



INSTITUT TECHNOLOGIQUE

Etude « EFFET BARRIERE CHOH 2 »

Influence des revêtements sur les émissions de formaldéhyde par les panneaux à base de bois

Christophe YRIEIX

Laboratoire de chimie-écotoxicologie

09/09/2014

Référence du rapport : 402/13/1163R version 2

Avec le soutien du :

Siège social

10, avenue de Saint-Mandé
75012 Paris
Tél +33 (0)1 40 19 49 19
Fax +33 (0)1 43 40 85 65

Laboratoire de chimie-écotoxicologie

Allée de Boutaut – BP 227
33028 Bordeaux Cedex
Tél +33 (0)5 56 43 63 00
Fax +33 (0)5 56 43 64 80

www.fcba.fr

Siret 775 680 903 00017
APE 7219 Z
Code TVA CEE : FR 14 775 680 903

Avec le soutien du :

CODIFAB

comité professionnel de développement
des industries françaises de l'ameublement et du bois

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée à la demande de l'Union des Industries de Panneaux de Process (UIPP) pour aider les industriels français à positionner leurs produits selon le décret relatif à l'étiquetage obligatoire des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils (décret n° 2011-321 du 23 mars 2011) et à répondre aux questions sur l'influence des revêtements sur l'émission de formaldéhyde.

Remerciements :

A Messieurs Jean-Claude Becquereau et Miguel Angel Badia de la société Egger.

RESUME

Le but de cette étude est de comparer l'effet barrière au formaldéhyde de différentes feuilles de papier imprégnées de mélamine selon le type de grammage (faible et fort grammage) et l'impression du papier (impression en surface ou dans la masse, teneur en charges minérales).

Les résultats montrent que les papiers servant à la fabrication des panneaux de particules surfacés mélaminés présentent certaines caractéristiques physico-chimiques proches (composition fibreuse des papiers, teneur en lignine, morphologie des fibres). Par contre, une différence dans la charge minérale et la porosité des papiers a été mise en évidence selon le type et la couleur d'impression. D'autre part, la fixation de la mélamine sur le papier semble un élément important pour fermer la structure déposée à la surface du panneau et bloquer la libération du formaldéhyde.

En complément, des tests d'émission ont été réalisés selon la série de normes ISO 16000 sur deux panneaux de particules surfacés mélaminés avec des papiers présentant des caractéristiques différentes. Malgré des écarts dans la porosité des feuilles imprégnées de mélamine et dans l'impression des papiers, les résultats d'émission en formaldéhyde ont indiqué des cinétiques identiques sur 3 mois d'essai.

Après 28 jours en chambre de test, les facteurs d'émission en formaldéhyde des panneaux de particules surfacés mélaminés sont inférieurs à $4 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Le facteur de réduction de l'émission de formaldéhyde est de 96% lorsque le facteur d'émission est comparé à celui du support brut (panneau E1). Il confirme les résultats obtenus lors de précédentes études.

Mots clés : panneau à base de bois, panneau de particules surfacé mélaminé, ISO 16000, formaldéhyde, émission

ABSTRACT

The aim of this study is to compare the barrier effect of melamine impregnated decorative papers to formaldehyde emissions according to their paper basis weight (low and high basis weight) and to paper printing (surface printing or in the mass of the paper, mineral content).

Results concluded that papers usually used for melamine faced board manufacturing have similar physico-chemical properties (fiber and lignin content, morphology of fibers). On the other hand, a difference on mineral content and paper porosity was carried out according to color and printing. Moreover, melamine associated binding on paper seems to be an important parameter to close the structure on the board surface and to be an obstacle to the formaldehyde release.

In addition, emission tests have been carried according to ISO 16000 Standard series on two melamine faced boards with papers presenting different characteristics. In spite of deviations on paper porosity and paper printing, results indicated identical formaldehyde emissions over three test months.

After 28 testing days in chamber, formaldehyde emission rates of melamine faced boards are below $4 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$. The reducing factor of formaldehyde emission is 96% with comparison to E1 panel emission. This result confirms the data obtained during previous studies.

Keywords : wood based panel, melamine faced board, ISO 16000, formaldehyde, emission

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	5
2. PLAN EXPERIMENTAL	6
2.1 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PAPIERS (PHASE 1)	6
2.2 TESTS D'EMISSION SELON LA SERIE DE NORMES ISO 16000 (PHASE 2).....	7
3. DESCRIPTION DES ESSAIS.....	8
3.1 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PAPIERS (PHASE 1)	8
3.1.1 Désignation des échantillons.....	8
3.1.2 Composition fibreuse des papiers.....	8
3.1.3 Teneur en charges minérales et en lignine	9
3.1.4 Analyse morphologique des fibres.....	9
3.1.5 Mesure de la porosité (perméabilité à l'air)	9
3.1.6 Observation en microscopie électronique à balayage et microanalyse X	9
3.2 TESTS D'EMISSION SELON LA SERIE DE NORMES ISO 16000 (PHASE 2).....	10
3.2.1 Description des éléments d'essai.....	10
3.2.2 Description des essais.....	10
3.2.3 Préparation des éprouvettes d'essai	11
3.2.4 Déroulement de l'essai	13
3.2.5 Prélèvement de l'air de la chambre	14
3.2.6 Méthodes de mesure	14
4. RESULTATS ET DISCUSSION	14
4.1 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PAPIERS (PHASE 1)	14
4.1.1 Composition fibreuse des papiers.....	14
4.1.2 Teneur en charges minérales et en lignine	15
4.1.3 Analyse morphologique des fibres.....	16
4.1.4 Mesure de la porosité (perméabilité à l'air)	18
4.1.5 Observation en microscopie électronique à balayage et microanalyse X	18
4.1.6 Conclusions préliminaires	27
4.2 TESTS D'EMISSION SELON LA SERIE DE NORMES ISO 16000 (PHASE 2).....	27
4.2.1 Préambule	27
4.2.2 Expression de résultats	28
4.2.3 Panneaux de fibres dures	28
4.2.4 Panneaux de particules	31
5. CONCLUSION DE L'ETUDE	35
6. BIBLIOGRAPHIE	36

1. INTRODUCTION

Le but de cette étude est de comprendre l'impact des feuilles de papier sur l'effet barrière au formaldéhyde des panneaux de particules surfacé mélaminés (PPSM). Elle fait suite à l'étude CODIFAB « Effet Barrière CHOH » qui a confirmé l'effet barrière très significatif des revêtements solides au formaldéhyde¹. En effet, la mesure des émissions de formaldéhyde réalisée après 28 jours d'essai en chambre de test selon la série de normes ISO 16000 (parties 3, 6, 9 et 11) a permis de hiérarchiser le facteur de réduction selon le type de revêtement (Tableau 1).

Type de revêtement	Facteur de réduction
Stratifié, PPSM 65 g/m ² , placage bois faible porosité (érable)	≥ 90%
PPSM 125 g/m ²	< 90%
Finish foil (non verni)	< 80%
Placage bois forte porosité (chêne)	< 70%

Tableau 1 : Facteurs de réduction de l'émission de formaldéhyde en fonction du type de revêtement (d'après [1])

En particulier, cette étude a conclu que le PPSM faible grammage (65 g/m²) présentait un facteur d'émission spécifique après 28 jours d'essai toujours plus faible que le PPSM fort grammage (125 g/m²), lorsque le support est identique :

- Facteur d'émission spécifique de 15 µg/m².h pour le PPSM faible grammage testé (ton bois / 65 g/m²) et de 23 µg/m².h pour le PPSM fort grammage testé (orange / 125 g/m²), lorsque le support est E1
- Facteur d'émission spécifique de 3 µg/m².h pour le PPSM faible grammage testé (ton bois / 65 g/m²) et de 8 µg/m².h pour le PPSM fort grammage testé (orange / 125 g/m²), lorsque le support est CARB P2

A la suite de cette étude, plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer l'écart selon le grammage du papier. Elles dépendent de la composition de la feuille de papier, de l'imprégnation par la mélamine et du procédé de fabrication :

- Différences dans la porosité, la teneur en fibres et en charges minérales de la feuille de papier
- Niveau d'émission en formaldéhyde inhérent à la feuille de papier non imprégnée (influence des produits recyclés)
- Procédé de fabrication (taux d'encollage du papier, température de cuisson, durée de pressage, ...)

Elle pourrait aussi être le fait de la cinétique de diffusion du formaldéhyde plus lente à travers la feuille de papier présentant le grammage le plus élevé, se traduisant par :

- Une élimination du formaldéhyde libre plus longue
- Une reprise en humidité plus lente du support brut aux conditions d'essai spécifiées par la norme NF EN ISO 16000-9 (23 ± 2°C et 50 ± 5% d'humidité relative)
- Une cinétique de diffusion ralentie par l'effet barrière du revêtement après stabilisation du panneau en humidité

Suite à ces premiers résultats, une étude complémentaire a donc été demandée par l'Union des Industries de Panneaux de Process (UIPP). Son objectif est de hiérarchiser les paramètres pouvant influencer l'émission de formaldéhyde par les PPSM.

Dans ce but, des feuilles de papier à faible et fort grammage provenant du même fabricant que celle testées lors de l'étude « Effet barrière CHO_H » ont été caractérisées physico-chimiquement (composition fibreuse, teneur en lignine, taille des fibres, porosité de la feuille de papier, nature des charges minérales). Ensuite, de nouveaux essais ont été réalisés en chambre d'essai d'émission selon la série de normes ISO 16000 (parties 3 et 9) :

- Collage de la feuille de papier imprégnée de mélamine (à faible et fort grammage) sur un panneau à base de bois sans formaldéhyde afin d'étudier l'influence du taux d'encollage et du procédé de fabrication (suivi du niveau d'émission en formaldéhyde sur 28 jours)
- Fabrication d'un PPSM avec les même feuilles de papier imprégnées de mélamine (à faible et fort grammage) et suivi de la cinétique d'émission du formaldéhyde par mesure de la décroissance exponentielle en formaldéhyde du panneau sur une période de 12 semaines

2. PLAN EXPERIMENTAL

2.1 Caractérisation physico-chimique des papiers (phase 1)

Les essais suivants ont été réalisés sur les papiers :

- Composition fibreuse des papiers
- Teneur en lignine et en charges minérales
- Analyse morphologique des fibres (analyse de la taille des fibres et de la teneur en fines pour voir la formation de la feuille de papier)
- Porosité de la feuille de papier (arrangement des fibres et des fines)
- Analyse en microscopie électronique à balayage (SEM) pour déterminer la présence de charges minérales dans la masse ou en surface et la nature de ces charges (en particulier, la présence de dioxyde de titane (TiO₂) qui pourrait avoir un effet capteur du formaldéhyde)

La première phase de l'étude a consisté à réaliser des essais sur la feuille de papier. Un plan expérimental a été donc mis en place en faisant varier le grammage et la teneur en charges minérales (Tableau 2).

Grammage du papier	Teneur supposée en charges minérales	Impression du papier	
Faible (65 - 75 g/m ²)	Faible (*)	Ton bois (merisier)	Impression par encrage en surface
	Elevé (**)	Uni blanc	Teinté dans la masse
Fort (125 g/m ²)	Faible (**)	Uni orange	Teinté dans la masse
	Elevé (*)	Uni blanc	Teinté dans la masse

Tableau 2 : Plan expérimental pour la caractérisation des papiers

Remarque :

A l'origine, le plan expérimental devait porter sur deux types de papier en ne faisant varier que le grammage (*). Suite aux résultats obtenus lors des tests d'émission et après concertation avec le fabricant et les experts de FCBA, il a été convenu de rajouter des essais sur des papiers pouvant théoriquement présenter des impressions différentes. Des papiers pouvant présenter des charges minérales dans la masse plus ou moins significatives ont donc été testés (**).

Pour mettre en évidence l'influence de l'imprégnation par la mélamine, la porosité des papiers a été réalisée sur papier et papier imprégné de mélamine. Seuls les deux premiers types de papier ont suivi ce test (*).

2.2 Tests d'émission selon la série de normes ISO 16000 (phase 2)

L'étude a été réalisée selon la série de normes ISO 16000 à partir de deux types de papier étudiés dans la phase 1 (ton bois / faible grammage et uni blanc / fort grammage) en les collant sur différents supports à base de bois :

- Les échantillons ont été conditionnés en chambre d'essai d'émission selon la norme NF EN ISO 16000-9
- L'air de la chambre de test a été prélevé et le formaldéhyde a été mesuré selon la norme NF ISO 16000-3

La première étape a consisté à réaliser des essais exploratoires en collant les feuilles imprégnées de mélamine sur un support n'émettant pas de formaldéhyde (panneau de fibres dures). L'essai s'est déroulé sur 28 jours en chambre de test selon la série de normes ISO 16000 et 5 prélèvements d'air ont été réalisés pour la mesure du formaldéhyde (après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de conditionnement en chambre de test).

En parallèle, un essai « témoin » a été réalisé sur le panneau de fibres dures servant de support afin de vérifier sa non-émissivité en formaldéhyde (prélèvements après 1 et 3 jours de conditionnement en chambre de test).

La seconde étape a consisté à suivre la cinétique de décroissance de l'émission de formaldéhyde à partir des produits finis. Pour cela, des PPSM ont été fabriqués à partir des deux feuilles imprégnées de mélamine étudiées dans la phase 1 (ton bois / faible grammage et uni blanc / grammage élevé). Le support est un panneau de particules classé E1.

L'essai s'est déroulé sur 3 mois en chambre de test selon la série de normes ISO 16000 et différents prélèvements d'air ont été réalisés au cours de cette période (après 1 et 3 jours, puis 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 et 12 semaines de conditionnement en chambre de test).

En parallèle, un essai « témoin » a été réalisé selon le même principe sur le panneau brut (support E1).

3. DESCRIPTION DES ESSAIS

Tous les produits mélaminés ont été fabriqués par la société EGGER (site de Rion des Landes) :

- Les papiers et les papiers imprégnés de mélamine ont été fournis à partir d'un même lot de fabrication
- Les panneaux de fibres dures mélaminés ont été fabriqués sur une presse de laboratoire
- Les PPSM ont été fabriqués selon les procédés de fabrication de la chaîne de production des PPSM (température de cuisson, temps de pressage)

3.1 Caractérisation physico-chimique des papiers (phase 1)

3.1.1 Désignation des échantillons

Différents papiers de grammages différents ont été fournis :

- Papier imprimé d'un décor bois, à 65 g/m² (référéncé : P1). Il a été envoyé le même papier imprégné de mélamine (référéncé : P1-mel)
- Papier blanc, à 125 g/m² (référéncé : P2). Le même papier a été envoyé imprégné de mélamine (référéncé : P2-mel)
- Papier orange, à 125 g/m² (référéncé : P3)
- Papier blanc, à 75 g/m² (référéncé : P4)

3.1.2 Composition fibreuse des papiers

Le but de cette analyse est d'identifier qualitativement et quantitativement les composants fibreux contenus dans les échantillons de papier. Cette analyse est réalisée selon les normes suivantes :

- ISO 9184-1 (1990) : Papiers, cartons et pâtes - Détermination de la composition fibreuse - Partie 1 : Méthode générale
- ISO 9184-2 (1990) : Papiers, cartons et pâtes - Détermination de la composition fibreuse - Partie 2 : Guide de coloration
- ISO 9184-3 (1990) : Papiers, cartons et pâtes - Détermination de la composition fibreuse - Partie 3 : Coloration de Herzberg

Cette méthode est applicable à tous types de pâte, à la plupart des papiers et cartons, y compris ceux contenant plus d'un seul type de fibre. Elle tient compte des divers procédés de fabrication de pâte.

La détermination de la composition fibreuse s'opère au microscope sur une quantité suffisante de fibres représentatives de l'échantillon analysé après coloration par des réactifs colorants

- Qualitativement, sur la base des colorations obtenues et des caractéristiques morphologiques des fibres :
- Quantitativement, par dénombrement des points de croisement des divers types de fibre avec la ligne de comptage et conversion des nombres obtenus en pourcentage en poids au moyen des facteurs-poids adéquats

3.1.3 Teneur en charges minérales et en lignine

La teneur en matière minérale est déterminée par l'analyse des cendres selon les normes ISO 1762 (2001) pour la détermination de la teneur en cendres à 525°C et ISO 2144 (1997) pour la détermination de la teneur en cendres à 900°C.

Les valeurs obtenues à ces deux températures d'incinération permettent de connaître la teneur en matière minérale correspondant aux différentes charges, agents de couchage, et pigments ajoutés au papier qui sont incinérés à 525 et 900°C, tout comme les constituants lignocellulosiques.

La différence de teneur mesurée à 525 et 900°C permet de connaître la quantité de carbonate de calcium contenue dans le papier. En effet, seule l'incinération à 900°C permet de convertir le carbonate de calcium en oxyde de calcium et permet ainsi de connaître les quantités de carbonate de calcium introduites dans le papier.

Afin de déterminer la teneur en lignine des papiers, une mesure de l'indice Kappa est réalisée selon la norme ISO 302 (2004).

L'indice Kappa est le nombre de millilitres de solution de permanganate de potassium à N/10 consommé dans les conditions spécifiées, par gramme de masse de pâte totalement blanchie. Il est mesuré sur les papiers remis en suspension et tenant compte des charges minérales mesurées par l'analyse précédente (le contenu en charge a été déduit de la masse de papier introduit). Les résultats sont ramenés à une valeur correspondant à celle obtenue lorsque 50% de la solution de permanganate est consommée lors de l'essai. Cet indice Kappa permet de connaître la teneur en lignine d'une pâte papetière et correspond à environ 7 fois le pourcentage pondéral en lignine.

3.1.4 Analyse morphologique des fibres

L'analyse morphologique des fibres est réalisée sur l'analyseur MorFi (TechPap, France). Elle est basée sur le traitement d'images d'un écoulement de fibres en suspension.

3.1.5 Mesure de la porosité (perméabilité à l'air)

Les mesures de perméabilité à l'air ont été réalisées sur les papiers et également sur les feuilles de papier imprégnées de mélamine. Les méthodes utilisées sont des méthodes normalisées spécifiquement adaptées au papier. Leur application pour les papiers mélaminés, dont la structure est beaucoup plus fermée et donc la porosité bien plus faible, peut ne pas être complètement adaptée.

Deux types de mesures ont été réalisés selon deux méthodes :

- Méthode Bendtsen (Lorentzen et Wettre) selon la norme ISO 5636-3 (1992)
- Méthode Gurleyn selon la norme NF ISO 5636-5 (1988)

3.1.6 Observation en microscopie électronique à balayage et microanalyse X

La microanalyse X quantitative a été effectuée sur les papiers afin d'avoir le spectre d'émission des photons X correspondants après métallisation des échantillons (carbone).

La microanalyse X qualitative en dispersion d'énergie (microanalyse X SDD, Brucker) est réalisée sous microscope électronique à balayage (JSM 6400, JEOL).

Des photographies ont été effectuées selon le mode topographique (électron secondaire - SE) et selon le mode composition (électrons rétro-diffusés - BSE), permettant de différencier les différents constituants en fonction de leur composition chimique. La partie organique apparaît alors en foncé alors que la partie minérale apparaît en clair (plus ou moins clair en fonction de la composition atomique).

3.2 Tests d'émission selon la série de normes ISO 16000 (phase 2)

3.2.1 Description des éléments d'essai

La référence et le suivi de chaque série d'échantillons sont repris dans le Tableau 3.

Type de panneau	Référence laboratoire	Date de réception à FCBA	Date de début d'essai	
			Préparation éprouvette	Mise en chambre
Panneau de fibres dures (« témoin ») épaisseur 2,5 mm	13/1163R/1	13/03/2013	27/05/2013	27/05/2013
Panneau de fibres dures mélaminé avec P1-mel (feuille de papier ton bois / 65 g/m ²)	13/1163R/2	29/04/2013	10/06/2013	10/06/2013
Panneau de fibres dures mélaminé avec P2-mel (feuille de papier uni blanc / 125 g/m ²)	13/1163R/3	29/04/2013	23/07/2013	23/07/2013
Panneau de particules brut (« support E1 ») épaisseur 20 mm	13/1163R/4	30/09/2013	04/10/2013	7/10/2013
PPSM fabriqué à partir sur support E1 et P1-mel (uni blanc / 125 g/m ²)	13/1163R/5	30/09/2013	03/10/2013	7/10/2013
PPSM fabriqué à partir sur support E1 et P2-mel (ton bois / 65 g/m ²)	13/1163R/6	30/09/2013	03/10/2013	7/10/2013

Tableau 3 : Description et suivi des échantillons pour les tests d'émission

3.2.2 Description des essais

La norme EN ISO 16000-9 spécifie une méthode générale d'essai en laboratoire permettant de déterminer le facteur d'émission spécifique par unité de surface, de composés organiques volatils (COV) provenant des produits de construction nouvellement fabriqués ou d'objets d'équipement, dans des conditions climatiques définies. La méthode peut être également appliquée aux produits qui ont vieilli.

L'essai est effectué dans une chambre d'essai d'émission dans des conditions constantes de température ($23 \pm 2^\circ\text{C}$), d'humidité relative ($50 \pm 5\%$) et de débit d'air spécifique par unité de surface (rapport entre le débit d'air soufflé et la surface totale des éprouvettes d'essai placées dans la chambre d'essai d'émission).

L'air de la chambre d'essai d'émission est complètement brassé et les mesurages de la concentration de COV dans l'air de sortie sont représentatifs de l'air dans la chambre d'essai d'émission.

Lorsque l'on connaît la concentration de COV dans l'air à un moment donné, le débit d'air dans la chambre d'essai d'émission et la surface de l'éprouvette d'essai, il est possible de déterminer les facteurs d'émission spécifiques par unité de surface, de COV provenant des produits soumis à essai.

3.2.3 Préparation des éprouvettes d'essai

Des éprouvettes d'essai ont été préparées à partir des échantillons reçus au laboratoire de chimie-écotoxicologie de FCBA (Photos 1 à 4) :

- Les échantillons de panneaux de fibres dures et le panneau de particules E1 forment l'éprouvette d'essai (pas de découpe)
- Deux éprouvettes de PPSM de 370 x 160 mm ont été découpées au centre d'un échantillon de 500 x 500 mm

Pour les essais sur les panneaux de fibres dures (brut, mélaminé), les chants et les faces n'ont pas été colmatés. Pour les essais sur le panneau de particules brut, seuls les chants ont été colmatés (2 faces émissives). Pour les essais sur PPSM, seule une face est mise au contact avec l'air de la chambre d'essai d'émission. Les chants et la contre face sont colmatés à l'aide d'un ruban adhésif aluminium non émissif.

Pour chaque échantillon, les paramètres d'essai sont décrits dans le Tableau 4.

Echantillon	13/1063R/1 et 13/1063R/4	13/1063R/2 et 13/1063R/3	13/1063R/5 et 13/1063R/6	Unités
Nombre d'éprouvettes d'essai	2	2	2	-
Dimension des éprouvettes d'essai	500 x 500	400 x 400	350 x 140	mm
Surface éprouvette d'essai (S)	1	0,64	0,098	m ²
Volume chambre d'essai (V)	1	1	0,0509	m ³
Taux de renouvellement d'air (n)	0,5	0,5	0,97	h ⁻¹
Taux de charge essai (L = S/V)	1	0,64	1,93	m ² /m ³
Débit d'air spécifique (q _{essai} = n/L)	0,5	0,78	0,5	m ³ /(m ² h)

Tableau 4 : Paramètres d'essai en chambre d'émission



Photo 1 : Échantillons 13/1163R/2 (gauche) et 13/1163R/3 (droite)



Photo 2 : Echantillon 13/1163R/4 avant préparation



Photo 3 : Echantillon 13/1163R/5 après préparation (découpe, colmatage)



Photo 4 : Echantillon 13/1163R/6 après préparation (découpe, colmatage)

3.2.4 Déroulement de l'essai

Les éprouvettes d'essai ont été conditionnées à $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et $50 \pm 5\%$ d'humidité relative dans des chambres en verre de 50,9 litres ou acier inoxydable de 1 m^3 . Leur introduction dans la chambre correspond au début de l'essai d'émission (Photos 5 à 7).



Photo 5 : Echantillon 13/1163R/2 en chambre d'essai d'émission de 1 m^3



Photo 6 : Echantillon 13/1163R/4 en chambre d'essai d'émission de 1 m^3



Photo 7 : Echantillon 13/1163R/6 en chambre d'essai d'émission de 50,9 litres

3.2.5 Prélèvement de l'air de la chambre

L'air de la chambre d'essai d'émission a été prélevé selon 2 scénarios :

- Feuilles de papier collées sur panneau de fibres dures : prélèvement après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de conditionnement
- PPSM : prélèvement après 1 et 3 jours, puis 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 et 12 semaines de conditionnement

Le formaldéhyde a été prélevé par échantillonnage actif (pompage) de l'air sur cartouche de gel de silice imprégné de DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) selon les conditions de la norme ISO 16000-3.

3.2.6 Méthodes de mesure

Après élution des cartouches de gel de silice imprégné de DNPH par 5 ml d'acétonitrile, le formaldéhyde est analysé par chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec détection UV. Il est quantifié par utilisation de son facteur de réponse.

Les prélèvements ont été effectués en doublons. Les résultats présentés correspondent à la moyenne des deux prélèvements analysés. Avec des conditions de prélèvement de 50 litres d'air, la limite de quantification du formaldéhyde est égale à $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et la limite de détection à $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. L'incertitude de mesure élargie relative à la méthode analytique est égale à 13,8%.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Caractérisation physico-chimique des papiers (phase 1)

4.1.1 Composition fibreuse des papiers

Les microphotographies ci-dessous permettent de visualiser les différents types de fibres contenues dans les papiers P1 (ton bois / $65 \text{ g}/\text{m}^2$) et P2 (uni blanc / $125 \text{ g}/\text{m}^2$), ainsi que les types de pâtes rencontrées (Figure 1 et 2).

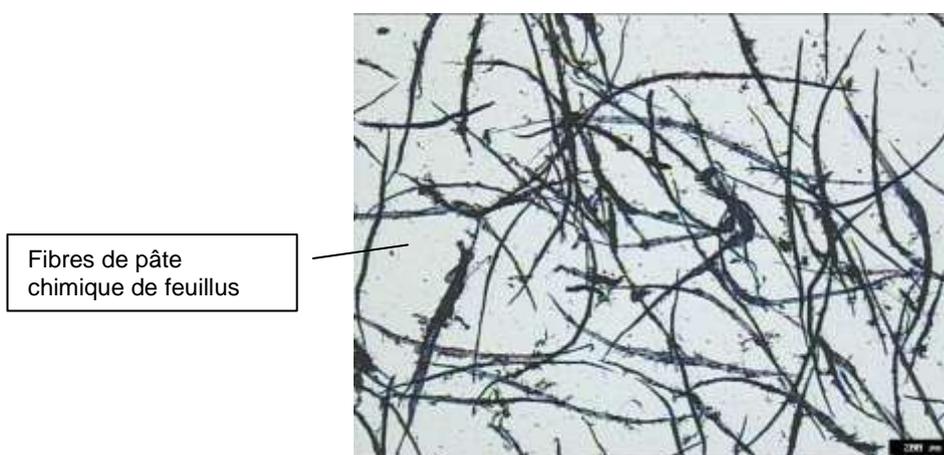


Figure 1 : Microphotographie des fibres composant l'échantillon P1 (ton bois / $65 \text{ g}/\text{m}^2$) après coloration au réactif de Herzberg au grossissement de 40x

Fibres de pâte chimique de feuillus



Figure 2 : Microphotographie des fibres composant l'échantillon P2 (uni blanc / 125 g/m²) après coloration au réactif de Herzberg au grossissement de 40x

Les deux papiers analysés sont tous les deux constitués de fibres issues de pâtes chimiques blanchies de feuillus exclusivement (Tableau 5). La microphotographie montre que la présence de charges est importante, surtout pour le papier à fort grammage (P2 / uni blanc / 125 g/m²).

Papier	Pâte chimique blanchie de feuillus, %
P1 (ton bois / 65 g/m ²)	100
P2 (uni blanc / 125 g/m ²)	100

Tableau 5 : Composition fibreuse quantitative et qualitative des échantillons

4.1.2 Teneur en charges minérales et en lignine

Les 4 papiers testés contiennent des teneurs en charges minérales totalement différentes (Tableau 6).

Papier	P1 ton bois 65 g/m ²	P2 uni blanc 125 g/m ²	P3 uni orange 125 g/m ²	P4 uni blanc 75 g/m ²
Teneur en cendres (%) à 525°C	25,8	38,6	40,8	35,9
Teneur en cendres (%) à 900°C	25,4	38,5	40,9	35,8

Tableau 6: Teneurs en cendres (charges minérales) à 525 et 900 °C des papiers analysés

Les papiers imprimés dans la masse (P2, P3, P4) contiennent beaucoup plus de charges minérales que le papier encré en surface (P1). Le papier uni blanc à faible grammage (P4) présente des teneurs en charges comparables à celles du papier uni blanc à plus fort grammage (P2). Les teneurs en cendres des papiers à fort grammage (P2, P3) sont du même ordre de grandeur.

En comparant les teneurs en cendres à 525°C et 900°C, on peut remarquer que les charges utilisées pour la fabrication de ces papiers ne contiennent pas de carbonate de calcium. Les charges envisagées sont le dioxyde de titane, le talc ou le kaolin.

De son côté, la teneur en lignine a été mesurée grâce à l'indice Kappa sur les papiers P1 et P2 (Tableau 7). Cet indice correspond à environ 7 fois le pourcentage pondéral en lignine.

Papier	P1 ton bois 65 g/m ²	P2 uni blanc 125 g/m ²
Indice Kappa	3,44	1,73

Tableau 7 : Teneurs en lignine (indice Kappa) des papiers analysés

Les résultats ne montrent pas de différences significatives entre les deux types de papier testés. Ils sont à rapprocher des résultats de l'étude de la composition fibreuse des papiers (pâte blanchie 100% feuillus).

4.1.3 Analyse morphologique des fibres

La mesure réalisée par l'analyseur MorFi a permis l'analyse morphologique des fibres contenues dans les papiers P1 et P2 (Tableau 8).

Papier	P1 ton bois 65 g/m ²	P2 uni blanc 125 g/m ²
Nombres de fibres (millions par g)	14,1	14,1
Longueur des fibres (µm) (voir Figure 3)	830	769
Largeur des fibres (µm) (voir Figure 4)	25,7	24,2
Nombres d'éléments fins (millions par g)	494,6	547,8
% d'éléments fins en surface	11,5	16,5

Tableau 8 : Mesure morphologique des fibres par analyse MorFi pour les 2 papiers analysés

Le papier à plus fort grammage (P2) contient un peu plus d'éléments fins que le papier à plus faible grammage (P1). Par contre, la répartition en surface des éléments fins des deux papiers est identique (Figure 5).

Ce résultat provient certainement d'un raffinage plus poussé des fibres pour produire un papier à plus fort grammage (fibres plus courtes, moins larges et teneur en fines supérieure).

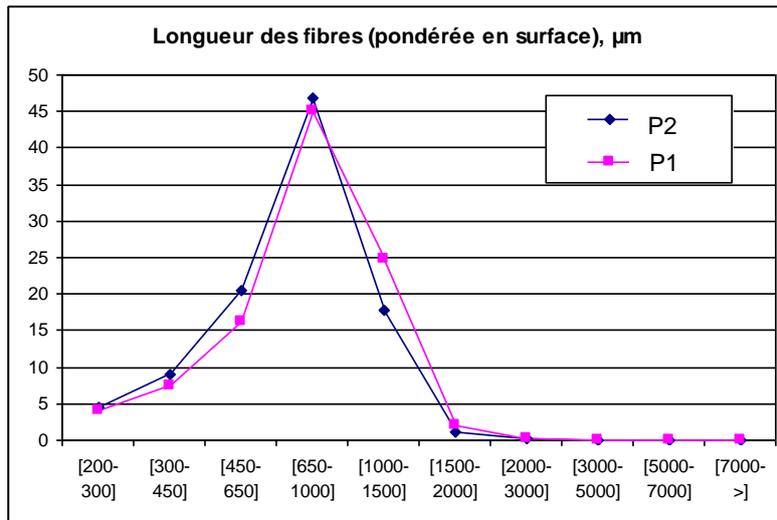


Figure 3 : Répartition en longueur des fibres des 2 papiers (Analyse MorFi)
(P1 : ton bois / 65 g/m² - P2 : uni blanc / 125 g/m²)

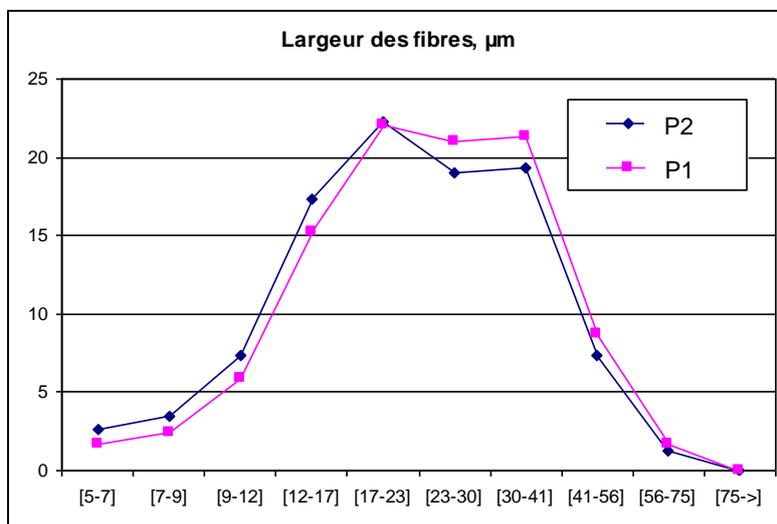


Figure 4 : Répartition en largeur des fibres des 2 papiers (Analyse MorFi)
(P1 : ton bois / 65 g/m² - P2 : uni blanc / 125 g/m²)

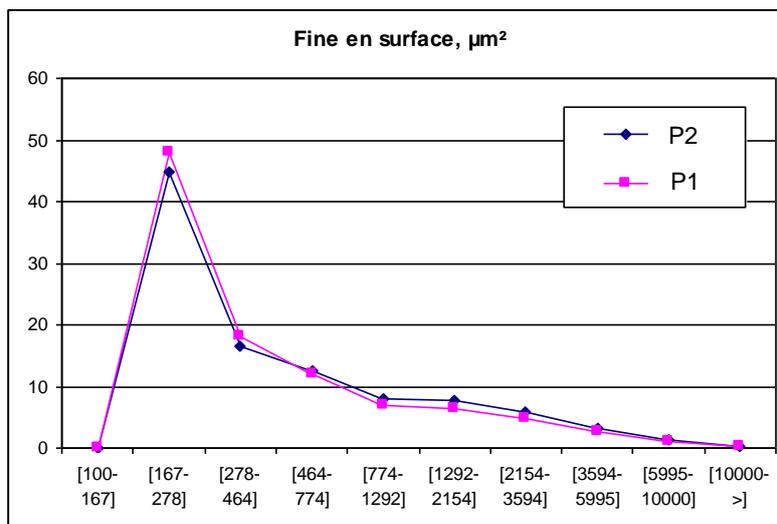


Figure 5 : Répartition en surface des éléments fins des 2 papiers (Analyse MorFi)
(P1 : ton bois / 65 g/m² - P2 : uni blanc / 125 g/m²)

4.1.4 Mesure de la porosité (perméabilité à l'air)

Les mesures de perméabilité à l'air ont été réalisées sur les papiers P1 et P2, et également sur leurs feuilles de papier imprégnées de mélamine respectives (P1-mel, P2-mel) (Tableau 9).

Papier	P1 ton bois 65 g/m ²	P1-mel ton bois 65 g/m ²	P2 uni blanc 125 g/m ²	P2-mel uni blanc 125 g/m ²
Perméabilité à l'air Bentdsen cm ³ /m ² .Pa.s	5,9	0,010	4,8	0,11
Perméabilité à l'air Bentdsen ml/min	513	1,00	412	10,0
Perméabilité à l'air Gurley µm/Pa.s	5,6	Non mesurable *	4,5	Non mesurable *
Perméabilité à l'air Gurley s pour 100 ml	22,8	-	28,5	-

Tableau 9 : Mesure de perméabilité à l'air réalisée sur les papiers seuls et imprégnés de mélamine

(*) L'essai de perméabilité Gurley n'est pas adapté au papier mélaminé. Après 2 heures, l'essai ne s'est pas déclenché.

Le papier à plus faible grammage (P1) est légèrement plus poreux que le papier à plus fort grammage (P2) avant dépose de la mélamine. La présence d'un peu plus d'éléments fins dans le papier à plus fort grammage peut expliquer cette différence.

Par contre, après dépose de la mélamine, le papier à plus faible grammage est nettement plus fermé et donc moins poreux que celui à plus fort grammage. La pénétration de la mélamine dans le papier et sa fixation sur les fibres ou sur les charges a certainement un impact, fermant plus ou moins la structure déposée à la surface du panneau.

D'autre part, la recette d'imprégnation est un paramètre non pris en compte car non disponible. Cette forte variabilité entre P1-mel et P2-mel pourrait être aussi le fait d'une imprégnation et d'un protocole de cuisson différents.

4.1.5 Observation en microscopie électronique à balayage et microanalyse X

Des photographies ont été effectuées selon le mode topographique (SE) et selon le mode composition (BSE), permettant de différencier les différents constituants en fonction de leur composition chimique. La partie organique se caractérise alors par un aspect foncé, tandis que la partie minérale apparaît en clair (plus ou moins clair en fonction de la composition atomique).

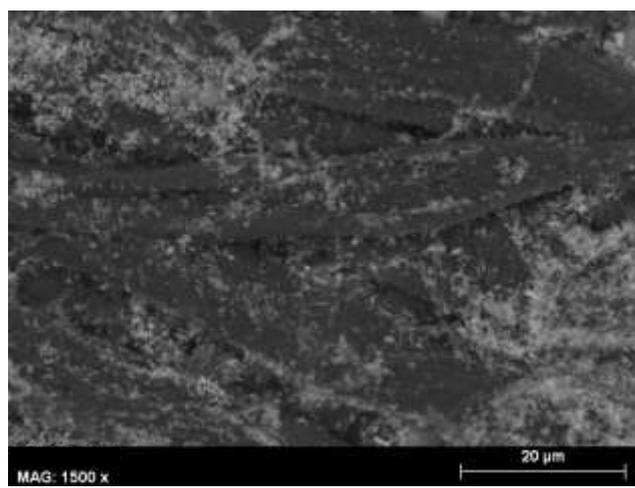
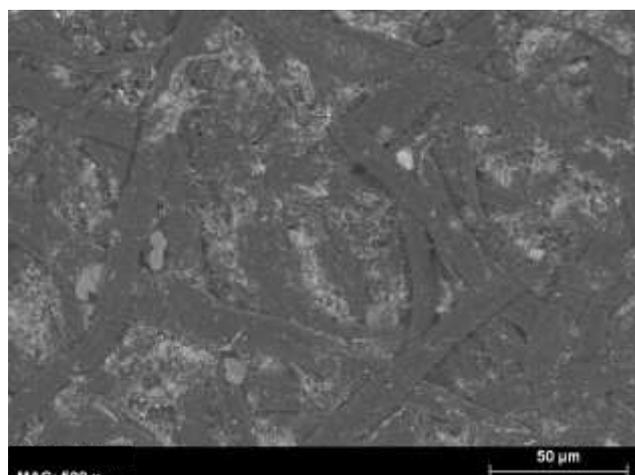
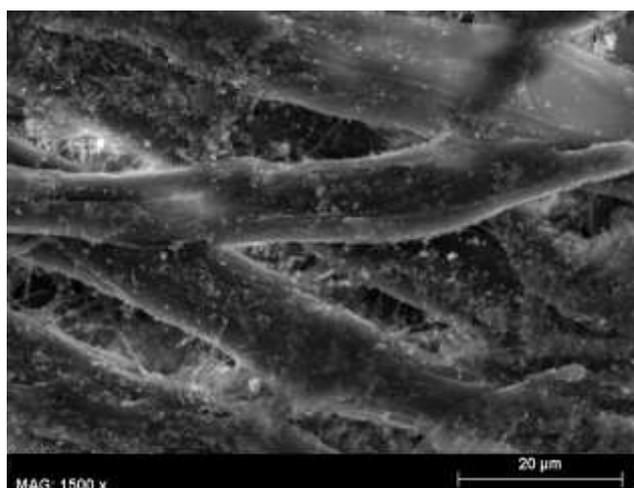
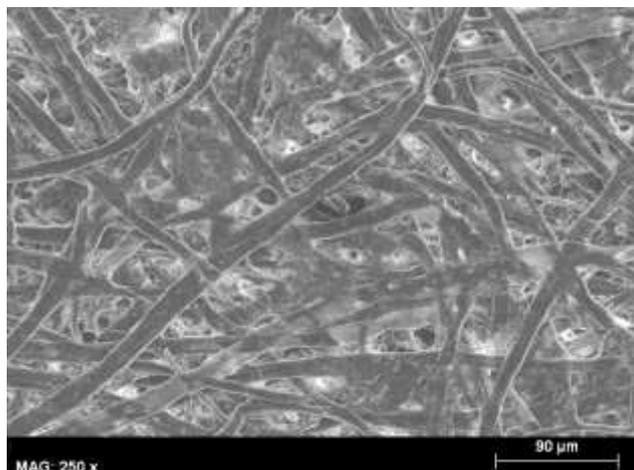
Les essais ont été réalisés sur la totalité des papiers :

- Papier P1 : ton bois / 65 g/m² (photographies et analyse minérale sur faces imprimée et non imprimée)
- Papier P2 : uni blanc / 125 g/m²
- Papier P3 : uni orange / 125 g/m²
- Papier P4 : uni blanc / 75 g/m²

Observation en mode topographique

Observation en mode composition

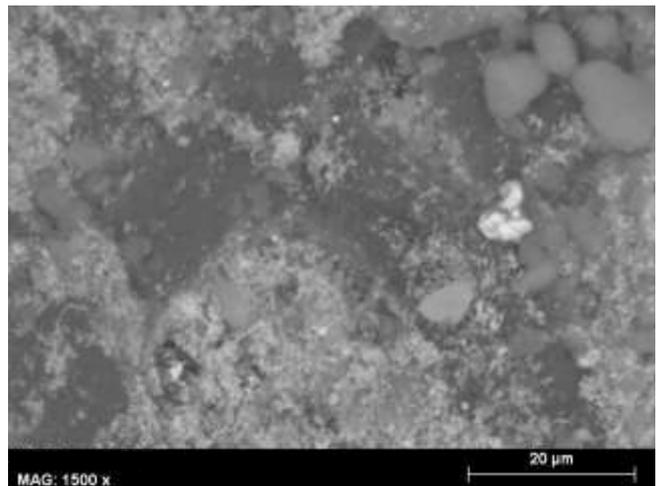
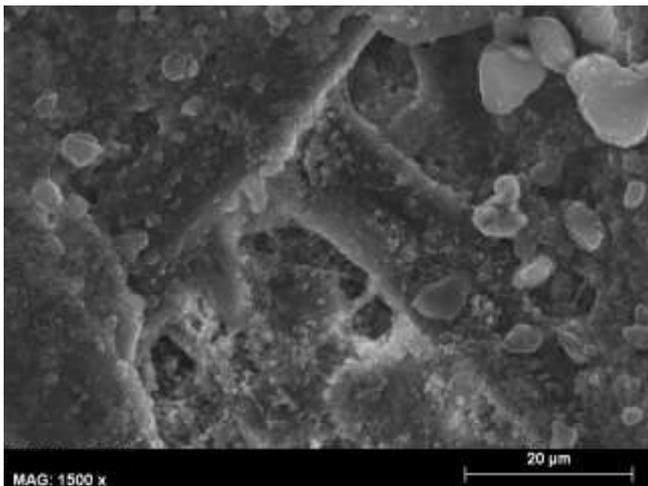
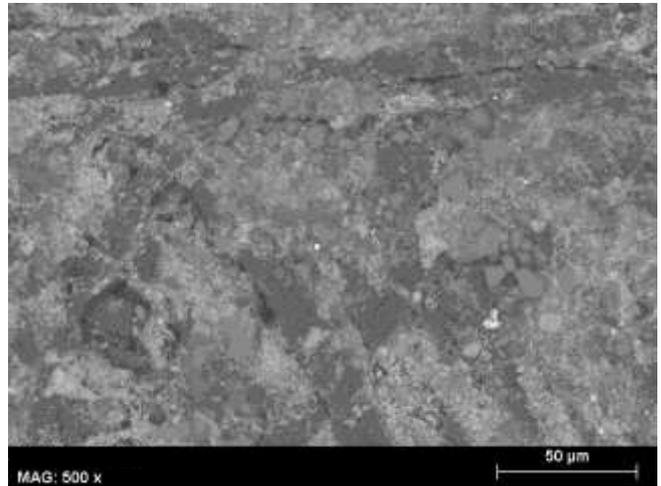
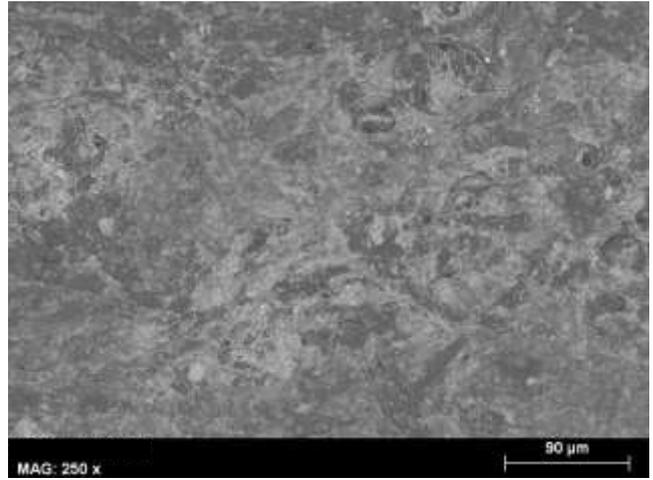
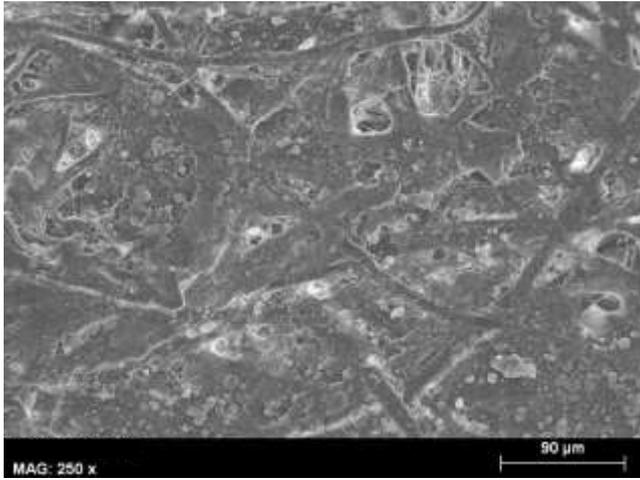
Echantillon P1 (ton bois / 65 g/m²) - Face non imprimée



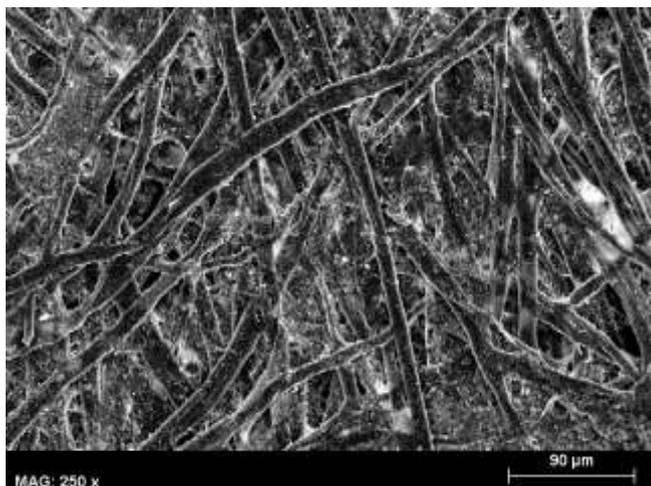
Observation en mode topographique

Observation en mode composition

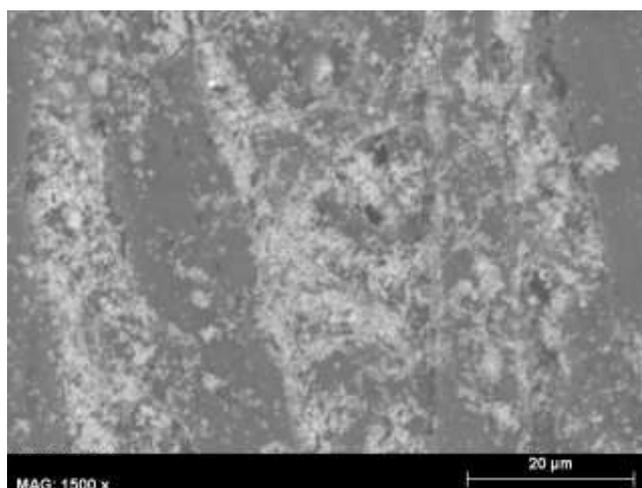
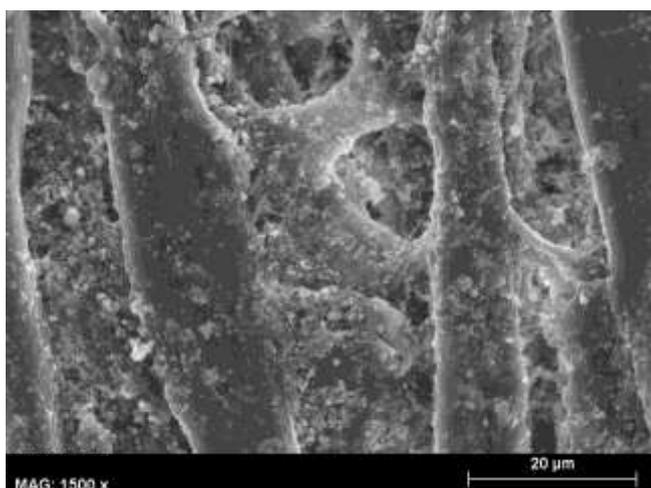
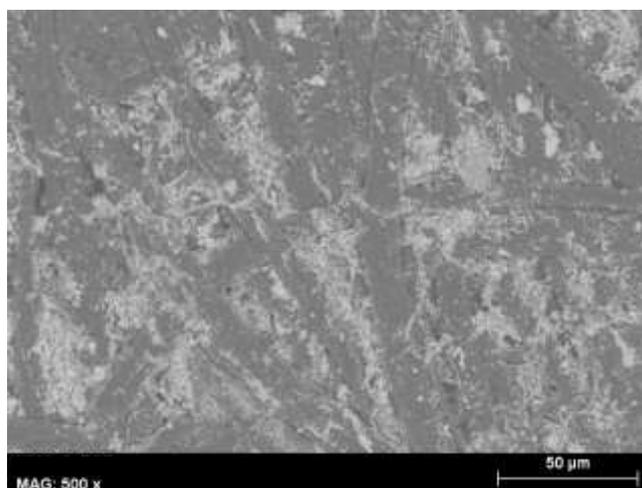
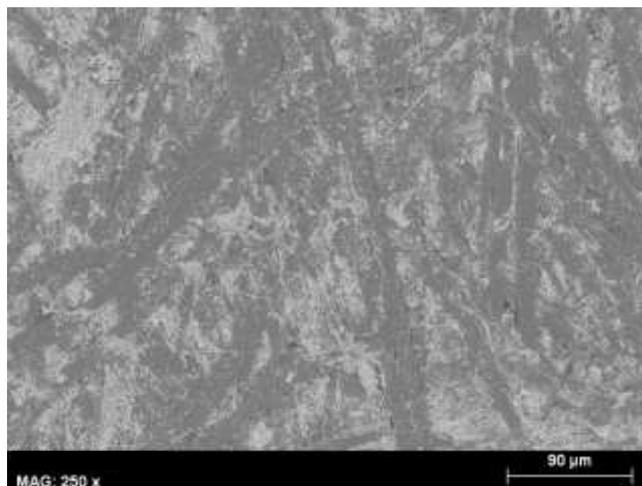
Echantillon P1 (ton bois / 65 g/m²) – Face imprimée



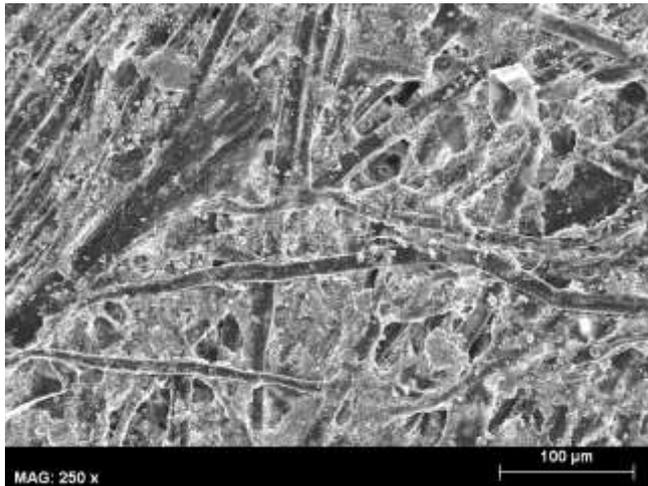
Observation en mode topographique
Echantillon P2 (uni blanc / 125 g/m²)



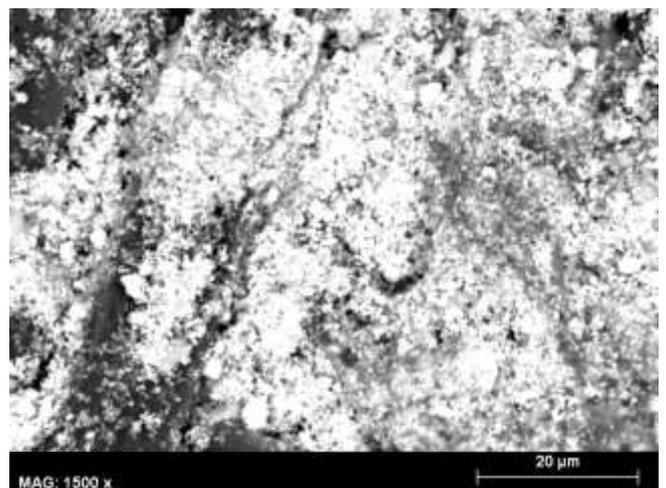
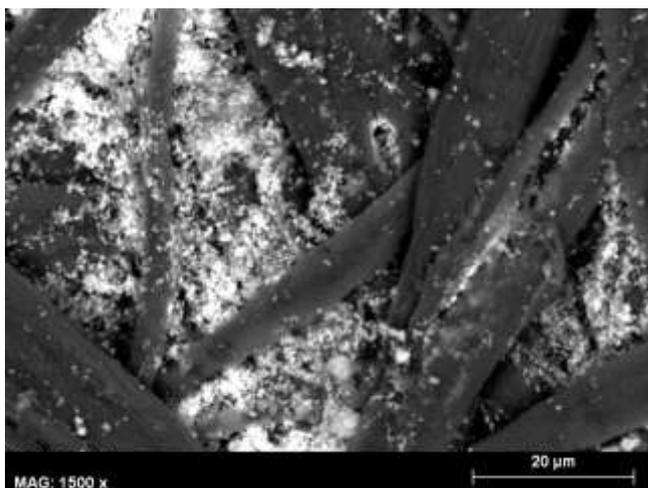
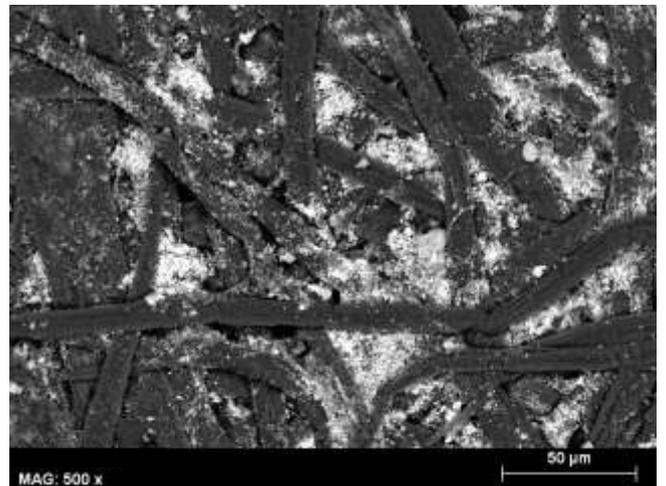
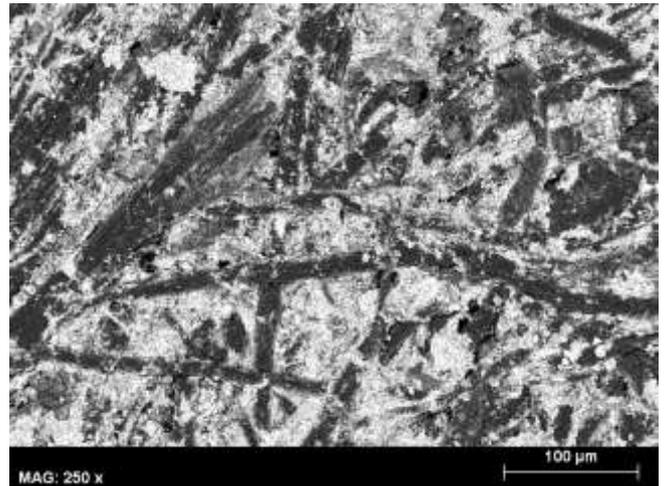
Observation en mode composition



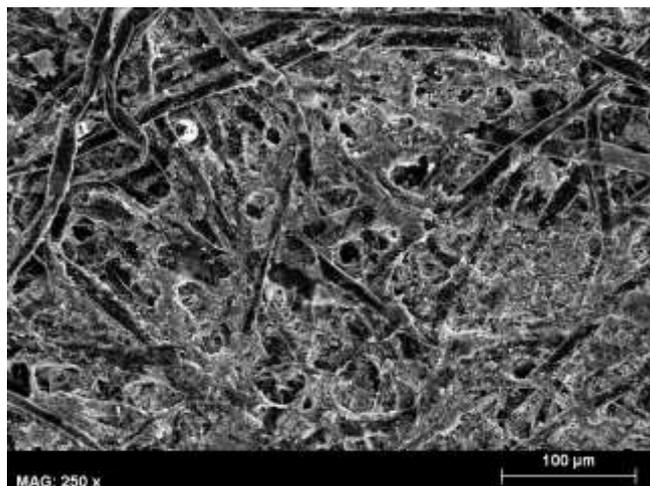
Observation en mode topographique
Echantillon P3 (uni orange / 125 g/m²)



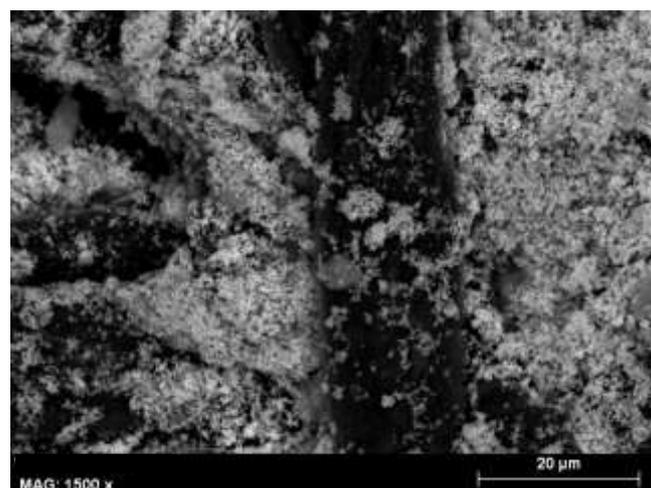
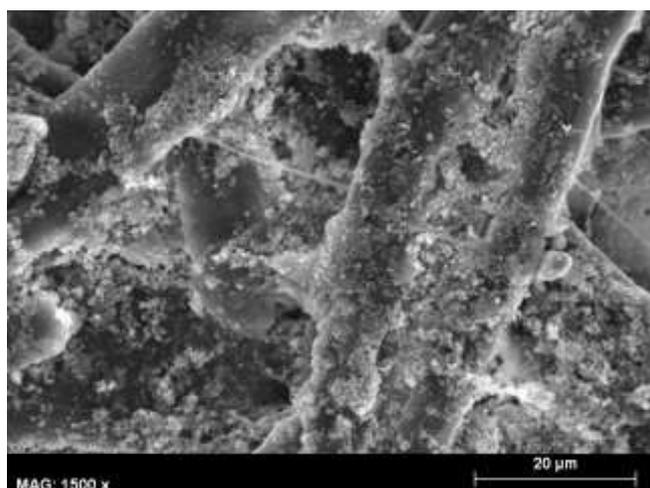
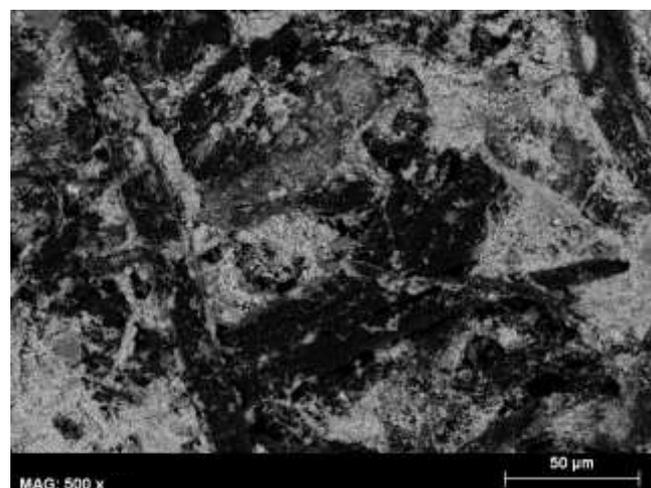
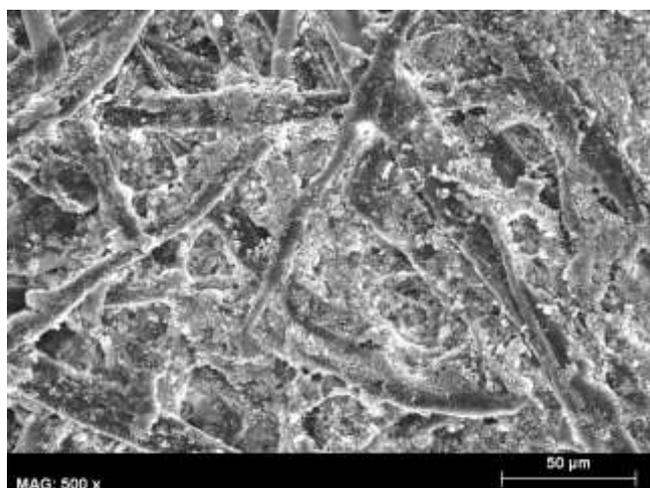
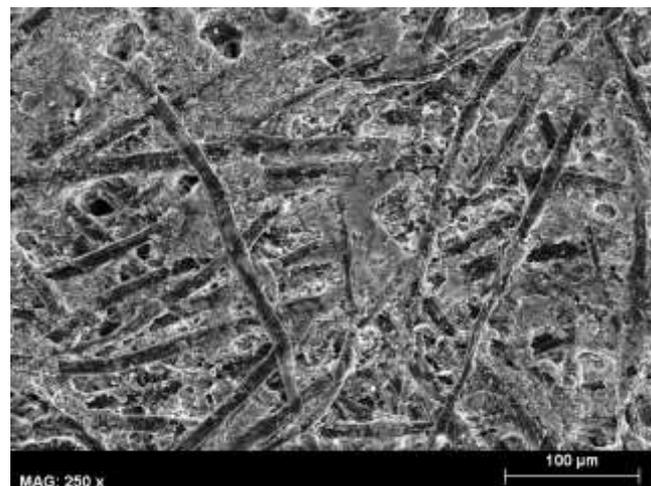
Observation en mode composition



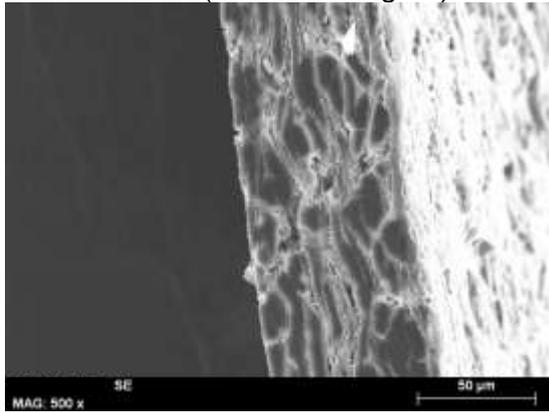
Observation en mode topographique
Echantillon P4 (uni blanc / 75 g/m²)



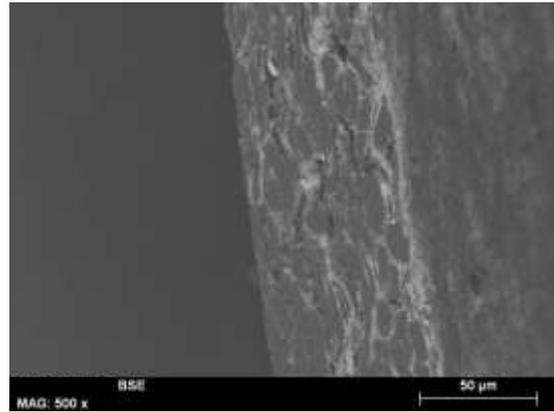
Observation en mode composition



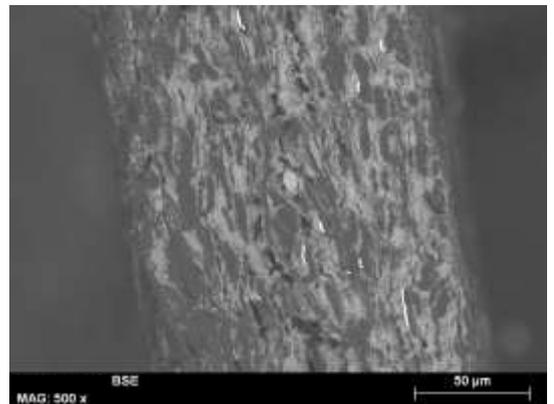
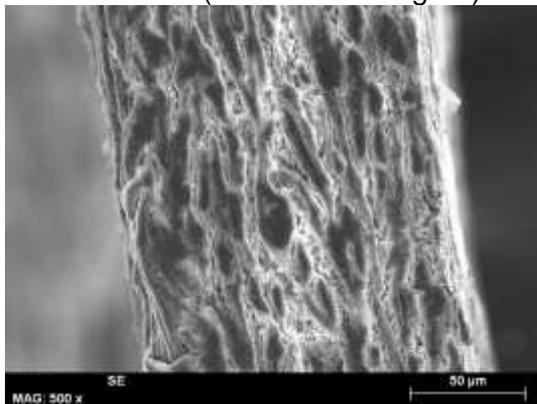
Observation en mode topographique (coupe)
Echantillon P1 (ton bois / 65 g/m²) - Face non imprimée



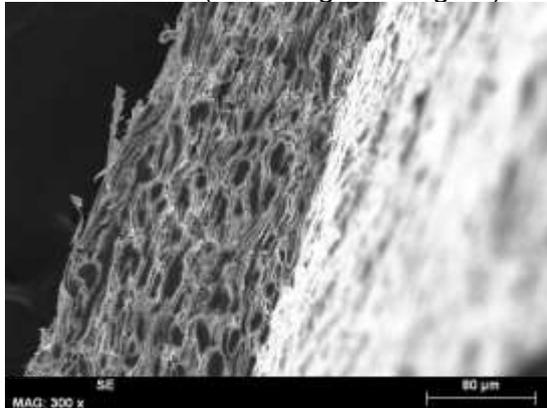
Observation en mode composition (coupe)



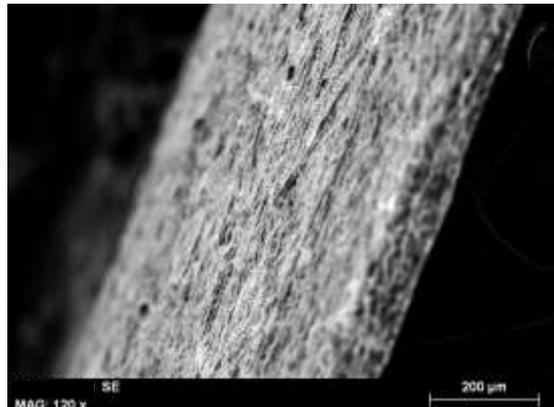
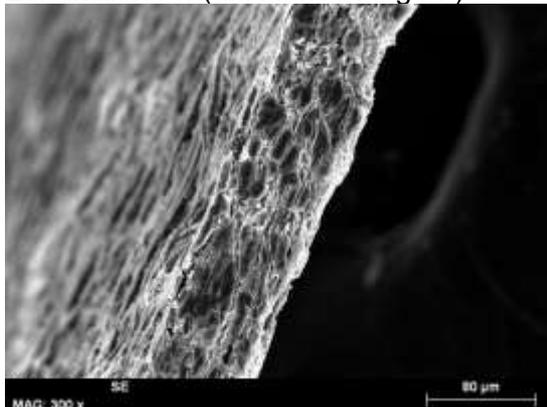
Echantillon P2 (uni blanc / 125 g/m²)



Echantillon P3 (uni orange / 125 g/m²)



Echantillon P4 (uni blanc / 75 g/m²)



La Figure 6 présente les spectres d'émission des photons X correspondants après métallisation des papiers P1 (ton bois / 65 g/m²) et P2 (uni blanc / 125 g/m²).

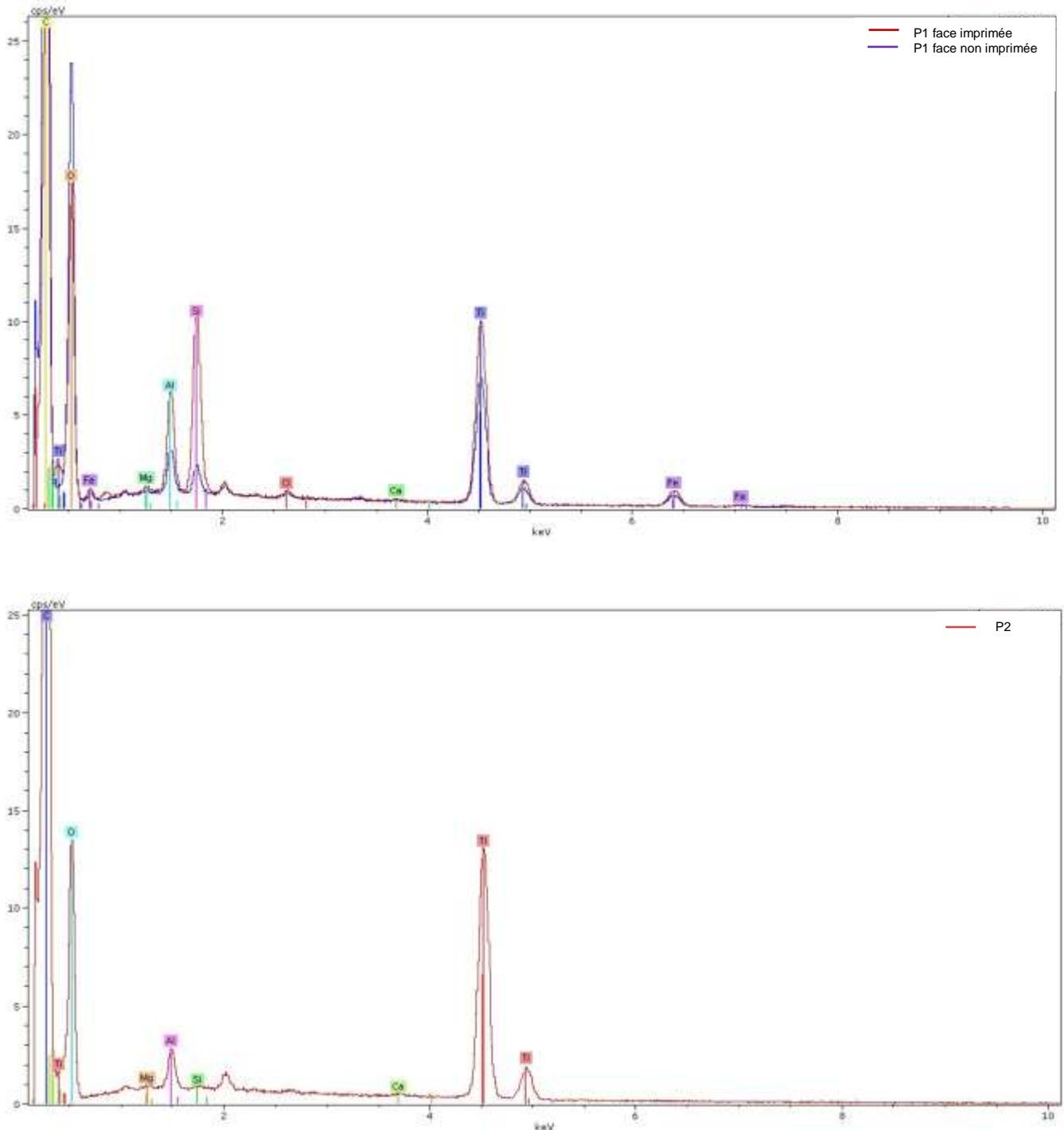


Figure 6 : Spectres d'émission des papiers P1 (haut) et P2 (bas)

La composition minérale des papiers P1 et P2 est différente, notamment sur la face imprimée car le papetier a dû déposer plus de charges sur cette surface pour une meilleure imprimabilité.

Le papier P1 contient un mélange similaire de dioxyde de titane et de kaolin (composé de dioxyde de silicium et d'alumine), alors que le papier P2 semble contenir plus de dioxyde de titane que de kaolin. De plus, on voit des particules nettement plus grosses sur la face imprimée du papier P1, que l'on n'observe pas sur la face non imprimée et sur le papier P2.

Afin de compléter l'étude, les deux autres papiers (P3 uni orange / 125 g/m² et P4 uni blanc / 75 g/m²) ont été analysés pour confirmer l'influence des encres déposées dans le papier (Figure 7).

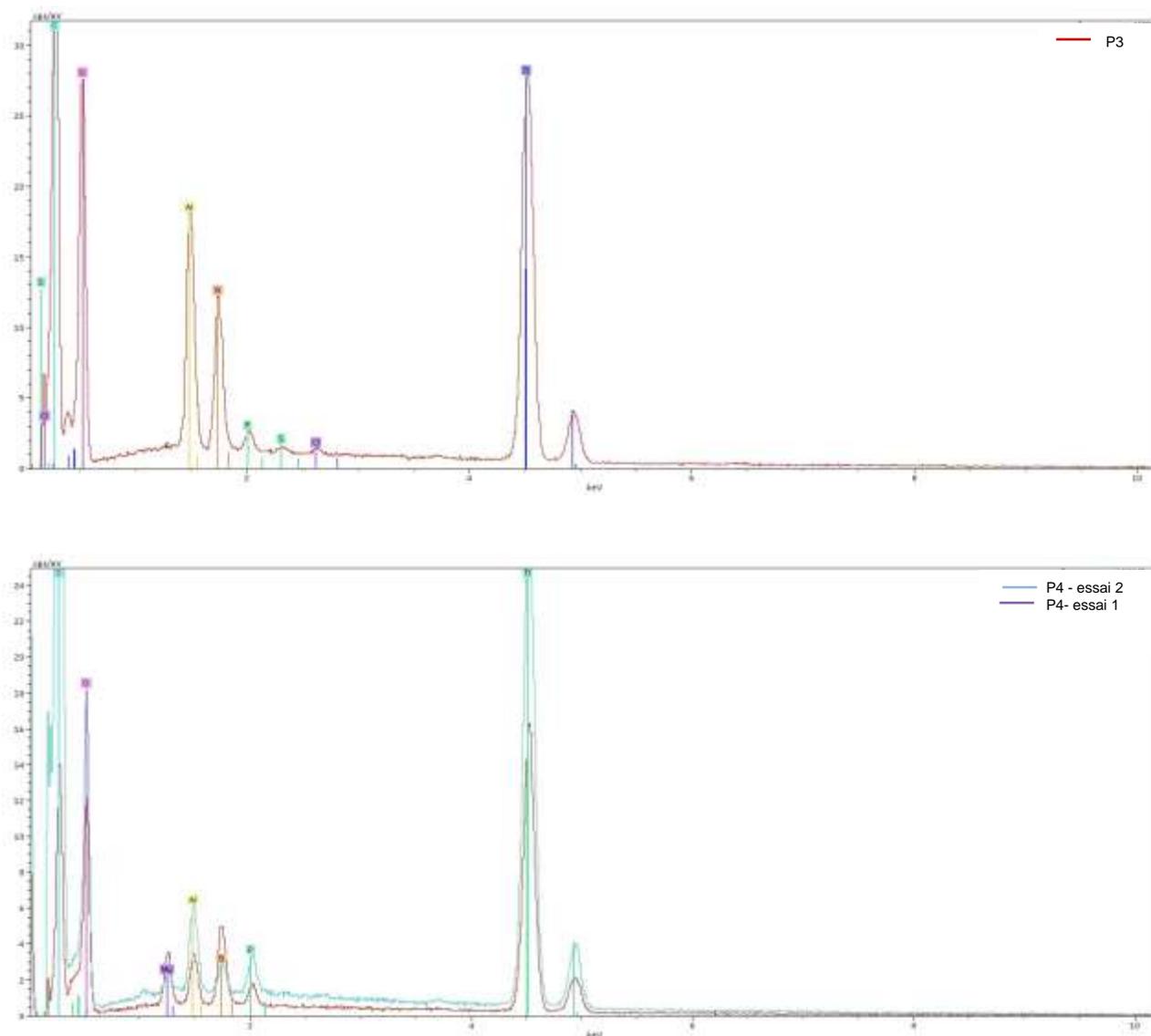


Figure 7 : Spectres d'émission des papiers P3 (haut) et P4 (bas)

Il n'y a pas de différence significative dans la composition minérale de ces deux papiers. Du dioxyde de titane et du kaolin ont été utilisés comme charges minérales.

Le Tableau 10 résume les différents minéraux trouvés par l'analyse X en microscopie électronique à balayage. Les éléments présentés dans ce tableau restent qualitatifs, sans réellement apporter d'informations sur la teneur respective en minéraux et sur la granulométrie des charges minérales.

Echantillon	Éléments majoritaires	Éléments minoritaires	Traces
P1 (ton bois / 65 g/m ²) face non imprimée	Carbone, Oxygène, Titane	Silice, Aluminium	Phosphore, Fer, Sodium, Magnésium, Chlore, Calcium
P1 (ton bois / 65 g/m ²) face imprimée	Carbone, Oxygène, Titane, Silice	Aluminium	Fer, Magnésium, Chlore, Calcium
P2 (uni blanc / 125 g/m ²)	Carbone, Oxygène, Titane	Aluminium	Magnésium, Silice, Calcium
P3 (uni orange / 125 g/m ²)	Carbone, Oxygène, Titane	Silice, Aluminium	Phosphore, Soufre, Chlore,
P4 (uni blanc / 75 g/m ²)	Carbone, Oxygène, Titane	Magnésium, Silice, Aluminium, Phosphore	-

Tableau 10 : Éléments minéraux retrouvés dans les différents papiers par l'analyse X en microscopie électronique à balayage

4.1.6 Conclusions préliminaires

Les résultats montrent que les papiers servant à la fabrication des panneaux de particules surfacés mélaminés présentent certaines caractéristiques physico-chimiques proches (composition fibreuse des papiers, teneur en lignine, morphologie des fibres).

Le grammage ne semble pas être le seul paramètre déterminant. Les résultats montrent une différence dans la charge minérale des papiers et l'influence supposée de la pénétration de la mélamine dans cette structure. En effet, la fixation de la mélamine sur le papier semble un élément important pour fermer la structure déposée à la surface du panneau et bloquer la libération du formaldéhyde. D'autre part, la mélamine pourrait avoir une affinité supérieure pour les fibres que pour les charges.

Il semble donc pertinent de poursuivre l'étude de la structure du papier (en particulier sur les charges minérales) et de réfléchir à une méthode pour mesurer la pénétration de la mélamine dans la structure du papier. L'utilisation d'un marqueur avec utilisation de la microscopie à fluorescence pourrait être une voie possible de développement.

4.2 Tests d'émission selon la série de normes ISO 16000 (phase 2)

4.2.1 Préambule

Les essais d'émission ont été réalisés sur des panneaux à base de bois revêtus par les papiers imprégnés de mélamine P1-mel (ton bois / 65 g/m²) et P2-mel (uni blanc / 125 g/m²). Les résultats de la phase 1 (caractérisation physico-chimique des papiers) sont relativement antagonistes et n'ont pas réellement permis de hiérarchiser les paramètres pouvant influencer l'émission de formaldéhyde par ces PPSM :

- Le papier à faible grammage (P1) est légèrement plus poreux que le papier à fort grammage (P2) selon sa plus faible proportion de fines, même si la répartition en surface des éléments fins des deux papiers est identique
- Par contre, la porosité n'est pas uniquement le fait de la morphologie du papier mais aussi de la teneur en charges minérales (le papier P2 est imprimé dans la masse et contient plus de charges minérales que le papier P1 encré en surface)

- D'autre part, le papier P2 contient plus de dioxyde de titane qui pourrait avoir un effet capteur du formaldéhyde
- Enfin, le papier P1 est légèrement plus poreux que le papier P2 avant dépose de la mélamine. Par contre, après dépose de la mélamine, le papier P1 est nettement plus fermé et donc moins poreux que le papier P2

Dans leur très grande majorité, ces résultats restent qualitatifs. La caractérisation physico-chimique des papiers P1 et P2 n'a donc pas réellement permis de prévoir quel papier entrainera l'effet barrière au formaldéhyde le plus significatif.

4.2.2 Expression de résultats

Les résultats sont exprimés en facteurs d'émission spécifiques (SER). Ils sont calculés selon la formule : $SER = C \times q_{\text{essai}}$ avec :

SER : facteur d'émission spécifique en microgrammes de composé volatil par mètre carré d'éprouvette et par heure ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)

q_{essai} : débit d'air spécifique au moment de l'essai

C : concentration expérimentale dans l'air de la chambre d'essai d'émission en microgrammes de composé volatil par mètre cube d'air ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

4.2.3 Panneaux de fibres dures

Les facteurs d'émission en formaldéhyde mesurés sur les panneaux de fibres dures (brut, mélaminés) sont présentés dans le Tableau 11.

Période de prélèvement	Témoin (brut) (13/1063R/1)	Feuille de papier P1 65 g/m ² / ton bois (13/1063R/2)	Feuille de papier P2 125 g/m ² / uni blanc (13/1063R/3)
1 jour	7,8	12	Non mesuré
3 jours	6,5	8,7	9,1
7 jours	-	7,2	6,8
14 jours	-	5,6	5,1
28 jours	-	5,6	4,9

Tableau 11 : Facteurs d'émission spécifiques ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) en formaldéhyde en chambre d'essai d'émission sur les échantillons de panneau de fibres dures (brut, mélaminés)

Les résultats montrent que le panneau de fibres dures émet du formaldéhyde (facteur d'émission de l'ordre de $7 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ après 3 jours de conditionnement en chambre de test), même si le procédé de fabrication n'implique pas l'adjonction de colle aminoplaste (panneau obtenu par traitement du bois par « voie humide » sous haute pression).

Le bois peut contenir naturellement du formaldéhyde. En effet, l'oxydation chimique des macromolécules du bois telles que les hémicelluloses, la cellulose et la lignine, peut entraîner la formation de composés oxygénés. Les composés majoritaires font partie de la famille des acides carboxyliques et des aldéhydes.

Parmi les aldéhydes, l'hexanal reste le composé majoritaire. Cependant, l'hydrolyse partielle des hémicelluloses peut conduire à la formation d'une très faible quantité de formaldéhyde (de l'ordre de quelques $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$), surtout chez les essences feuillues².

Ce phénomène d'oxydation peut aussi s'accroître par le procédé de fabrication appliqué. En effet, la vapeur d'eau a tendance à augmenter l'hydrolyse des hémicelluloses et donc la concentration en composés oxygénés.

L'arrêt prématuré du test d'émission à 3 jours n'a pas permis de caractériser la décroissance de l'émission de formaldéhyde par le panneau de fibres dures, à savoir si la cinétique tend ou non vers zéro. Dans ces conditions, le facteur d'émission en formaldéhyde mesuré sur le témoin (panneau de fibres dures) après 1 et 3 jours d'essai peut difficilement être soustrait de celui des panneaux mélaminés sur la durée de l'essai (entre 3 et 28 jours).

Cet essai n'a donc pas permis de hiérarchiser la part provenant de la feuille de papier imprégnée de mélamine de celle issue du panneau de fibres dures.

Les niveaux d'émission en formaldéhyde des panneaux mélaminés ont tout de même tendance à se stabiliser à partir de 14 jours de conditionnement en chambre de test (Figure 8). Les résultats indiquent les facteurs d'émission suivants :

- 5,6 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ après 14 et 28 jours de conditionnement du panneau mélaminé avec le papier P1 (ton bois / 65 g/m^2)
- Entre 4,9 et 5,1 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ après 14 et 28 jours de conditionnement du panneau mélaminé avec le papier P2 (uni blanc / 125 g/m^2)

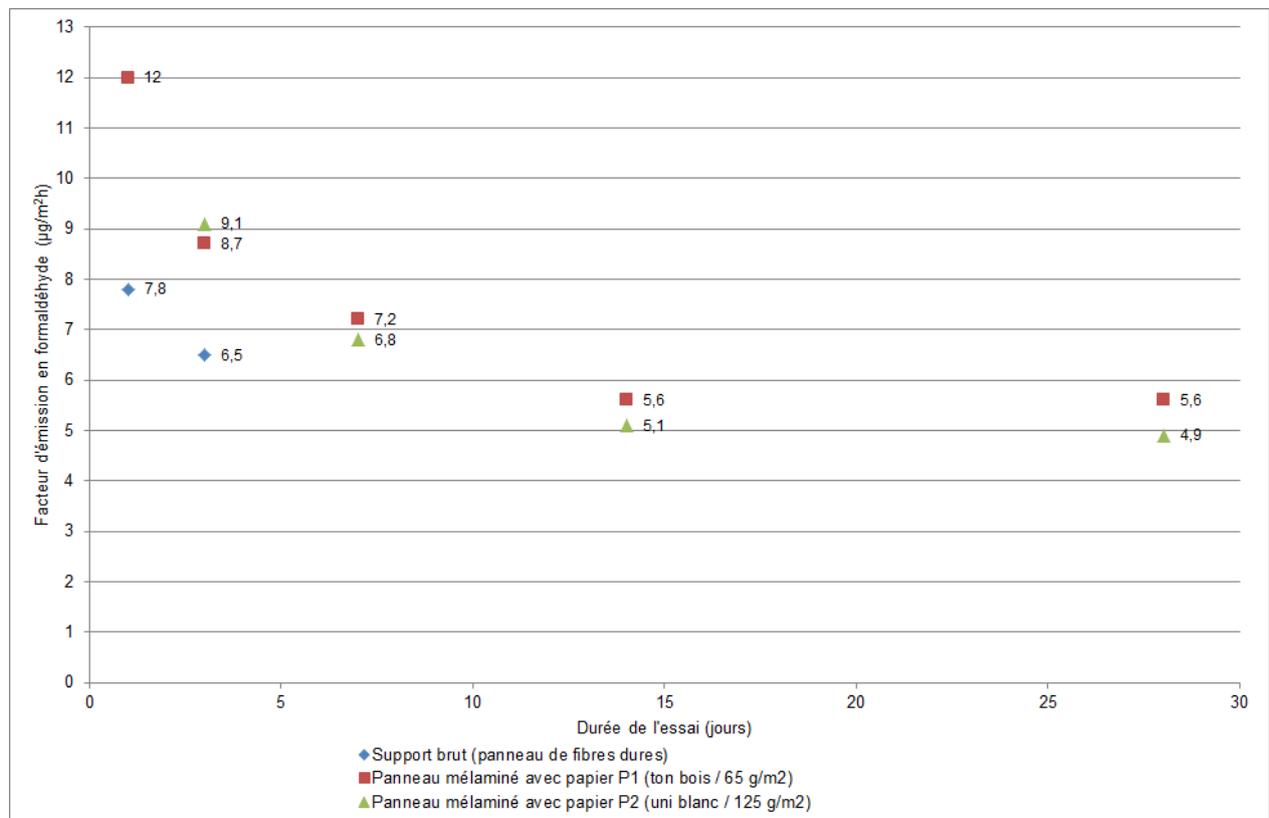


Figure 8 : Cinétique d'émission en formaldéhyde des panneaux de fibres dures mélaminés

D'autre part, les niveaux d'émission en formaldéhyde ne sont pas significativement différents selon le grammage de la feuille de papier recouvrant le panneau de fibres dures, surtout si les incertitudes de mesure analytiques sont prises en compte.

En effet, les données statistiques d'une étude inter-laboratoires réalisée en 2008³ pour mesurer les émissions de formaldéhyde d'un panneau de particules brut ont montré un coefficient de variation de reproductibilité de 17,4% selon la série de normes ISO 16000, pour une concentration moyenne en formaldéhyde de 57,6 µg/m³.

Comme la comparaison est biaisée par l'utilisation d'un support émissif en formaldéhyde, la part des émissions liées au papier et au procédé de fabrication (recette d'imprégnation, température de cuisson et temps de pressage) ne peut donc pas être mise en évidence.

Une première tentative réalisée dans le cadre de l'étude « Effet barrière CHOH » avait conclu différemment¹. Elle avait consisté à coller deux feuilles de papier imprégnées de mélamine entre elles (correspondant aux papiers P1 et P3) selon le même procédé de fabrication. Chaque échantillon avait été pré-conditionné pendant 7 jours à 23 ± 2°C et 50 ± 5% puis les émissions de formaldéhyde avaient été mesurées selon la série de normes ISO 16000 après 3 jours de conditionnement en chambre d'essai d'émission (Tableau 12).

Type de feuille de papier	SER
ton bois / 65 g/m ² (P1)	1,5 µg/m ² .h
uni orange / 125 g/m ² (P3)	3,8 µg/m ² .h

Tableau 12 : Facteurs d'émission (SER) en formaldéhyde des 2 feuilles de papier imprégnées de mélamine collées entre elles après 3 jours de conditionnement en chambre de test (d'après [1])

L'étude avait conclu que le taux d'encollage du papier (plus élevé à 125 g/m²) pouvait avoir une influence, même si les facteurs d'émission obtenus restaient très faibles.

Par contre, les niveaux mesurés après 3 jours sur les panneaux de fibres dures mélaminés sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans le Tableau 12, lorsque le niveau du témoin est soustrait (6,5 µg/m².h après 3 jours en chambre de test) :

- 2,6 µg/m².h pour le panneau mélaminé avec le papier P1 (ton bois / 65 g/m²)
- 2,2 µg/m².h pour le panneau mélaminé avec le papier P2 (uni blanc / 125 g/m²)

Un autre essai avait été réalisé dans le cadre de l'étude « Effet barrière CHOH »¹. Ces mêmes feuilles de papier (P1, P3) avaient été collées sur une feuille de carton. L'essai avait été réalisé selon le même protocole que celui envisagé pour les deux feuilles de papier collées entre elles.

Les résultats sur les feuilles de papier collées sur le carton avaient montré après 3 jours des facteurs d'émission significatifs (34 µg/m².h pour le papier à 65 g/m² et de 64 µg/m².h pour le papier à 125 g/m²). Cependant, les résultats n'avaient pas été concluants, le carton seul émettant près de 20 µg/m².h après 3 jours d'essai. Ces résultats n'ont donc pas pu être validés car le carton a présenté le désavantage d'absorber la colle en profondeur.

En conclusion, les essais exploratoires réalisés sur les feuilles imprégnées de mélamine collées sur un panneau de fibres dures n'ont pas permis de confirmer la tendance envisagée lors de l'étude « Effet barrière CHOH », à savoir :

- Le support retenu (panneau de fibres dures) a émis une proportion non négligeable de formaldéhyde empêchant la comparaison directe entre les deux types de papier (P1, P2)
- Les niveaux de formaldéhyde directement émis par les feuilles de papier imprégnées de mélamine ne sont pas significativement différents entre les deux types de papier (P1, P2) et ne confirment pas l'influence du taux d'encollage

Par contre, l'hypothèse d'une composition fibreuse identique (pâte blanchie 100 % feuillus) peut être confortée par un niveau d'émission en formaldéhyde identique entre les papiers P1 et P2. En effet, l'émission de formaldéhyde inhérent à la feuille de papier non imprégnée semble rester majoritaire, sans réelle influence des produits recyclés.

4.2.4 Panneaux de particules

Les facteurs d'émission en formaldéhyde du support brut (E1) et des PPSM fabriqués à partir des papiers P1 et P2 ont été suivis sur 3 mois afin de tracer la cinétique d'émission des différents panneaux. Les résultats sont présentés dans le Tableau 13.

Période de prélèvement	Support brut Panneau de particules E1 13/1063R/4	PPSM P2 (uni blanc / 125 g/m ²) 13/1063R/5	PPSM P1 (ton bois /65 g/m ²) 13/1063R/6
1 jour	88	4,5	3,8
3 jours	91	4,6	4,2
7 jours	88	4,3	3,9
14 jours	85	3,7	3,5
21 jours	84	3,5	3,2
28 jours (4 semaines)	82	3,3	3,5
42 jours (6 semaines)	Non mesuré	3,7	3,0
56 jours (8 semaines)	Non mesuré	3,7	3,1
70 jours (10 semaines)	82	3,3	2,7
84 jours (12 semaines)	83	3,2	3,1

Tableau 13 : Facteurs d'émission spécifiques ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{h}$) en formaldéhyde en chambre d'essai d'émission sur les échantillons de panneau de particules (brut, surfacés mélaminés)

Ces essais ont été réalisés afin de mettre en évidence une différence dans la cinétique d'émission des deux PPSM, et ainsi vérifier que la vitesse de diffusion du formaldéhyde à travers une feuille de papier peut être influencée par le grammage du papier.

En effet, un seul point de mesure de l'émission de formaldéhyde est habituellement réalisé après 28 jours d'essai selon la série de normes ISO 16000 (méthodologie appliquée pour répondre à l'arrêté du 19 avril 2011 sur l'étiquetage obligatoire des produits de construction et de décoration).

Elle doit aussi permettre de confirmer l'effet barrière de la feuille de papier imprégnée de mélamine au formaldéhyde émis par le support brut (voir Tableau 1).

Le niveau d'émission quasi stationnaire en formaldéhyde du support brut est atteint assez rapidement (entre 7 et 14 jours après le lancement de l'essai). Le facteur d'émission est alors compris entre 80 et 85 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ (Tableau 13). Ce résultat confirme la capacité du panneau à émettre de façon quasi constante une quantité déterminée de formaldéhyde sur une longue période.

Par contre, le niveau d'émission mesuré lors de cette étude est plus faible que celui retrouvé sur le support brut testé dans le cadre de l'étude « Effet barrière CHOH » pour un même type de classement (facteur d'émission après 28 jours de 107 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ pour le support brut E1).

Les courbes de décroissance exponentielle des émissions de formaldéhyde pour les deux PPSM fabriqués à partir du support E1 sont présentées sur la Figure 9. Les résultats montrent des niveaux d'émission quasi stationnaires dès les premiers jours d'essai en chambre de test :

- Facteurs d'émission (SER) variant entre 2,7 et 4,2 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ pour le PPSM fabriqué à partir du papier P1 (ton bois / 65 g/m^2)
- Facteurs d'émission (SER) variant entre 3,2 et 4,6 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ pour le PPSM fabriqué à partir du papier P2 (uni blanc / 125 g/m^2)

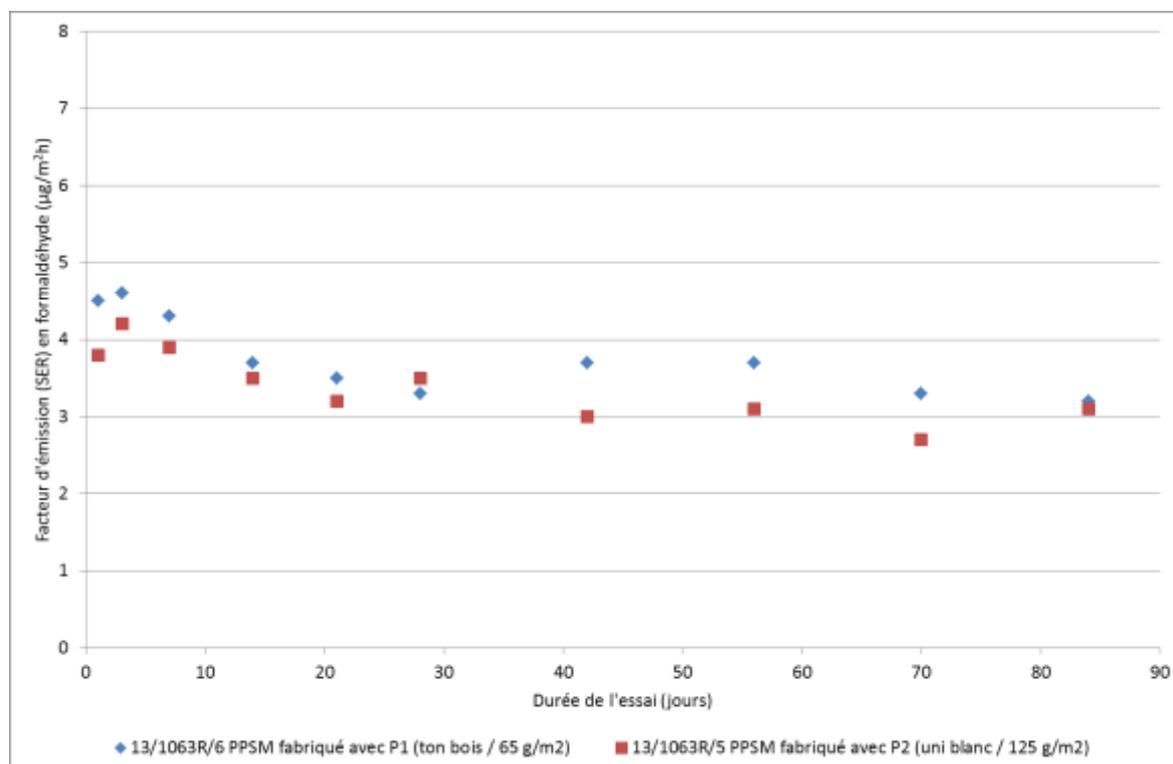


Figure 9 : Cinétiques d'émission en formaldéhyde des PPSM selon le grammage de la feuille de papier imprégnée de mélamine

Contrairement à l'étude « Effet barrière CHOH », les résultats montrent donc des niveaux d'émission quasi identiques entre les deux types de PPSM (faible et fort grammage). D'autre part, les facteurs d'émission sont très inférieurs à ceux mesurés au cours de la précédente étude après 28 jours d'essai :

- PPSM faible grammage (P1 ton bois / 65 g/m²) : 3,5 µg/m².h pour l'échantillon 13/1063R/6 et 15 µg/m².h pour le PPSM testé au cours de l'étude « Effet barrière CHOH »
- PPSM fort grammage (P2 uni blanc / 125 g/m²) : 3,3 µg/m².h pour l'échantillon 13/1063R/5 et 23 µg/m².h pour le PPSM testé au cours de l'étude « Effet barrière CHOH »

D'autre part, les niveaux d'émission en formaldéhyde mesurés après 28 jours d'essai sur les deux PPSM sont inférieurs à ceux mesurés sur les panneaux de fibres dures mélaminés :

- PPSM faible grammage (P1 ton bois / 65 g/m²) : 3,5 µg/m².h pour l'échantillon 13/1063R/6 et 5,6 µg/m².h pour l'échantillon 13/1063R/2
- PPSM fort grammage (P2 uni blanc / 125 g/m²) : 3,3 µg/m².h pour l'échantillon 13/1063R/5 et 4,9 µg/m².h pour l'échantillon 13/1063R/3

Ces résultats sont surprenants car le support brut (panneau de particules E1) est émetteur de formaldéhyde à des niveaux nettement plus significatifs que le panneau de fibres dures (respectivement 91 µg/m².h et 6,5 µg/m².h après 3 jours en chambre de test).

Même si les résultats ne permettent pas de conclure sur l'influence du grammage des papiers, ils confirment l'importance de l'effet barrière des deux feuilles de papier imprégnées de mélamine sur les émissions de formaldéhyde :

- Abattement de l'émission de formaldéhyde de 96% pour le PPSM fabriqué avec le papier P1 (ton bois / 65 g/m²)
- Abattement de l'émission de formaldéhyde de 96% pour le PPSM fabriqué avec le papier P2 (uni blanc / 125 g/m²)

Ce facteur de réduction est conforme à d'autres études, même s'il se situe plutôt dans l'échelle haute (facteur de réduction > 90%). En effet, les résultats peuvent se rapprocher d'essais réalisés sur des PPSM provenant de différents supports (E1, « 4 mg », CARB P2) et présentant un grammage compris entre 60 et 80 g/m² (Tableau 14).

Par contre, comme la teneur en charges minérales et la porosité du papier avant dépose de la mélamine n'ont pas été étudiées dans le cadre des études « Effet barrière CHOH » et « UIPP ISO 16000 », la comparaison directe des résultats n'est donc pas possible. D'autre part, les recettes d'imprégnation des fabricants ne sont pas connues.

Etude	Type de panneau de particules	Facteur d'émission en formaldéhyde ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	Facteur de réduction (%)
Effet barrière CHOH 2 (*)	Support E1 20 mm	82	96
	PPSM 65 g/m ² ton bois	3,3	
	Support E1 20 mm	82	96
	PPSM 125 g/m ² blanc	3,5	
Effet barrière CHOH [1]	Support E1 16 mm	107	86
	PPSM 65 g/m ² ton bois	15	
	Support CARB P2	42	93
	PPSM 65 g/m ² ton bois	3,0	
	Support E1 16 mm	107	79
	PPSM 125 g/m ² orange	23	
	Support CARB P2	42	81
	PPSM 125 g/m ² orange	8,0	
UIPP ISO 16000 [2]	Support E1 19 mm	60	96
	PPSM 70 g/m ² blanc	2,5	
	Support 4 mg 19 mm	75	95
	PPSM 65 g/m ² blanc	4,0	
	Support 4 mg 20 mm	50	90
	PPSM 65 g/m ² ton bois	5,0	
	Support CARB P2 18 mm	20	80
	PPSM 80 g/m ² blanc	4,1	
	Support CARB P2 18 mm	34	86
	PPSM 75 g/m ² blanc	4,7	
Support 4 mg 19 mm	115	90	
PPSM 65 g/m ² blanc	12		

(*) Facteurs d'émission après 28 jours de conditionnement en chambre d'essai d'émission

Tableau 14 : Facteurs de réduction de l'émission de formaldéhyde en fonction du type de PPSM et de support (d'après [1] et [2])

A ce stade de l'étude, il n'a pas été réellement démontré que la cinétique de diffusion du formaldéhyde est plus lente à travers la feuille de papier présentant le grammage le plus élevé. En réalité, il manque des essais de comparaison entre papiers, avec l'idée de faire varier la nature et la teneur en charges minérales plutôt que l'épaisseur. En particulier, la teneur en dioxyde de titane doit être systématiquement étudiée afin de caractériser un effet capteur possible du formaldéhyde.

Ce plan expérimental devra aussi envisager un autre paramètre, la recette d'imprégnation des papiers et le procédé de fabrication des PPSM, afin de hiérarchiser l'importance relative entre les différents facteurs d'influence.

Selon les résultats obtenus sur les papiers avant et après dépose de la mélamine, des tests d'émission pourront alors être envisagés sur des PPSM avec des caractéristiques physico-chimiques différentes et ainsi confirmer quel paramètre « clé » influence réellement l'émission de formaldéhyde depuis le support brut à travers le papier.

5. CONCLUSION DE L'ETUDE

Le but de cette étude était de comprendre l'impact des feuilles de papier sur l'effet barrière au formaldéhyde des panneaux de particules surfacés mélaminés (PPSM). Elle fait suite à l'étude CODIFAB « Effet Barrière CHOH » qui a confirmé l'effet barrière très significatif des revêtements solides au formaldéhyde.

L'étude « Effet Barrière CHOH 2 » a donc été menée en 2013 et 2014 afin de hiérarchiser les paramètres pouvant influencer l'émission de formaldéhyde par les PPSM. Dans ce but, des feuilles de papier à faible et fort grammage ont été physico-chimiquement caractérisées : composition fibreuse, teneur en lignine, taille des fibres, porosité de la feuille de papier, nature des charges minérales.

Ensuite, des essais ont été réalisés en chambre d'essai d'émission selon la série de normes ISO 16000 (parties 3 et 9) :

- Après collage des feuilles de papier imprégnées de mélamine sur un panneau à base de bois sans formaldéhyde (panneau de fibres dures) afin d'étudier l'influence du taux d'encollage
- Après fabrication d'un PPSM avec les mêmes feuilles de papier imprégnées de mélamine afin de suivre la cinétique d'émission du formaldéhyde

Deux papiers ont été étudiés en détail : papier à faible grammage (65 g/m²) imprimé en surface (ton bois) et papier à plus fort grammage (125 g/m²) imprimé dans la masse (blanc).

Les essais de caractérisation de ces deux papiers n'ont pas réellement permis de hiérarchiser les paramètres pouvant influencer l'émission de formaldéhyde par les PPSM. En effet, le papier à faible grammage est légèrement plus poreux que le papier à fort grammage, de par sa plus faible proportion de fines. Par contre, le papier à fort grammage est imprimé dans la masse et contient plus de charges minérales que le papier à faible grammage encré en surface. Par contre, après dépose de la mélamine, le papier à faible grammage est nettement plus fermé et donc moins poreux.

La caractérisation physico-chimique des papiers a donc mis en évidence une différence dans la charge minérale des papiers et l'influence supposée de la pénétration de la mélamine dans cette structure. En effet, la fixation de la mélamine sur le papier semble un élément important pour fermer la structure déposée à la surface du panneau et bloquer la libération du formaldéhyde.

Il semble donc pertinent de poursuivre l'étude de la structure du papier (en particulier sur les charges minérales) et de réfléchir à une méthode pour mesurer la pénétration de la mélamine dans la structure du papier. L'utilisation d'un marqueur avec utilisation de la microscopie à fluorescence pourrait être une voie possible de développement.

En complément, des tests d'émission ont été réalisés selon la série de normes ISO 16000 sur des panneaux de particules surfacés mélaminés avec les deux papiers présentant des caractéristiques différentes.

Malgré les écarts constatés dans la porosité et dans l'impression des papiers, les résultats d'émission en formaldéhyde ont indiqué des cinétiques de décroissance identiques sur 12 semaines d'essai. La diffusion plus lente du formaldéhyde à travers la feuille de papier présentant le grammage le plus élevé n'a donc pas été démontrée.

Après 28 jours en chambre de test, les facteurs d'émission en formaldéhyde des panneaux de particules surfacés mélaminés sont inférieurs à 4 µg/m².h. Le facteur de réduction de l'émission de formaldéhyde est de 96% lorsque le facteur d'émission est comparé à celui du support brut (panneau E1). Ce résultat confirme l'importance de l'effet barrière des feuilles de papier imprégnées de mélamine sur les émissions de formaldéhyde.

Suite aux résultats de l'étude « Effet Barrière CHOH 2 », il serait conseillé de s'orienter vers des essais de comparaison entre papiers, en faisant varier la nature et la teneur en charges minérales plutôt que l'épaisseur. En particulier, la teneur en dioxyde de titane devrait être étudiée afin de caractériser son effet capteur sur le formaldéhyde.

Ce plan expérimental devra aussi intégrer la recette d'imprégnation des papiers et le procédé de fabrication des PPSM, afin de hiérarchiser l'importance relative entre les différents facteurs d'influence.

Selon les résultats obtenus sur les papiers avant et après dépose de la mélamine, des tests d'émission pourraient ensuite être envisagés sur des PPSM présentant des caractéristiques physico-chimiques différentes afin de confirmer que ces paramètres « clés » influencent bien l'émission de formaldéhyde à travers le papier.

6. BIBLIOGRAPHIE

¹ CODIFAB, Etude « Effet barrière CHOH », Influence des revêtements sur les émissions de formaldéhyde par les panneaux de particules, rapport FCBA n°402/11/2727R/1à12, avril 2013, 41 pp

² CODIFAB, Etude « UIPP ISO 16000 », Caractérisation des émissions de COV et de formaldéhyde par des panneaux à base de bois représentatifs des productions françaises, rapport FCBA n°402/11/2728R/1à20, août 2013, 53 pp

³ Yrieix et al. Characterisation of VOC and formaldehyde emissions from a wood-based panel : Results from an inter-laboratory comparison. - Chemosphere 79, 2010, 414-419