

Saint Etienne du Rouvray, 4 mai 2021

M. David PRETERRE  
M. Baptiste NICOLAS  
CERTAM  
Technopôle du Madrillet  
1 rue Joseph Fourier  
76800 Saint Etienne du Rouvray  
+33 (0)2 35 64 37 00

À

M Philippe BACHA  
Neogiene  
11 Rue de Lourmel  
75015 Paris  
France  
Tel: +33 7 83744859  
Email : pbacha@neogiene.com  
Référence CERTAM : G529-Neogiene-20210416

Test de performance d'un purificateur d'air autonome Plasma Air modèle PA604 sur le formaldéhyde selon la méthodologie EN 16846

Frédéric DIONNET  
Directeur Général



CERTAM

Centre d'Etude et de Recherche Technologique en Aérothermique et Moteur  
1 rue Joseph Fourier – Technopôle du Madrillet – F – 76800 Saint Etienne du Rouvray  
Tél. 33 (0)2 35 64 37 00 – [www.certam-rouen.com](http://www.certam-rouen.com)  
N° SIRET. 421 436 569 00014 – Code APE. 731 Z

## 1 Définition du besoin

Un dispositif épurateur d'air autonome PGVI-50-ION (développé par M Paul O'Donohue – Université Technologique de Dublin), incluant un module d'ionisation bipolaire de marque PlasmaAir PA640. Ce dispositif est évalué en termes d'efficacité selon les principes décrits dans la norme EN 16846-1 vis-à-vis du formaldéhyde.

Les objectifs sont triples :

- Démontrer une diminution de la concentration en formaldéhyde significativement plus élevée en présence du dispositif
- Démontrer l'absence d'apparition de sous-produits réactionnels
- Démontrer l'inocuité du dispositif en termes de production d'ozone.

## 2 Configuration expérimentale

Une approche en enceinte close permettra de qualifier l'efficacité du dispositif de dépollution en termes de :

- Débit de production d'ozone en  $\mu\text{g}$  par unité de temps
- Débit de dégradation de polluants d'intérêt en  $\mu\text{g}$  par unité de temps
- Qualification et/ou quantification de produits secondaires par unité de temps

## 3 Enceinte close EN16846

Cette approche permet d'aborder l'efficacité intrinsèque du dispositif dans un volume connu statique dans la limite du volume occupé par le dispositif limité à 10% de ce dernier. Selon les capacités de dépollution du système et, afin d'obtenir des cinétiques statistiquement fiables, les concentrations initiales en polluants pourront être adaptées.

Le principe retenu est celui d'un volume clos de  $1 \text{ m}^3$  qui seraensemencé en polluants d'intérêt pendant un temps limité en début d'expérience et dont on cherchera à quantifier l'évolution de la qualité de l'air au cours du temps.

➤ Enceinte d'essais COV :

Une enceinte dédiée aux essais COV répondant aux exigences de la norme EN16846 sera utilisée et permettra d'accueillir le système de dépollution à évaluer.

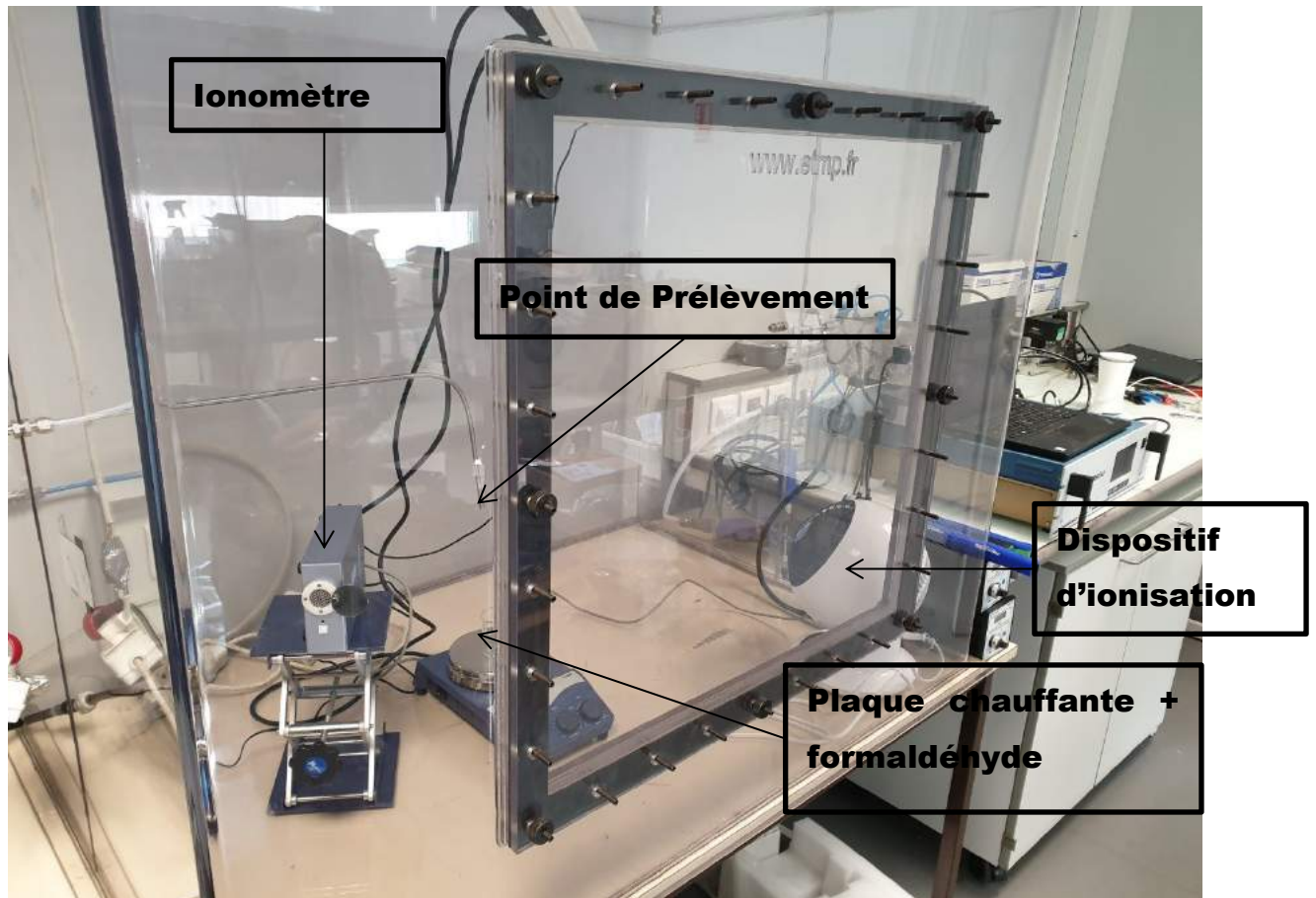
CERTAM

Centre d'Etude et de Recherche Technologique en Aérothermique et Moteur

1 rue Joseph Fourier – Technopôle du Madrillet – F – 76800 Saint Etienne du Rouvray

Tél. 33 (0)2 35 64 37 00 – [www.certam-rouen.com](http://www.certam-rouen.com)

N° SIRET. 421 436 569 00014 – Code APE. 731 Z



➤ Conditions de test

Les conditions initiales du test sont une température de l'enceinte  $22\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  et une humidité relative dans l'enceinte de  $50\% \pm 5\%$ .

Avant tout essai, l'enceinte avec le système en fonctionnement est balayée/purgée avec de l'air propre humidifié ou avec tout autre procédé permettant d'obtenir les conditions de HR et de qualité de blanc définie dans le protocole opératoire.

Le bruit de fond propre au formaldéhyde est enregistré et sera soustrait des mesures réalisées.

Un Ionomètre était disposé dans le coin opposé au dispositif à évaluer afin de s'assurer d'une concentration en ion cohérente avec le fonctionnement du dispositif.

Le formaldéhyde est introduit sous forme liquide ( $6.6\mu\text{L}$  solution de formaldéhyde à  $36\% \text{ v/v}$  stabilisée dans  $10\%$  de méthanol) dans un béccher immédiatement disposé sur une plaque chauffante réglée à  $50\text{°C}$  disposée au centre de l'enceinte de test.

L'enceinte est alors immédiatement close et le suivi de l'évaporation du formaldéhyde est réalisé afin de déclencher le dispositif une fois l'asymptote et l'homogénéité de concentration atteinte.

CERTAM

Centre d'Etude et de Recherche Technologique en Aérothermique et Moteur

1 rue Joseph Fourier – Technopôle du Madrillet – F – 76800 Saint Etienne du Rouvray

Tél. 33 (0)2 35 64 37 00 – [www.certam-rouen.com](http://www.certam-rouen.com)

N° SIRET. 421 436 569 00014 – Code APE. 731 Z

➤ Déroulement du test

Les systèmes analytiques de suivi en continu des polluants sont en fonctionnement avant l'introduction des polluants et pendant toute la durée de l'analyse.

2 expérimentations ont été réalisées : l'une sans le dispositif allumé, la seconde avec le dispositif allumé.

La mesure différentielle de décroissance de la concentration en formaldéhyde en fonction du temps pour les conditions ioniseur allumé/ioniseur éteint permettra de qualifier l'efficacité du dispositif.

### 3.1 Composés organiques Volatils

➤ Mesure temps réel des composés organiques volatils :

L'analyseur BTrap est transportable (mesures sur site / on-line) et est caractérisé par les points forts de la spectrométrie de masse FTICR, appliqués à l'analyse de COV en traces :

**Détection "large-bande"** : La détection se fait simultanément sur toute la gamme de masse étudiée. Ainsi, on détecte tous les composés, que l'on s'attende ou non à leur présence (applications "screening").

**Haute résolution en masse et précision en masse** : La très grande résolution en FTICR permet de distinguer séparément, sur un même spectre, deux masses très proches (classiquement, différenciation d'un hydrocarbure - groupe "CH<sub>4</sub>" - d'un composé oxygéné - groupe "O" -,  $\Delta M = 0.036$  u), et ceci sans avoir à passer par une étape séparative toujours plus lente (telle que la GC...). La précision de la mesure en masse permet d'approcher les masses exactes des espèces détectées, et ainsi d'attribuer une formule brute pour chacune d'entre elles (identification).

**Mesures "temps réel"** : la FTICR est une technique de mesures en continu, permettant le suivi simultané de toutes les espèces détectées, à une cadence de l'ordre de la seconde.

**Ionisation douce**

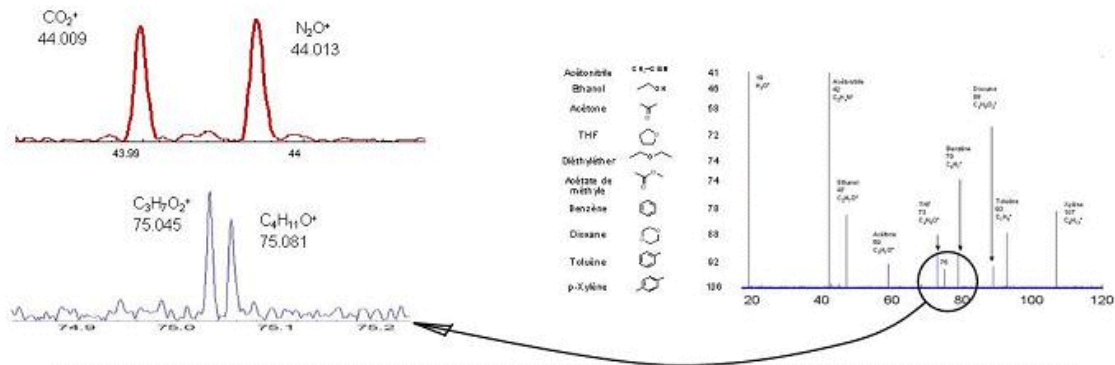
L'innovation du développement repose également sur l'utilisation de méthodes d'ionisation chimique avec ces analyseurs, telles que la PTR (Proton Transfer Reaction, transfert de proton) ou des réactions de transfert de charge. Le précurseur d'ionisation peut varier, mais est choisi pour ioniser sélectivement les analytes sans toucher à la matrice. En PTR, l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est idéal puisqu'il réagit avec un grand nombre de COV (alcènes, aromatiques, amines, amides, acides, alcools, cétones, esters ...), sans toutefois réagir sur des gaz tels que O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Ar, He (matrices présentes pour des mesures environnementales ou pour des mesures ATG/SM). Les avantages sont donc :



**Ionisation douce :** Moins ou peu de fragmentation observée. Idéalement, 1 pic = 1 composé. L'interprétation des spectres s'en trouve simplifiée.

**Sélectivité :** L'ionisation est plus sélective, la matrice n'étant pas ionisée.

**Quantification :** L'utilisation de méthodes d'ionisation chimique permet, à certaines conditions, une quantification absolue (sans étalonnage) puisque la réaction d'ionisation est une cinétique du premier ordre permettant d'exprimer une teneur (ex. : ppm v/v) pour chaque espèce détectée.



**Sensibilité:** La gamme des spectromètres B'Trap comprend des analyseurs intégrant un aimant d'1 Tesla à 1,5 Tesla. Les performances (sensibilité/temps de réponse, résolution en masse, précision en masse ...) sont fixées par la valeur du champ magnétique de l'aimant intégrée dans l'instrument. Ainsi :

B'Trap 1 Tesla  $\sim$  > LOD = 3-5 ppm à la seconde.

B'Trap 1,5 Tesla  $\sim$  > LOD =  $\sim$  800 ppb à la seconde.

En accumulant les signaux MS, on améliore ces sensibilités (gain rapport signal/bruit) au détriment du temps de mesure :

B'Trap 1 Tesla  $\sim$  > LOD = 500 ppb en moins de 2 mn.

B'Trap 1,5 Tesla  $\sim$  > LOD = 200 ppb en 15 s, et 100 ppb en moins de 2 mn.

**Enrichissement par membrane PDMS (polydimethylsiloxane) :** Le spectromètre de masse a été utilisée dans une configuration dite MIMS (Membrane Inlet Mass Spectroscopy) permettant de concentrer les composés apolaires dans la matrice gaz permettant ainsi d'atteindre des taux d'enrichissement de l'ordre de x80 et de diminuer le seuil de détection tout en conservant une dynamique temporelle satisfaisante.

Ainsi, dans les conditions d'essais, la limite de détection du formaldéhyde était de 40ppbV avec l'acquisition de 3 spectres de masses toutes les 12s.

CERTAM

Centre d'Etude et de Recherche Technologique en Aérothermique et Moteur

1 rue Joseph Fourier – Technopôle du Madrillet – F – 76800 Saint Etienne du Rouvray

Tél. 33 (0)2 35 64 37 00 – [www.certam-rouen.com](http://www.certam-rouen.com)

N° SIRET. 421 436 569 00014 – Code APE. 731 Z

➤ Introduction des COV

Les différents COV d'intérêt seront introduits dans l'enceinte sous forme de bolus calibrés et évaporés par procédé thermique de telle sorte à obtenir les concentrations d'intérêt :

- Formaldehyde CH<sub>2</sub>O 2ppmV (soit 2.68 mg/m<sup>3</sup>)

### **3.2 Ozone**

L'analyse de l'éventuelle production d'ozone sera effectuée à l'aide d'un analyseur environnemental

O<sub>3</sub>: Analyseur EnvEA O342m. Mesure directe de l'ozone par spectrométrie UV, limite de détection 1ppb.

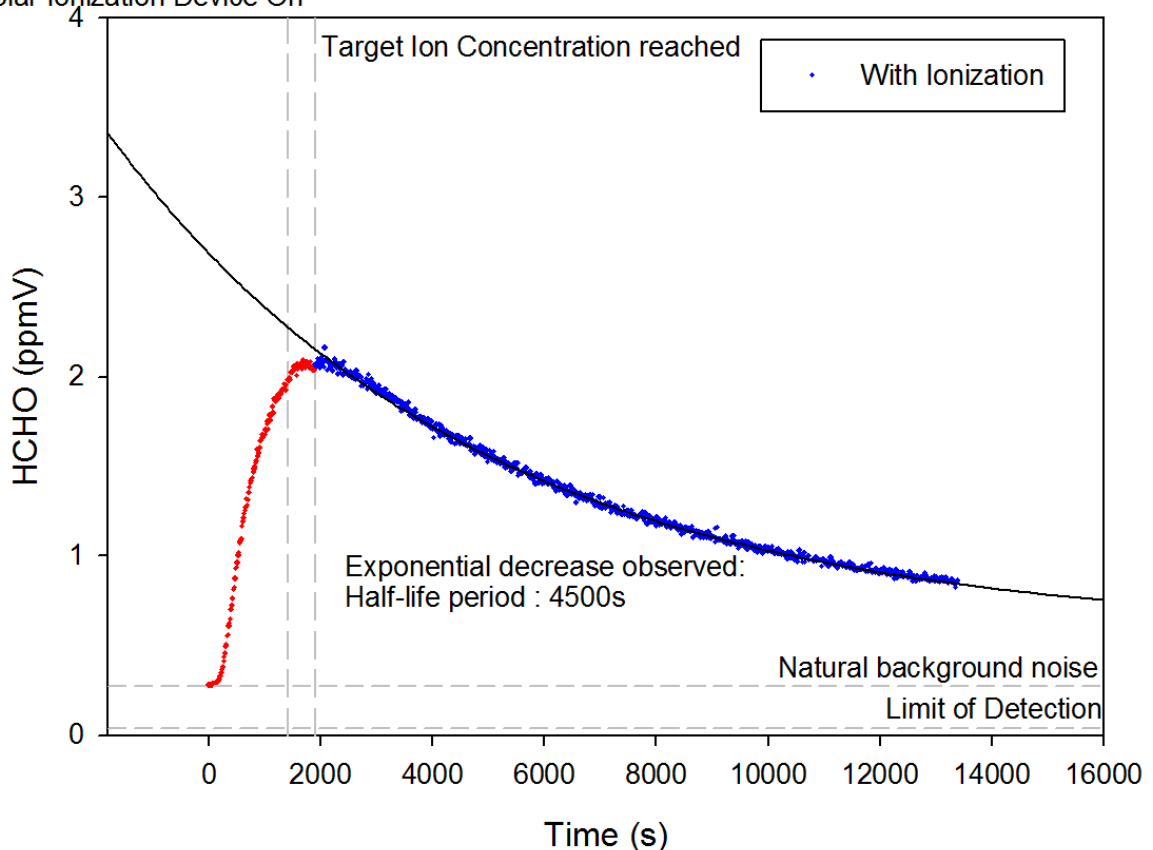
Une mesure « spot » en fin d'expérimentation a été réalisée.

## 4 Résultats

### 4.1 Formaldéhyde

Le graphique ci-dessous présente les phases d'évaporation du formaldéhyde pour l'expérimentation assistée (bleu) du dispositif d'ionisation bipolaire.

Bipolar Ionization Device On



Il apparaît que les décroissances observées peuvent être modélisées par un modèle mathématique de décroissance exponentielle permettant d'obtenir les valeurs du paramètre  $k$ . Les demi-vies calculées selon la formule  $t_{\frac{1}{2}} = \ln(2) / k$  sont de 4500s et 7222s pour, respectivement, l'expérimentation **avec** le dispositif d'ionisation et **sans** le dispositif d'ionisation. La cinétique de dépollution assistée par le dispositif d'ionisation bipolaire est 60% plus rapide que la décroissance naturelle.

### 4.2 Détection de sous-produits réactionnels

L'analyse en continu par spectrométrie de masse FT-ICR permet de monitorer l'ensemble des composés protonables compris entre 15 et 250 unités de masse atomique.

CERTAM

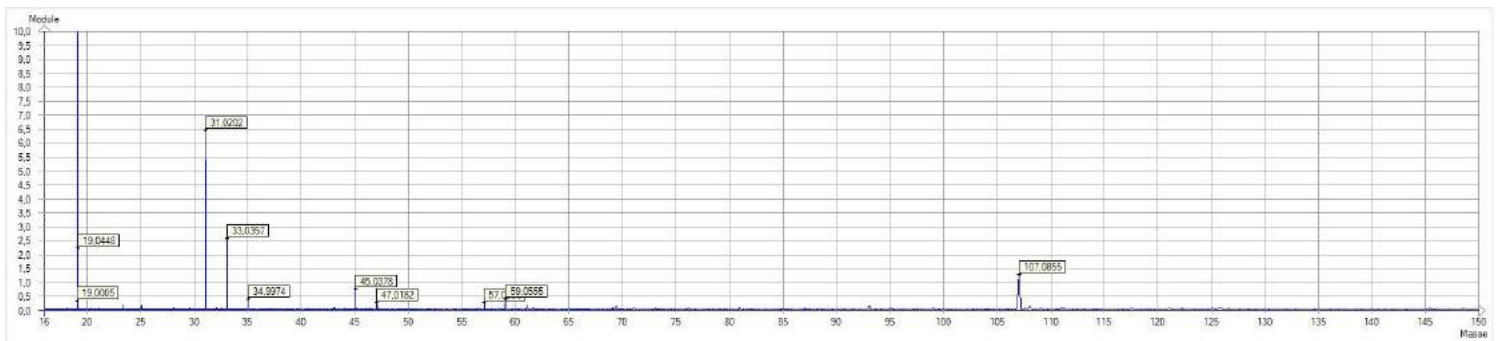
Centre d'Etude et de Recherche Technologique en Aérothermique et Moteur

1 rue Joseph Fourier – Technopôle du Madrillet – F – 76800 Saint Etienne du Rouvray

Tél. 33 (0)2 35 64 37 00 – [www.certam-rouen.com](http://www.certam-rouen.com)

N° SIRET. 421 436 569 00014 – Code APE. 731 Z

Les expérimentations réalisées n'ont pas mis en évidence d'apparition de composés autres que ceux introduits dans l'enceinte de tests, ce dans la limite de détection de la configuration analytique testée (LOD HCHO 40ppbV).



- Figure 1 : Spectre de masse à t=2000s. Le pic précurseur H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est majoritaire (masse 19). Le pic de formaldéhyde protoné est détecté à 31 uma, le méthanol protoné à 33 uma. Un pic faible à 35 uma est détecté et pourrait correspondre à du peroxyde d'hydrogène protoné (H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) bien que l'affinité protonique de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soit plus faible que celle de H<sub>2</sub>O. Les pics détectés à 45 et 47 uma sont respectivement de l'acétaldéhyde et de l'éthanol protonés issus du bruit de fond ambiant. Les pics à 57 et 59 uma sont l'acroléine et l'acétone. Le pic observé à 107 uma est le xylène, calibrant en masse injecté en fin de séquence de mesure. Toutes ces masses n'évoluent pas de manière significative au cours de l'expérimentation excepté le pic 57 (Cf figure 2)

CERTAM

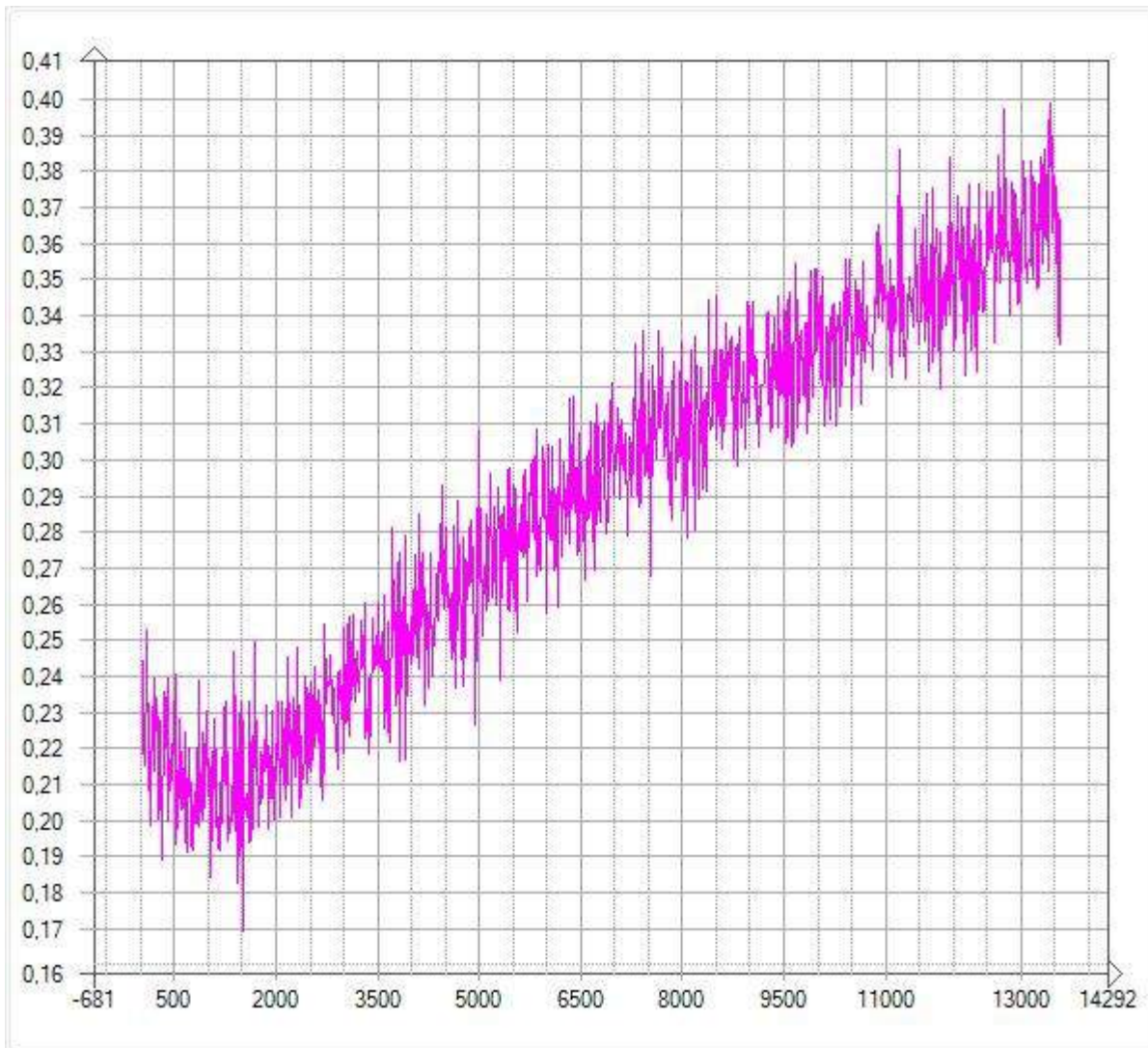
Centre d'Etude et de Recherche Technologique en Aérothermique et Moteur

1 rue Joseph Fourier – Technopôle du Madrillet – F – 76800 Saint Etienne du Rouvray

Tél. 33 (0)2 35 64 37 00 – [www.certam-rouen.com](http://www.certam-rouen.com)

N° SIRET. 421 436 569 00014 – Code APE. 731 Z





• Figure 2 : Evolution de la hauteur de pic du composé identifié à la masse 57,071

Le composé de masse protonée 57.071 bien qu'extrêmement faible semble augmenter au cours de l'expérience. Les valeurs mesurées sont cependant en limite de quantification ( $H_{\text{PEAK}} = 0.3 \text{ ua}$ ).

CERTAM

Centre d'Etude et de Recherche Technologique en Aérothermique et Moteur  
1 rue Joseph Fourier – Technopôle du Madrillet – F – 76800 Saint Etienne du Rouvray  
Tél. 33 (0)2 35 64 37 00 – [www.certam-rouen.com](http://www.certam-rouen.com)  
N° SIRET. 421 436 569 00014 – Code APE. 731 Z

### 4.3 Mesure d'ozone

Une mesure d'ozone a été réalisée en fin d'expérimentation afin de déterminer si une production cumulative d'ozone avait eu lieu lors du test. La mesure montre l'absence totale d'ozone dans le caisson lorsque le dispositif d'ionisation fonctionne de manière optimale.



CERTAM

Centre d'Etude et de Recherche Technologique en Aérothermique et Moteur  
1 rue Joseph Fourier – Technopôle du Madrillet – F – 76800 Saint Etienne du Rouvray

Tél. 33 (0)2 35 64 37 00 – [www.certam-rouen.com](http://www.certam-rouen.com)

N° SIRET. 421 436 569 00014 – Code APE. 731 Z

## 5 Conclusions

Le dispositif Plasma Air modèle PA604 a été disposé dans une enceinte de  $1\text{m}^3$  répondant aux critères de la norme EN 16846. Après évaporation du formaldéhyde dans l'enceinte de test, le dispositif a été allumé et la concentration en ions a pu être monitoré au cours de l'expérimentation.

Il apparaît que :

- Le dispositif Plasma Air modèle PA604 permet un gain d'abattement du formaldéhyde de 60% en plus que la décroissance naturelle mesurée dans les mêmes conditions expérimentales
- Aucune production ni accumulation d'ozone n'ont pu être mise en évidence
- Aucune production significative de sous-produits réactionnels n'a pu être détectée

Un calcul de CADR, même si la terminologie peut ne pas être adaptée aux dispositifs d'ionisation bipolaire, montre une valeur de  $0.24\text{m}^3/\text{h}$ .

CERTAM

Centre d'Etude et de Recherche Technologique en Aérothermique et Moteur

1 rue Joseph Fourier – Technopôle du Madrillet – F – 76800 Saint Etienne du Rouvray

Tél. 33 (0)2 35 64 37 00 – [www.certam-rouen.com](http://www.certam-rouen.com)

N° SIRET. 421 436 569 00014 – Code APE. 731 Z