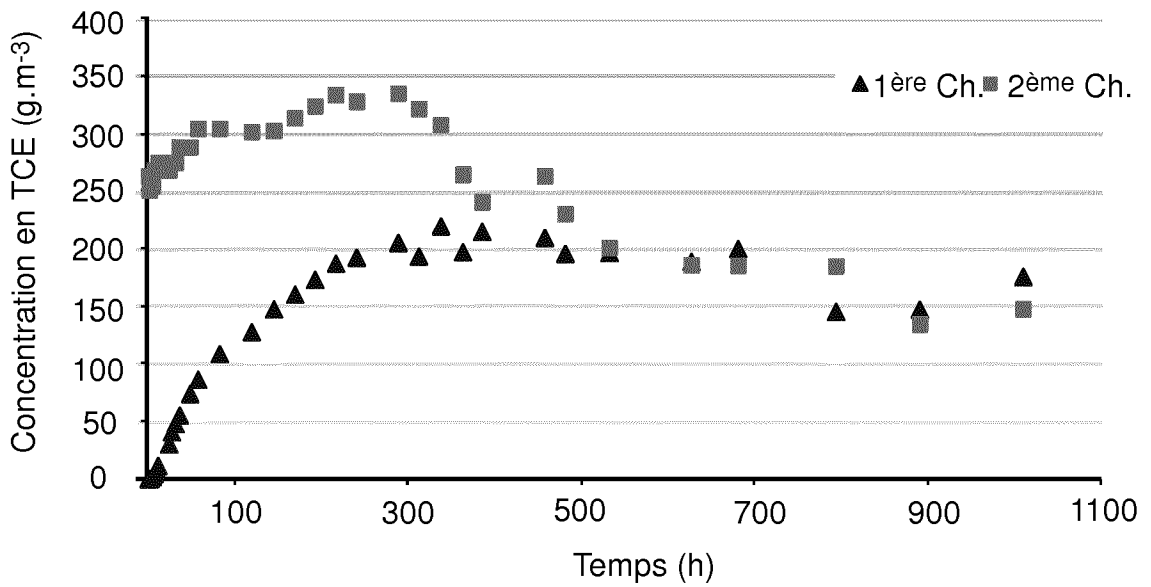
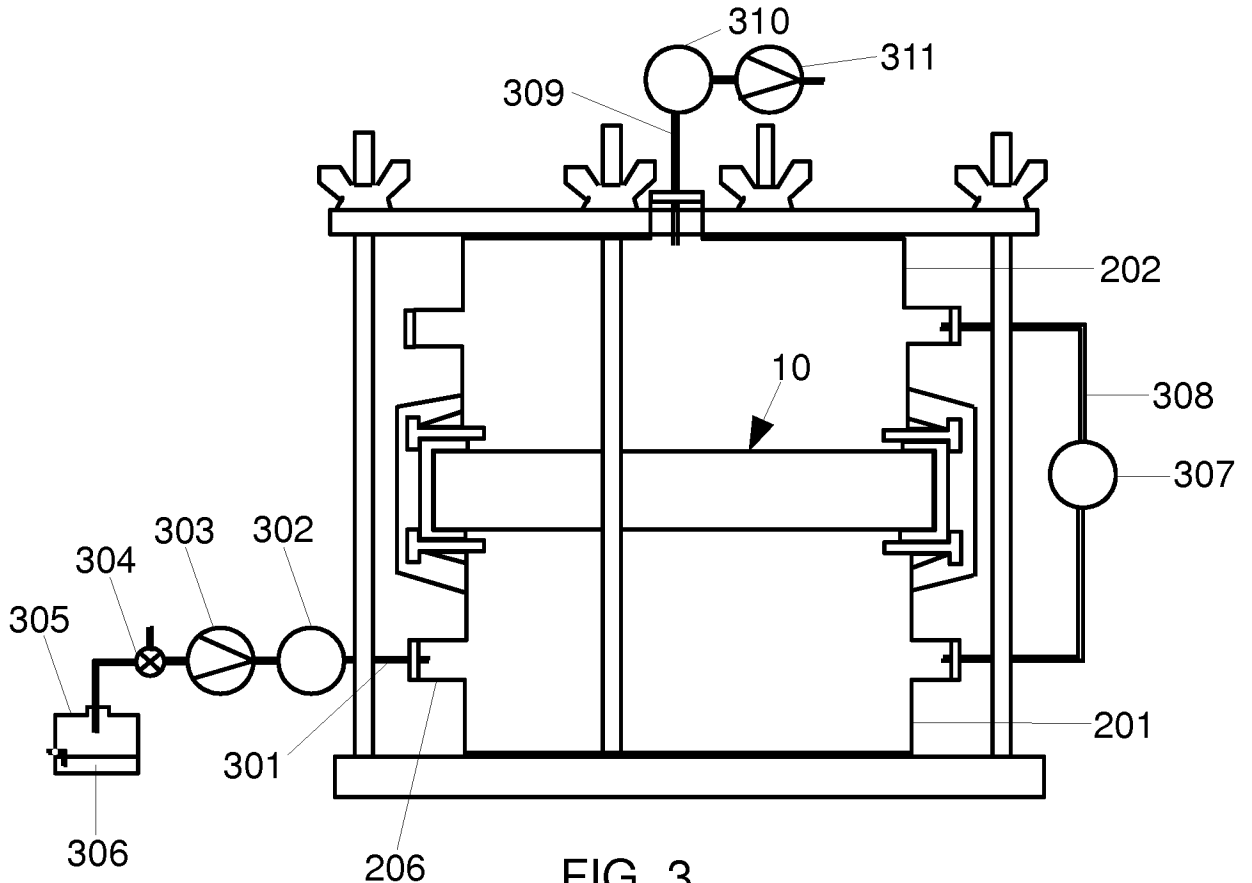


FIG. 4

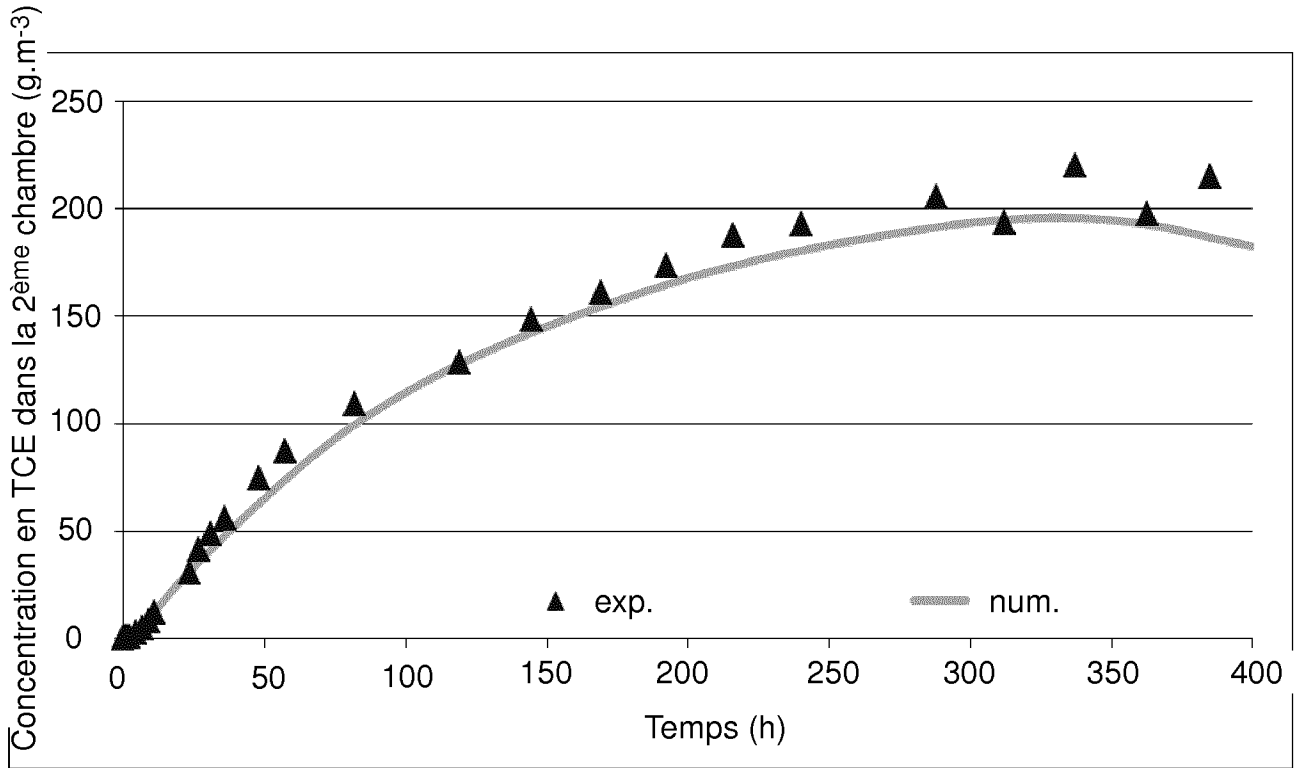


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/063551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N15/08 G01N33/38
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 715 471 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 28 July 1995 (1995-07-28) figure 2 page 6, line 24 - page 7, line 7 page 8, line 32 - page 9, line 11 page 9, line 24 - line 24	1-15
A	EP 1 519 186 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]) 30 March 2005 (2005-03-30) figures 1,2 paragraphs [0009] - [0010]	1-15
A	US 2010/294025 A1 (OMORI DAISUKE [JP] ET AL) 25 November 2010 (2010-11-25) figure 1 paragraphs [0047] - [0052]	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 16 September 2013	Date of mailing of the international search report 23/09/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bockstahl, Frédéric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/063551

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 1 470 372 A (UNION TECH INTERFEDERALE DU BA) 24 February 1967 (1967-02-24) figure 1 page 1, column 1, line 17 - line 35 page 1, column 2, line 24 - page 2, column 1, line 4 page 2, column 1, line 26 - line 31 -----	1-15
A	US 4 710 948 A (WITHJACK ERIC M [US]) 1 December 1987 (1987-12-01) abstract; figure 1 column 3, line 28 - line 32 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/063551

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2715471	A1	28-07-1995	NONE

EP 1519186	A1	30-03-2005	DE 10344992 A1 19-05-2005
			EP 1519186 A1 30-03-2005

US 2010294025	A1	25-11-2010	CN 101809427 A 18-08-2010
			DE 112008002607 T5 07-10-2010
			KR 20100066537 A 17-06-2010
			TW 200923344 A 01-06-2009
			US 2010294025 A1 25-11-2010
			WO 2009041632 A1 02-04-2009

FR 1470372	A	24-02-1967	NONE

US 4710948	A	01-12-1987	NONE

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. G01N15/08 G01N33/38
 ADD.
 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE
 Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 715 471 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 28 juillet 1995 (1995-07-28) figure 2 page 6, ligne 24 - page 7, ligne 7 page 8, ligne 32 - page 9, ligne 11 page 9, ligne 24 - ligne 24 -----	1-15
A	EP 1 519 186 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]) 30 mars 2005 (2005-03-30) figures 1,2 alinéas [0009] - [0010] -----	1-15
A	US 2010/294025 A1 (OMORI DAISUKE [JP] ET AL) 25 novembre 2010 (2010-11-25) figure 1 alinéas [0047] - [0052] -----	1-15
	-/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
---	--

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
16 septembre 2013	23/09/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bockstahl, Frédéric

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 1 470 372 A (UNION TECH INTERFEDERALE DU BA) 24 février 1967 (1967-02-24) figure 1 page 1, colonne 1, ligne 17 - ligne 35 page 1, colonne 2, ligne 24 - page 2, colonne 1, ligne 4 page 2, colonne 1, ligne 26 - ligne 31 -----	1-15
A	US 4 710 948 A (WITHJACK ERIC M [US]) 1 décembre 1987 (1987-12-01) abrégé; figure 1 colonne 3, ligne 28 - ligne 32 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/063551

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2715471	A1	28-07-1995	AUCUN	
EP 1519186	A1	30-03-2005	DE 10344992 A1 EP 1519186 A1	19-05-2005 30-03-2005
US 2010294025	A1	25-11-2010	CN 101809427 A DE 112008002607 T5 KR 20100066537 A TW 200923344 A US 2010294025 A1 WO 2009041632 A1	18-08-2010 07-10-2010 17-06-2010 01-06-2009 25-11-2010 02-04-2009
FR 1470372	A	24-02-1967	AUCUN	
US 4710948	A	01-12-1987	AUCUN	