



INNOVATION


APPLICATION

FORMATION

CHARACTERISATION

Plateau Technique ENSCPB
16, av. Pey-Berland
F-33607 PESSAC Cedex
Tél : (33) 05.40.00.64.99
Fax : (33) 05.40.00.28.41
Mél : rescoll@rescoll.fr
<http://www.rescoll.fr>

SIRET 437 950 173 00017 – NAF 7219 Z – VAT FR 81437950173

RAPPORT D'ETUDE n° 097		Date :	29/10/2009
		Nb Pages :	25
		Nb Annexes :	03
Référence document : RE/RC/0000/09097/07122/MLS			
Sujet :	Recherche de solutions alternatives permettant de limiter le dégagement de formaldéhyde dans les panneaux (fabrication & utilisation) - Synthèse		
Destinataire :	UIPP (Union des Industries des Panneaux de Process) DRIRE (Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) Aquitaine		
Référence	Sans objet.		
Rapport Final <input checked="" type="checkbox"/>	Rapport Intermédiaire <input type="checkbox"/>		
Rapports Antérieurs :			
RE 09095 (version du 27/10/09) remis à D.COUTROT (UIPP) pour validation.			
Diffusion :			
- Participants à la réunion de restitution du 4 novembre 2009			
Résumé :			
Cette action, <u>à destination de l'UIPP</u> et <u>co-financée par la DRIRE Aquitaine</u> , consiste à réaliser une double étude bibliographique visant à recenser les solutions permettant de limiter le dégagement de formaldéhyde des panneaux et au cours de leur fabrication.			
			
Mots Clés :			
substitution – formaldéhyde – panneaux de bois – colles – résines			
Auteur(s) :		Approuvé par :	
Marie-Laure SENE		José ALCORTA	



Tous nos documents sont imprimés recto/verso avec des encres végétales sans solvants

Remerciements

Nous tenons à remercier les membres du comité de pilotage (*voir liste ci-dessous*) pour leur contribution active à cette étude.

Nous remercions également toutes les personnes contactées (organisations professionnelles, industriels, chercheurs, ...), qui ont accepté de collaborer, en nous transmettant des informations nécessaires à la bonne conduite de ce projet.

Pour finir, nous n'oublions pas la DRIRE Aquitaine et l'UIPP, dont le cofinancement a matériellement permis la réalisation de l'étude.

Membres du comité de pilotage de l'étude

José ALCORTA	RESCOLL
Myriam BARDIEUX	FORESA France
Dominique COUTROT	UIPP (Union des Industries des Panneaux de Process)
Dr Catherine DALM	DRTEFP (Direction Régionale du Travail, de l'Emploi et de la Formation Professionnelle) Aquitaine
Guillaume DE BOUTRAY	AKZO NOBEL
Bertrand FREMAUX	DRIRE (Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) Aquitaine
Sébastien LABARRIERE	FINSA Mediland
Catherine LOCATELLI	CFP (COMPAGNIE FRANCAISE DU PANNEAU)
Arnaud PLANCHE	FINSA Mediland
François PONCET	ex FINSA Mediland
Olivier SORIN	SERIPANNEAUX
Philippe VERDEGUER	CRAM (Caisse Régionale d'Assurance Maladie) Aquitaine

Table des matières

I. Contexte et objectifs de l'étude	4
II. Etat de l'art sur l'utilisation de résines aminoplastes dans la fabrication de panneaux	6
III. Résultats	7
III.1 Voie chimique	7
III.1.1 Solutions intéressantes.....	7
III.1.2 Autres solutions.....	9
III.2 Voie végétale	10
III.2.1 Solutions intéressantes.....	10
III.2.2 Autres solutions.....	14
III.3 Solutions mixtes	15
III.3.1 Utilisation de lignine glyoxalisée, tannins et pMDI (projet « Panneau Neutre ») [28].....	15
III.3.2 Utilisation de lignine glyoxalée, associée à différentes matières : résines PF et pMDI, tannins et pMDI ou tannin (CIMV & ENSTIB).....	15
IV. Conclusions	16
IV.1 Voie de la chimie pétrolière	16
IV.2 Voie de la chimie végétale	16
IV.3 Conclusion générale	17
Annexe 1 : Sigles et acronymes	19
Annexe 2 : Bibliographie & WEBographie	21
Annexe 3 : Liste des personnes contactées dans le cadre de l'étude	24

I . CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

Afin d'anticiper une éventuelle réglementation européenne¹ et en s'appuyant sur le classement du CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer)², la France a durci les obligations vis-à-vis du formaldéhyde : depuis le 1^{er} janvier 2007, les « travaux exposant au formaldéhyde » sont considérés comme cancérogènes et sont donc soumis à la même réglementation que les cancérogènes de catégorie 1 et 2.

La réglementation impose donc à tout industriel qui utilise un procédé mettant en œuvre du formaldéhyde ou dont les produits de dégradation contiennent du formaldéhyde, un ensemble de prescriptions techniques visant à protéger les travailleurs exposés ou potentiellement exposés.

Dans ce contexte réglementaire évolutif et contraignant, et au vu des enjeux de santé des travailleurs et plus largement de santé publique, **il devient prioritaire de trouver des solutions techniques alternatives à l'utilisation de résines à base de formaldéhyde dans l'industrie, notamment dans la fabrication des panneaux.**

Suite à la proposition d'action collective déposée par RESCOLL en partenariat avec l'UIPP et ses adhérents, la DRIRE Aquitaine a accordé une subvention en octobre 2008 pour la réalisation de la présente étude (dans laquelle la CRAM Aquitaine est partie prenante).

Avant de commencer cette étude, il est important de noter plusieurs points :

- les panneaux concernés par cette étude sont les panneaux de particules, les MDF et les OSB, puisque leur fabrication fait majoritairement appel à des résines aminoplastes (UF³, MUF & UFm⁴), résines les plus confrontées au problème de dégagement de formaldéhyde,
- d'énormes efforts ont déjà été réalisés vis-à-vis de l'amélioration des résines et de la teneur en formaldéhyde des panneaux (de près de 100 mg dans les années 1975 à moins de 8 mg / 100 g de panneau sec aujourd'hui – méthode au perforateur) ; ces quantités sont donc déjà faibles et il sera difficile de les abaisser davantage,
- un grand nombre de recherches sur la substitution du formaldéhyde dans l'industrie des panneaux de bois a déjà été mené, mais aucune compilation bibliographique n'existe, d'où la nécessité de réaliser cette étude bibliographique avant toute étude en recherche et développement,
- mises à part les liants à base d'isocyanates, il n'y a pas aujourd'hui de solution de remplacement immédiat de ces résines.

¹ Le formaldéhyde est aujourd'hui classé cancérogène de catégorie 3 (préoccupant pour l'homme en raison d'effets cancérogènes possibles mais informations disponibles insuffisantes pour le classer dans la catégorie 2).

² En juin 2004, le CIRC a classé le formaldéhyde, sur la base de nouvelles études, comme cancérogène certain (groupe 1), alors qu'il n'était considéré jusque là que comme cancérogène probable (groupe 2A).

³ Les résines UF sont celles qui dégagent le plus de formaldéhyde.

⁴ Il s'agit de résines UF, dopées à la mélamine.

L'objectif de la présente étude est donc de faire une synthèse de toutes les recherches déjà réalisées par rapport à la réduction des émissions de formaldéhyde dans la fabrication de panneaux, avant de se lancer dans des phases « pratiques ». La difficulté est d'arriver à une synthèse de l'ensemble au vu des nombreuses possibilités existantes et d'être le plus exhaustif possible.

Pour ce faire, une double démarche bibliographique a été suivie :

- recensement des travaux déjà entrepris par les industriels français de la filière,
- identification (la plus exhaustive possible) des technologies étudiées et des solutions alternatives envisagées dans le monde.

II. ETAT DE L'ART SUR L'UTILISATION DE RESINES AMINOPLASTES DANS LA FABRICATION DE PANNEAUX

Précisons pour commencer que la quantité de résines aminoplastes utilisées pour la production française de panneaux de particules et de MDF est comprise, selon nos estimations, entre 460 000 et 500 000 t/an.

Points forts	Points faibles
<ul style="list-style-type: none">• disponibilités des matières premières• réactivité des résines• coût relativement faible des résines• performances mécaniques des panneaux (voir normes)	<ul style="list-style-type: none">• dégagement de formaldéhyde des panneaux, collés avec ces résines, du à la faible résistance à l'hydrolyse de ces résines (la réaction de polycondensation entre l'urée et le formaldéhyde est une réaction réversible) et à la présence en faible quantité de formaldéhyde libre n'ayant pas réagi [1]

Bilan sur les résines aminoplastes (utilisées dans la fabrication de panneaux)

L'utilisation de résines aminoplastes dans la fabrication de panneaux présente donc :

- l'inconvénient d'émettre du formaldéhyde : **il faudra donc lister, le plus exhaustivement possible, les solutions permettant de limiter ce dégagement de formaldéhyde,**
- différents points forts (voir ci-dessus) : **il s'agira de critères importants pour l'évaluation des solutions de substitution.**

Les critères à étudier pour chacune des solutions recensées sont donc (en plus du dégagement de formaldéhyde) :

- les aspects de santé et sécurité au travail,
- la disponibilité des matières premières nécessaires à la production des liants,
- le coût de ces matières premières,
- la réactivité des résines,
- les performances mécaniques (cohésion interne, résistance à la flexion, module d'élasticité, ...) et de durabilité (comportement à l'humidité, ...) des panneaux.

Beaucoup de solutions ayant été testées en laboratoire, il faudra aussi ajouter à tous ces critères, celui du transfert de technologie (du laboratoire, au pilote jusqu'à l'industrie).

De plus, notons que les chaînes de production sont adaptées aux matières utilisées (résines aminoplastes sous forme liquide). Dans le cas de matières collantes sous forme de poudre par exemple (protéines, ...), la modification de la chaîne de production (et de la façon de travailler) sera un paramètre à prendre en compte.

III. RESULTATS

Les différentes pistes identifiées lors de l'étude sont listées ci-dessous (*principaux points forts en gras italique & principaux points faibles en italique*).

III.1 Voie chimique

III.1.1 Solutions intéressantes

a) Utilisation de capteurs dans les résines aminoplastes

Différents capteurs (ou encore « scavengers », « catchers ») ont été identifiés :

- **urée (coût relativement faible), qui peut être ajoutée :**
 - en solution, à la fin de la formulation de la colle (après synthèse) : *détérioration de la performance de la résine, augmentation des temps de pressage, baisse des propriétés mécaniques et de la résistance à l'humidité des panneaux [7&8]*
 - à l'état sec, aux copeaux, lors de l'application de la colle
- **mélamine [7] (1-4 %, base liquide)⁵ : amélioration des propriétés mécaniques et de la résistance à l'eau du panneau, conservation des caractéristiques de cohésion interne et gonflement 24 h⁶ // coût plus élevé que celui des résines UF, mais plus faible que celui des résines MUF**
- **ammoniac (capteur post-traitement)⁷ : technique abandonnée, notamment à cause de l'incompatibilité avec la vitesse des presses continues et du risque de toxicité par inhalation de l'ammoniac**
- **Kaurit® Plus / BASF (capteur post-traitement) : effet positif à long terme (6 mois)**
- **systèmes CHIMAR HELLAS (résines UF, UMF ou MUF utilisées avec ou sans capteur, sur des MDF et panneaux de particules, à l'échelle pilote ou industrielle) [1] : émissions de formaldéhyde inférieures à 0,5 mg/L (dessiccateur), conservation des paramètres de production, pas de perte de productivité, ni d'augmentation significative de coût de la production, ni de détérioration des propriétés des panneaux (amélioration dans plusieurs cas)**

⁵ On obtient ainsi des résines UF dopées/fortifiées à la mélamine (résines UFm ou mUF), déjà utilisées en industrie.

⁶ Ce sont des caractéristiques difficiles à conserver lorsque l'on baisse le rapport F/U des résines UF.

⁷ Il s'agit du « tunnel à l'ammoniac ».

- résine MUF + capteur de formaldéhyde + durcisseur spécial, testés sur des panneaux de particules (échelle industrielle) [ACM Wood Chemicals PLC] : teneur en formaldéhyde égale à 1,9 mg / 100 g de panneau (perforateur), pas de détérioration des propriétés du panneau, ni d'augmentation des temps de presse, ni de la quantité de résine exigée pour le collage
- di-hyhydrazides, testés sur des panneaux de particules [14] : baisse des émissions de formaldéhyde, avec une quantité relativement faible de capteur (meilleure réduction obtenue avec 1 % en masse) // pas d'information sur les propriétés des panneaux
- pyrosulfite de sodium [14] : forte baisse des émissions de formaldéhyde // encapsulation nécessaire & effets à long terme des capteurs

b) Modification de résines UF par des agents d'expansion
[15]

Deux agents d'expansion ont été ajoutés à une résine UF (5 %, base liquide) : le trichlorofluorométhane et le trichlorotrifluorométhane.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le trichlorofluorométhane : *pas de changement au niveau du process, amélioration des caractéristiques mécaniques & économie de matière première.*

Cette étude a été abandonnée, mais aurait nécessité des approfondissements (détermination du taux d'agent d'expansion à introduire, ...).

Elle n'a été réalisée qu'au niveau du **laboratoire**.

c) Utilisation de liants à base d'isocyanates

Différentes utilisations des isocyanates peuvent être faites :

- **utilisation d'isocyanates seuls** : il ne s'agit pas directement de MDI (diisocyanate de diphenylméthane) ou de TDI (toluène diisocyanate), mais de pMDI (prépolymère ou oligomère), qui ne présente pas la même toxicité que le MDI⁸; l'utilisation du pMDI doit se faire dans des procédés industriels à bon niveau de confinement et captage à la source : *la substitution est totale, les isocyanates sont stables une fois polymérisés et confèrent aux panneaux d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance à l'humidité* ; par contre, *les isocyanates sont plus chers que les résines UF (entre 3 et 4 fois)⁹, les quantités disponibles sont moins importantes et ils présentent des problèmes de démoulage lors de la mise en œuvre des résines sur les presses, à cause de leur affinité pour les parties métalliques* [18] ; **il s'agit aujourd'hui de la seule méthode alternative utilisée dans l'industrie (panneaux de particules, MDF et OSB), mais la mise au point de ces liants, pour une utilisation totale dans les panneaux, est délicate et nécessite un niveau technologique élevé**

⁸ La toxicité des polymères est généralement différentes, souvent inférieure, de celle des monomères.

⁹ Cette différence de prix est importante, même si la quantité utilisée est environ 2 fois plus faible.

- **pulvérisation séparée de 2 liants (résines aminoplastes / isocyanates) sur les copeaux [18]** : mise en œuvre délicate à cause du faible taux d'isocyanates qu'il est économiquement possible d'utiliser
- **utilisation combinée de résines UF et d'isocyanates¹⁰ [8]** : pour pallier au problème de démoulage des isocyanates, ils peuvent être utilisés en combinaison avec des résines UF, appliquées sur la surface : coût plus élevé, lié à l'utilisation des isocyanates (marché très peu développé - peut-être moins de 1 %)
- **modification de résines aminoplastes par des isocyanates [18]** : réduction des émissions de formaldéhyde & amélioration des propriétés mécaniques des panneaux // procédé difficile pour l'incorporation du TDI & succès lié au choix de l'isocyanate (par exemple, le 4,4'-MDI, un des isocyanates les plus courants, conduit à des résines finies non homogènes)

III.1.2 Autres solutions

D'autres pistes issues de la voie chimique ont été recensées, sans toutefois apporter suffisamment d'informations (*) ou suffisamment de points forts pour les considérer comme des pistes intéressantes :

- **modification de résines UF avec des nanoparticules [12]** : résultats intéressants, mais effets « encore inconnus » des nanoparticules sur la santé
- **amélioration des résines PF** (couleur du panneau, temps et température de polymérisation, ...)*
- **utilisation de liants à base d'acrylique [projet DIPP¹¹]** : absence d'émission de formaldéhyde // coût élevé, compatibilité avec les technologies de traitements existants à améliorer
- **utilisation de liants à base de PVAC (polyacétate de vinyle) [projet DIPP]** : seulement testée pour une autre application (collage de papiers décor)
- **substitution des catalyseurs en faveur de composés plus performants dans des formulations avec des ratios molaires faibles [FORINTEK¹²]** : travaux financés dans le cadre de leur programme national de recherche, et seulement accessibles aux membres industriels qui financent ces travaux
- **amélioration des durcisseurs [FFIF¹³]***
- **augmentation de la température de pressage [FFIF]***
- **ajout d'additifs réagissant pendant le pressage [FFIF]***

¹⁰ La production de certains panneaux peut aussi faire appel à des isocyanates (cœur du panneau) en combinaison avec des résines PF ou MUPF (couches de surface).

¹¹ Le projet européen DIPP (« Development of Innovative Particleboard Panels for a better mechanical performance and a lower environmental impact » - développement de panneaux de particules innovants pour une meilleure performance mécanique et un impact environnemental plus faible) a réuni 25 partenaires (instituts de recherche, entreprises & associations), entre 2005 et septembre 2008.

¹² FORINTEK est un institut de recherche sur les produits du bois du Canada.

¹³ Il s'agit de la Fédération Finlandaise d'Industries Forestières.

III.2 Voie végétale

III.2.1 Solutions intéressantes

a) Utilisation de lignine

La lignine est une matière première naturelle et renouvelable. Elle est présente en quantités abondantes et a un coût abordable ainsi qu'un potentiel de substitution important (réseau polymère naturel ramifié et réticulé).

Mais, elle est inerte : il faut donc l'activer pour la rendre efficace en tant qu'adhésif.

Différentes utilisations de la lignine ont été recensées :

- **utilisation de lignine pure [23]**: inintéressante au niveau industriel à cause de son manque de réactivité (augmentation du temps de polymérisation et donc du temps de pressage)
- **utilisation de lignine en substitution du phénol (50 %) dans des résines PF [24]** : les lignines produites ici sont des oligomères linéaires présentant un faible degré de polymérisation ; la résine « PFL » a été testée sur des panneaux de particules (échelle du **laboratoire**) : *baisse des émissions de formaldéhyde // détérioration des propriétés des panneaux (augmentation du gonflement en épaisseur, diminution de la cohésion interne, de la résistance à la flexion)*
- **réactivation de la lignine à haute température (plus de 300 °C)** : piste suivie par des Finlandais (jusqu'au montage d'une ligne de production complète), mais abandonnée à cause des effets de la haute température (dégradation des caractéristiques mécaniques et physiques du panneau & consommation très importante d'énergie)
- **réactivation des lignosulfonates par oxydation enzymatique** : recherche effectuée par l'Université de Heidelberg (Allemagne), puis arrêtée ; aucune autre information à ce sujet n'a pu être obtenue
- **étude « Développement de colles issues de ressources renouvelables et à faible impact sur la santé et l'environnement pour la fabrication des panneaux de particules et de fibres » / AGRICE (2007-2009)** : résultats confidentiels
- **réactivation mécanique de la lignine par échauffement du à un frottement important** : méthode développée par le laboratoire de l'ENSTIB (Ecole Nationale Supérieure des Technologies & Industries du Bois) ; premiers résultats encourageants, mais *ne permettant pas encore l'obtention de produits de grande qualité*
- **réactivation chimique de la lignine par utilisation de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et mise en œuvre avec un catalyseur de réaction** : essais semi- industriels en cours en Suède et aux Etats-Unis [21] ; aucune autre information à ce sujet n'a pu être obtenue
- **réactivation de la lignine en ajoutant de la soude à chaud** : aucune information pertinente recensée

- **réactivation de la lignine en modifiant génétiquement le végétal, au niveau de la production de lignine [21]** : cette méthode pourrait être envisagée

La lignine a aussi été testée dans des solutions mixtes (voir § III.2.1.f) et III.3.3), sous forme de lignine glyoxalisée (ou glyoxalée)¹⁴.

b) Utilisation de tannins

Les tannins sont présents en grande quantité dans la nature, et sont d'ailleurs déjà utilisés pour la production industrielle des panneaux de bois en Amérique du Sud.

Par contre, leur extraction est très chère, très polluante (eau & sol) : la quantité commerciale est insuffisante en Europe.

De plus, ils présentent un long temps de polymérisation, et ils entraînent de faibles liaisons adhésives (manque de réticulation intermoléculaire), des difficultés d'applicabilité et de manipulation, et une couleur foncée du panneau final.

[23 & 25]

Différents solutions ont été recensées :

- **modification de résines PF (substitution partielle ou totale du phénol) [6]** : *cette technologie est encore peu adoptée en Europe, mais une utilisation industrielle existe en Australie, Afrique du Sud, Nouvelle-Zélande et Chili (dont panneaux de particules), avec d'excellentes propriétés mécaniques et une grande résistance à l'eau des liants.*
- **modification de résines UF (projet DIPP)** : aucune information pertinente recensée
- **formulation d'un liant totalement naturel à base de tannins [24]** : CHIMAR HELLAS a produit des panneaux de particules (échelle du **laboratoire**) à partir de tannins condensés, associés à un durcisseur (chimique) : *baisse des émissions de formaldéhyde & conservation des propriétés des panneaux*

Les tannins ont aussi été utilisés dans des solutions mixtes (voir § III.2.1.f) et III.3.3).

c) Modification de résines UF par du bois liquéfié [26]

L'Université de Ljubljana et l'Institut National de Chimie de Slovénie ont ajouté du bois liquéfié dans des résines UF, pour la fabrication (en **laboratoire**) de panneaux de particules.

Ont été observés une *amélioration de cohésion interne et de l'arrachement de la surface, sans grande augmentation du gonflement en épaisseur*. Cependant, *la substitution est limitée (ajout de bois liquéfié limité à 10 %)*.

¹⁴ Dans les 20 dernières années, des progrès ont été réalisés en faisant pré réagir la lignine avec le formaldéhyde pour former de la lignine méthylolée (qui peut être ajoutée à des résines phénoliques, pour former des adhésifs, utilisés pour la production de panneaux contreplaqués en Amérique du Nord). Récemment, cette technologie a évolué : le formaldéhyde est remplacé par le glyoxal (aldéhyde moins toxique et moins volatil).

d) Utilisation de protéines végétales

(1) Utilisation d'oléagineux [21]

Dans les années 1995-2000, AGRICE a mené un ensemble de recherches dans le but de fabriquer des liants pour le bois à partir d'oléagineux.

Les résines obtenues sont utilisables dans les panneaux, mais aucun essai n'a été réalisé à l'échelle industrielle et les quantités produites sont (très) faibles face aux besoins de l'industrie des panneaux.

Différentes pistes ont été identifiées :

- **utilisation de protéines de colza ou de soja¹⁵ [23]** : plusieurs études ont démontré le rôle collaborant des protéines issues de tourteaux de colza ou de soja utilisées notamment en substitution partielle voire totale du phénol dans les résines PF, mais ces protéines présentent une *faible résistance à l'humidité et la purification des concentrats oléo protéagineux est onéreuse*
 - **ajout de soja dans une résine UF [24]** : des panneaux de particules ont été fabriqués à **l'échelle du laboratoire**, à partir des résines UF modifiées avec 1 % de soja ; on a observé une *amélioration de la cohésion interne et de la stabilité dimensionnelle des panneaux*, mais *la production européenne de soja reste faible*
 - **Purebond® (ce produit est issu de la combinaison de protéines de soja et d'un polymère de nylon à base de PAE - polyamide-épichlorhydrine) [g & 20]** : ce produit, utilisé par GOODFELLOW et COLUMBIA (contreplaqués et panneaux de particules), est *résistant à l'eau et permet d'effectuer des collages résistants, de produire des panneaux résistants au feu, de substituer totalement le formaldéhyde* ; il s'agit d'un *système équivalent aux résines UF d'un point de vue économique (coût compétitif des panneaux)* mais *il peut y avoir une dégradation des panneaux par des insectes lignivores et la production de soja reste faible en Europe*
 - **extrusion des farines et des concentrats de soja pour former des mousses utilisables en tant que liants pour le bois [h]**
 - **utilisation d'hydrolysats de protéines de soja (concentrat ou isolat) pour réagir avec des résines PRF ou UF [h]**

- **colle végétale à l'eau à base d'extrait protéique de tourteau de tournesol [23 & 27]** : il s'agit de travaux de la Toulousaine de Recherche et Développement (TRD) et du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA) de l'ENSIACET (École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques) de Toulouse ; *les résultats sont encourageants et comparables aux liants de référence*, mais *la colle est*

¹⁵ Parmi les protéines d'oléagineux, celles de soja sont les plus réactives.

marron foncé ; les travaux se poursuivent avec une étude de faisabilité technico-économique du process, les productions pilotes et la recherche de partenaires industriels fabricants et/ou utilisateurs de colle ; d'autres essais sont encore en cours comme la variation de la viscosité, la présentation du produit, ...

(2) *Utilisation de matières premières riches en protéines : glutens de blé ou de maïs ou concentrats de protéines d'oléoprotéagineux (colza, soja...) [i]*

L'INRA de Montpellier a mis au point une résine à partir de matières premières agricoles pour la réalisation de panneaux (dont panneaux de particules)¹⁶.

Les protéines végétales utilisées sont disponibles et ne coûtent pas cher. De plus, le procédé fonctionne sur les presses industrielles pour la production des panneaux de particules (mélange direct des poudres de protéines et des fibres ou particules de bois avant le passage en presse) et fonctionne sur des fibres pouvant contenir 5 à 8 % d'eau (économies d'énergie / procédés conventionnels qui nécessitent l'utilisation de fibres ou de particules de bois fortement pré-séchées).

Par contre, la viabilité technique et économique de telles résines à l'échelle industrielle reste à démontrer.

(3) *Modification de résines PF par des protéines végétales (résines AsWood™)*

DYNEA a développé les résines AsWood™ (remplacement d'environ 25 % du phénol par des protéines).

On observe une baisse de la teneur en formaldéhyde et du gonflement 24 h, ainsi qu'une augmentation de la cohésion interne après ébullition, mais une baisse de la cohésion interne.

e) Utilisation d'huiles insaturées [23]

Le FCBA et l'ARD (Agro industrie Recherche et Développement) ont travaillé sur l'utilisation de d'huiles de lin et de colza époxydées (contreplaqué & panneaux de fibres et de particules).

Des difficultés existent lors de l'étape de pressage/chauffage (faible réactivité des résines aux températures maximales de pressage autorisées).

f) Solution mixte à base de lignine, tannins et protéines de soja [23]

Une équipe du LERMAB (Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois) a développé des liants à base de farine de soja glyoxalée mélangée à une petite proportion de tannin ou lignine glyoxalée pour les panneaux de particules.

Les performances des panneaux satisfont les standards pour une application à l'intérieur.

¹⁶ A l'issue d'un partenariat avec l'unité, la société Tate and Lyle (important groupe sucrier britannique) a développé et breveté cette application.

III.2.2 Autres solutions

D'autres pistes issues de la voie végétale ont été recensées, sans toutefois apporter suffisamment d'informations (*) ou suffisamment de points forts pour les considérer comme des pistes intéressantes :

- **augmentation de la capacité de feutrage¹⁷ (adhésion) naturelle de la fibre de bois** : en dehors des moyens mécaniques existants, il s'agit surtout d'entreprendre des recherches sur la modification génétique des caractéristiques de la fibre de bois [21]*
- **utilisation de carbohydrates [20]***
- **utilisation d'extraits d'aiguilles de conifères [12]***
- **projet NAPAPI (Nouveaux agro polymères pour adhésifs aux propriétés innovantes) / « PU naturels »***

¹⁷ Le feutrage du bois consiste à exercer des actions mécaniques sur les fibrilles (il n'y a aucune action chimique). Ce procédé est notamment utilisé pour la fabrication des panneaux de fibres de durs.

III.3 Solutions mixtes

III.3.1 Utilisation de lignine glyoxalisée, tannins et pMDI (projet « Panneau Neutre ») [28]

La substitution est totale.

De plus, la cohésion interne des panneaux de particules fabriqués avec des résines à base de lignine de type sulphonate de calcium à bas poids moléculaire, pMDI, tannins et glyoxal est conforme aux standards européens.

Et celle des panneaux fabriqués avec la résine LG¹⁸/pMDI (60/40) est très bonne, même pour des temps de pressage en laboratoire courts (13 s/mm).

Par contre, les résines sont peu réactives aux températures de pressage utilisées en laboratoire (195 à 200 °C).

Les perspectives de ce travail sont le transfert industriel de la technologie et la valorisation des panneaux en fin de vie.

III.3.2 Utilisation de lignine glyoxalée, associée à différentes matières : résines PF et pMDI, tannins et pMDI ou tannin (CIMV & ENSTIB)

Trois formulations ont été testées sur des panneaux de particules, à l'échelle du laboratoire, puis à l'échelle pilote (ENSTIB) :

- LG (55) / PF (25) / pMDI (20),
- LG (55) / tannin (20) / pMDI (25),
- LG (50) / tannin de mimosa (48) + hexamine (2).

La 3^{ème} formulation présente les meilleurs résultats (meilleure cohésion interne, aucun problème de gonflement, ...) et a donc été validée pour la suite des tests.

La lignine utilisée est « reproductible » et réactive.

Les panneaux produits présentent une bonne cohésion interne et aucun problème de gonflement. Et la coloration est moindre par rapport à l'utilisation de tannins seuls (la dégradation des tannins, qui entraîne la coloration, serait « bloquée » par la lignine).

La CIMV (Compagnie Industrielle de la Matière Végétale) a développé un nouveau procédé permettant de produire, en 2011, environ 35 000 t/an de lignine, dont la totalité pourrait être utilisée pour la fabrication de colles, suivant la demande. Elle envisage d'ailleurs de *produire de la lignine glyoxalée (avec les propriétés physiques adéquates, pour l'application visée).*

Une validation industrielle est en cours sur un site de production allemand (un site français serait également intéressé).

¹⁸ Il s'agit de lignine glyoxalée.

IV. CONCLUSIONS

IV.1 Voie de la chimie pétrolière

L'utilisation de produits d'origine pétrochimique (résines PF, par exemple) présente des inconvénients liés notamment à l'environnement.

Par ailleurs, d'autres possibilités qui, du point de vue des qualités mécaniques et de vieillissement des panneaux, pourraient présenter une alternative intéressante, peuvent présenter des risques éventuels quant à leur manipulation par les opérateurs (pMDI, ...).

Aucune alternative économiquement rentable n'a donc pu être décelée.

Il semble, dans ces conditions, difficile de proposer des voies d'amélioration supplémentaires issues à 100 % de la chimie des produits d'origine pétrolière.

IV.2 Voie de la chimie végétale

Les matières d'origine naturelle, étudiées depuis longtemps comme une alternative à celles d'origine pétrochimique, présentent, à ce jour, plusieurs inconvénients :

- leur disponibilité¹⁹,
- leurs propriétés d'usage : les propriétés mécaniques et de vieillissement des panneaux réalisés par des résines végétales n'atteignent pas celles des produits actuels,
- les incertitudes liées à l'hygiène et la sécurité (aucune information sur les actions de ces résines à base de matières végétales sur la santé et les risques qu'elles génèrent),
- leur degré de maturité : plusieurs technologies n'ont pas encore été testées à l'échelle industrielle ; la prochaine étape sera donc la valorisation des résultats par transfert de ces technologies à niveau industriel.

Notons tout de même qu'en ce qui concerne la lignine, la CIMV envisage de produire à partir de 2011, environ 35 000 t de lignine et de fabriquer par la suite de la lignine glyoxalée présentant les propriétés physiques adéquates, pour l'application visée.

La CIMV reste ouverte à toute proposition, toute collaboration (laboratoire, fabricants de colles, fabricants de panneaux, ...), afin de poursuivre les recherches en vue de l'amélioration des mélanges collants.

¹⁹ Il s'agit d'un des critères majeurs identifiés pour l'évaluation des solutions de substitution (la production française annuelle de panneaux nécessite plus de 460 000 t de résines).

IV.3 Conclusion générale

Rappelons simplement que les résines utilisables dans l'application visée doivent impérativement répondre à un certain nombre de caractéristiques :

- utilisation possible avec une simple adaptation de l'outil de fabrication,
- approvisionnement en quantités très importantes,
- coût compatible avec l'application,
- caractéristiques des produits respectées,
- risque moindre pour l'environnement, la santé ainsi que l'hygiène et la sécurité des opérateurs, par rapport aux solutions actuellement employées.

De ce fait, tout comme dans les études précédentes, aucune « solution miracle » ne peut être proposée. Nous pouvons uniquement dégager des pistes apportant une réponse partielle à la problématique.

Il faut donc améliorer encore la qualité technologique comme la production de résines d'origine végétale, voire de résines hybrides naturelles/synthétiques, pour aboutir à des produits économiquement rentables et utilisables simplement dans la fabrication industrielle de panneaux.

Les travaux de la CIMV semblent être la solution la mieux positionnée pour à court ou moyen terme répondre à la problématique de diminution du formaldéhyde dans les panneaux, soit par une réduction de l'utilisation des résines aminoplastes soit par une substitution totale de ces résines.

ANNEXES

ANNEXE 1 : SIGLES ET ACRONYMES

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
AFOCEL : Association Forêt Cellulose
AGRICE : Agriculture pour la Chimie et l'Energie
ANSI : American National Standards Institute
AOCS : American Oil Chemistry Society
ARD : Agro industrie Recherche et Développement
ASTM : American Society for Testing and Materials
BEMA : Bois Eco Matériaux Aquitaine
CAF : Chinese Academy of Forestry
CARB : California Air Resources Board
CAS : Chemical Abstracts Service
CFP : Compagnie Française du Panneau
CIMV : Compagnie Industrielle de la Matière Végétale
CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer (ou IARC : International Agency for Research on Cancer)
CLP : Classification, Labelling and Packaging
CMR : cancérogène, mutagène ou toxique pour la reproduction
COV : composé organique volatil
CRAMA : Caisse Régionale d'Assurance Maladie d'Aquitaine
CRITT : Centre Régional pour l'Innovation et le Transfert de Technologie
CTBA : Centre Technique du Bois et de l'Ameublement
CTP : Centre Technique du Papier
DGE : Direction Générale des Entreprises
DGHUC : Direction Générale de l'Urbanisme, de l'Habitat et de la Construction
DRIRE : Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement
DRTEFP : Direction Régionale du Travail, de l'Emploi et de la Formation Professionnelle
DSC : differential scanning calorimetry (calorimétrie différentielle programmée)
EINECS : European INventory of Existing Chemical Substances
EPI : équipement de protection individuelle
EPF : European Panel Federation (Fédération européenne des fabricants de Panneaux à base de bois)
ENSIACET : École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques
ENSTIB : Ecole Nationale Supérieure des Technologies & Industries du Bois
EPCP-IPREM : Équipe de Physico-Chimie des Polymères – Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur L'Environnement et les Matériaux
EPI : équipement de protection individuelle
FCBA : Institut Technologique Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement
FDS : fiche de données de sécurité
FFIF : Fédération Finlandaise d'Industries Forestières
FUI : Fond Unique Interministériel
GIE : groupe d'intérêt économique
HDF : (panneaux de) fibres à haute densité (« High Density Fibreboard »)
IB : internal bond strength (cohésion interne)

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité
IRSST : Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (Québec)
ITERG : Institut des Corps Gras
LCA : Laboratoire de Chimie Agro-industrielle
LCPO : Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques
LERMAB : Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois
LIE : limite inférieure d'explosivité
LSE : limite supérieure d'explosivité
MDF : (panneaux de) fibres à moyenne densité (« Medium Density Fibreboard »)
MDI : diisocyanate de diphenylméthane
MF : mélamine-formaldéhyde
MOE : modulus of elasticity (module d'élasticité)
MOR : modulus of rupture (module de rupture ou résistance à la flexion)
MUF : mélamine-urée-formaldéhyde
NP : nanoparticules
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
OSB : panneaux de lamelles orientées (« Oriented Strandboard »)
PF : phénol-formaldéhyde
pMDI : diisocyanate sous forme polymérique
PRF : phénol-résorcine-formaldéhyde
PU : polyuréthane
SEREX : Service de recherche et d'expertise en transformation des produits forestiers
SPI : protéines de soja isolées
T : toxique
TDI (toluène di-isocyanate)
TMA : Analyse thermomécanique
TRD : Toulousaine de Recherche et Développement
UE : Union européenne
UF : urée-formaldéhyde
UFC : Union des Fabricants de Contreplaqué
UIPP : Union des Industries des Panneaux de Process
UPPA : Université de Pau et des Pays de l'Adour
USDA-ARS : United States Department of Agriculture – Agricultural Research Service
US2B : Unité Sciences du Bois et des Biopolymères
VLCT : valeur limite d'exposition à court terme
VLE : valeur limite d'exposition
VLEP : valeur limite d'exposition professionnelle
VME : valeur limite de moyenne d'exposition
VMR : valeur minimale rapportée

ANNEXE 2 : BIBLIOGRAPHIE & WEBOGRAPHIE

[1]	<p><i>CHIMAR HELLAS SA (Eleftheria ATHANASSIADOU, Sophia TSIANTZI, Charles MARKESSINI)</i></p> <p>Towards composites with formaldehyde emission at natural wood levels / COST Action 49 Conference "Measurement and Control of VOC Emissions from Wood-Based Panels".</p>
[2]	<p><i>IARC</i></p> <p>IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Volume 88. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. Summary of Data Reported and Evaluation. 2006.</p>
[3]	<p><i>UNIVERSITE LAVAL (Rosilei Aparecida GARCIA)</i></p> <p>Amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibre de bois MDF par traitements physico-chimiques. Décembre 2005.</p>
[4]	<p><i>HYGIENE DU TRAVAIL, IRSST (Nicole GOYER, Sophie BUISSONNET, Guy PERRAULT, Brigitte ROBERGE), SANTE ENVIRONNEMENTALE ET SANTE AU TRAVAIL, UNIVERSITE DE MONTREAL (Charles BEAUDRY, Denis BEGIN, Michèle BOUCHARD, Gaétan CARRIER, Michel GERIN, Jérôme LAVOUE, Nolwenn NOISEL), SCIENCES ECONOMIQUES, UNIVERSITE DU QUEBEC A MONTREAL (Olivia GELY et Pierre LEFEBVRE)</i></p> <p>Impacts d'un abaissement de la valeur d'exposition admissible au formaldéhyde. Industries de fabrication de formaldéhyde et de résines à base de formaldéhyde. RA6-386. Novembre 2004.</p>
[5]	<p><i>CTBA (Gérard ELBEZ – Ingénieur au Pôle Construction du CTBA)</i></p> <p>Le collage du bois. Février 2002.</p>
[6]	<p><i>TECHNIQUES DE L'INGENIEUR ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES TECHNOLOGIES ET INDUSTRIES DU BOIS – ENSTIB (Daniel MASSON), UNIVERSITE HENRI-POINCARÉ, NANCY I (Marie-Christine TROUY-TRIBOULOT)</i></p> <p>Matériaux dérivés du bois.</p>
[7]	<p><i>ACM WOOD CHEMICALS PLC (Eleftheria ATHANASSIADOU)</i></p> <p>Formaldehyde free aminoplastic bonded composites.</p>
[8]	<p><i>ACM WOOD CHEMICALS PLC (D. ALEXANDROPOULOS, P. NAKOS, G. MANTANIS)</i></p> <p>European Approach to Particleboard and MDF adhesives.</p>
[9]	<p><i>CHIMAR HELLAS SA (Eleftheria Athanassiadou)</i></p> <p>Update on the formaldehyde release from wood-based panels. Décembre 2008.</p>
[10]	<p><i>CRAM RHÔNE-ALPES, DIRECTION DES RISQUES PROFESSIONNELS ET DE LA SANTE AU TRAVAIL</i></p> <p>Formaldéhyde. Principales activités concernées. Substitution et autres mesures de prévention. SP 1134. Septembre 2007.</p>

[11]	<i>DEPARTMENT FOR ENVIRONMENT FOOD AND RURAL AFFAIRS (DEFRA)</i> Sector Guidance Note IPPC SG 1. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Secretary of State's Guidance for A2 Particleboard, Oriented Strand Board and Dry Process Fibreboard Sector Septembre 2006.
[12]	<i>SERVICE DE RECHERCHE ET D'EXPERTISE EN TRANSFORMATION DES PRODUITS FORESTIERS – SEREX (Abdelkader CHAALA)</i> Modification de la formulation du liant pour réduire l'émission de F produite dans les usines de panneaux de particules du Québec. Mai 2007.
[13]	<i>UNIVERSITY OF GÖTTINGEN (E. ROFFAEL)</i> Formaldehyde scavengers in wood-based panels. An overview. 6th European Wood-Based Panel Symposium / 8th - 10th October 2008 / Hanover.
[14]	<i>UNIVERSITY OF TSUKUBA (Bunichiro TOMITA)</i> Overview and topics on reduction of formaldehyde emission from wood-based materials in Japan.
[15]	<i>CTBA – Laboratoire d'Agglomération (Gérard ELBEZ)</i> Etude H 607 – Possibilité d'utilisation de colles expansibles dans la fabrication de panneaux de particules. Mai 1984.
[16]	<i>INRS</i> Fiche toxicologique. FT 129. 4,4'-Diisocyanate de diphénylméthane. Edition 2006.
[17]	<i>INRS</i> Fiche toxicologique. FT 46. Diisocyanate de toluylène. Edition 2006.
[18]	<u>Brevet n° EP0232642</u> <i>ATOCHEM ELF SA (demandeur)</i> Process for the preparation of isocyanate modified aminoplast resins. 1987 (date de publication).
[19]	<i>PANO & PARKET. N° 2.</i> Septembre – Octobre 2008.
[20]	<i>AFSSET</i> Risques sanitaires liés à la présence de formaldéhyde : Étude de filières ; Risques professionnels ; Relation entre composition et émission (Avis de l'Afsset ; Rapports d'expertise collective). Edition scientifique - Air et agents chimiques - Mai 2009.
[21]	<i>UIPP</i> Note sur l'état de la recherche en ce qui concerne la substitution des colles aminoplastes (urée-formol et mélamine-urée-formol) dans les panneaux. Décembre 2005.
[22]	<i>LABORATOIRE DE CHIMIE AGRO-INDUSTRIELLE – UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET (Luc RIGAL)</i> Les matériaux issus du végétal - Journée technique AGRICE – ADEME «Biomasse et Environnement». «Biomasse et matériaux : une réalité». 2 juin 2005.
[23]	<i>INNOVALIS Aquitaine</i>

	Collage actualités. N° 76. Les adhésifs d'origine végétale. Février 2009.
[24]	CHIMAR HELLAS SA (<i>Electra PAPADOPOULOU, Panagiotis NAKOS, Sophia TSIANTZI, Eleftheria ATHANASSIADOU</i>) The challenge of bio-adhesives for the wood composite industries.
[25]	CHIMAR HELLAS SA (<i>José CARDOSO BORGES, Eleftheria ATHANASSIADOU, Sophia TSIANTZI</i>) Bio-based resins for wood composites.
[26]	UNIVERSITY OF LJUBLJANA, BIOTECHNICAL FACULTY, DEPARTMENT OF WOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY, SLOVENIA (<i>Sergej MEDVED</i>), NATIONAL INSTITUTE OF CHEMISTRY SLOVENIA (<i>Natasa CUK, Matjaz KUNAVER</i>) Liquefied wood as a raw material for particleboards.
[27]	ARTERRIS (<i>Anne PAULHE MASSOL</i>), TECHNACOL (<i>Gladys CHARTIER</i>) Une colle végétale à l'eau à base d'extrait protéique de tourteau de tournesol. Les agro-matériaux : du végétal à l'industrie / 24 avril 2009 / AGEN.
[28]	FCBA (<i>Michela ZANETTI, Guillaume LEGRAND</i>), ENSTIB - Université de Nancy 1 (<i>Antonio PIZZI, Hong LEI</i>) Amélioration du profil sanitaire et environnemental des panneaux à base de bois utilisés dans la construction.

[a]	http://www.uipp.fr
[b]	http://www.atousante.com/risques professionnels/risques lies aux produits cancérogènes mutagènes toxiques pour la reproduction cmr/formaldehyde/formaldehyde recommandations par secteur d'activité
[c]	http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/bois/09-chimie.htm
[d]	http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php
[e]	http://www.ecologie-pratique.org/construire/article.php/20051129183414752
[f]	http://www.domus-materiaux.fr/pxd.pdf
[g]	http://www.columbiaforestproducts.com/PureBond.aspx
[h]	www.john-libbey-eurotext.fr/en/revues/agro biotech/oc/e-docs/00/03/36/1B/article.phtml
[i]	http://www.inra.fr/presse/limiter les émissions de polluants

ANNEXE 3 : LISTE DES PERSONNES CONTACTEES DANS LE CADRE DE L'ETUDE

Organisme/entreprise	Personne
UIPP	Dominique COUTROT
FCBA	Nathalie BARBE Jean-Marie GAILLARD
UIC Aquitaine	Patricia DAURY-VALLADE
CTP (Centre Technique du Papier)	Michel PETIT-CONIL
IRSST / Québec	Nicole GOYER Simon AUBIN Marc BARIL
FINSA Mediland	Arnaud PLANCHE Estelle LAROSE
ex FINSA Mediland	François PONCET
SERIPANNEAUX	Olivier SORIN
DARBO	Bertrand ROUCH Sylvain BARROUILHET
UFC	Bernard CHEVALDONNET
ex FINSA	François PONCET
AKZO NOBEL (ex CASCO)	Guillaume DE BOUTRAY Bengt WALLIN
CHIMAR HELLAS SA / Grèce	Effy MARKESSINI Eleftheria ATHANASSIADOU
EPF	Kris WIJNENDAELE
WKI / Allemagne	Rainer MARUTZKI
FFIF / Finlande	Aila JANATUINEN Jarmo LESKELÄ
IHD Dresden / Allemagne	Steffen TOBISCH
SYLVADOUR	Bertrand CHARRIER
Ecole Supérieure du Bois (ESB) / Nantes	Mark IRLE
CATAS / Italie	Franco BULIAN
ex FCBA	Michel VERNOIS
ENSTIB / Nancy	Antonio PIZZI
DEPALOR	Christelle TAILLEFUMIER François THILL
ISOROY	Christophe DESMARES Daniel SEGUI Yannick DANILLON Magali COLNEY
KRONOFRANCE	Eric GAIFFE
ARMOR Panneaux	Jacques BOUTON
COMPAGNIE FRANCAISE DU PANNEAU (CFP)	J PINOT

PARISOT	Catherine LOCATELLI
INTERBOIS	Laurent SAUPIN
UNILIN	Reynald KAWECKI Stefaan LAUWERS
LINEX PANNEAUX	Xavier DEMAILLY
DRTEFP Aquitaine	Dr Catherine DALM
INRA (33) - EPHYSE - Pôle Bois & Forêt	Catherine LAMBROT
Université de Heidelberg / Allemagne	Edmone ROFFAEL
CIDEMCO / Espagne	Blanca RUIZ DE GAUNA
DOMUS Matériaux	-
DYNEA	Kristina DURKIC
Laboratoire de Chimie Agro-industrielle de l'ENSIACET	Mme BORREDON Luc RIGAL
INRA Montpellier	Stéphane GUILBERT
ITERG	Carine ALFOS
CATALYSE	Mickaël DEVASSINE
FORINTEK / Québec	Gilles BRUNETTE
PACIFIC	-
HEXION / Allemagne	Christiane HARTWIG-GERTH
KRONOCHEM / Allemagne	Jutta STIEHL
CONSEIL REGIONAL D'AQUITAINE	Thibaut BUHRY
UNIVERSITE DE BORDEAUX	Marianne ELOI
HUNTSMAN	Bart SINGULE
CRITT (Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie) Bois Epinal	Eric MASSON
CIMV / ENSIACET	Michel DELMAS