



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Rapport de PJT 6
- Ingénieur 3^{ème} année -

**INFLUENCE DES FINITIONS
POUDRES SUR L'IMPACT
ENVIRONNEMENTAL DU MDF**

Joanne BOUDEHENN
François GAMBIER
2010/ 2011

Enseignants responsables : Caroline ROGAUME
Julia BESSIERES
Eric MASSON

AVANT PROPOS

En tout premier lieu, nous tenons à remercier Julia Bessières qui nous a encadré tout au long de notre projet, et a partagé avec nous ses connaissances sur les finitions poudres.

Nous tenons également à exprimer notre gratitude envers Eric Masson, qui a passé beaucoup de temps avec nous pour s'assurer que nous maîtrisions les compétences requises sur les machines d'analyse GC-MS et HPLC.

Nous remercions également Caroline Rogaume qui nous a appris à nous servir du matériel de prélèvement, et pour ses conseils lors du bilan intermédiaire.

Nous tenons à remercier Marie-Laure Antoine, qui nous a aidés à mettre en place rapidement une méthode d'application des finitions.

Nous remercions la société Ecofia[®] qui nous a accueilli et nous a permis de réaliser nos éprouvettes de finition poudre sur sa chaîne de production.

Enfin, nous remercions Zineb Kebbi et Fanny Michenot avec qui il fut agréable de partager nos savoirs et nos difficultés lors des expériences.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	- 3 -
- PARTIE 1 - MDF, FINITIONS ET QUALITE DE L'AIR INTERIEUR	- 4 -
1. GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV).....	- 4 -
1.1. Définition	- 4 -
1.2. Unité d'évaluation des polluants	- 4 -
1.3. Risques liés aux COV	- 5 -
1.4. Un problème actuel.....	- 7 -
2. LES METHODOLOGIES DE CARACTERISATION DU FORMALDEHYDE/COV ET NORMES ASSOCIEES	- 7 -
3. LE PANNEAU DE FIBRES DE MOYENNE DENSITE: MDF	- 8 -
3.1. Propriétés et utilisations du MDF.....	- 9 -
3.1.1. Masse volumique.....	- 9 -
3.1.2. MDF et humidité.....	- 9 -
3.1.3. Utilisation du MDF	- 9 -
3.2. MDF et Composés Organiques Volatils.....	- 9 -
3.2.1. Méthodes de mesure du formaldéhyde	- 10 -
3.2.2. Taux admissibles	- 10 -
3.3. MDF et finitions.....	- 11 -
3.3.1. Généralités	- 11 -
3.3.2. MDF et finitions poudre.....	- 11 -
4. LES PRODUITS DE FINITION DE L'AMEUBLEMENT.....	- 12 -
4.1. Place des finitions dans l'industrie de l'ameublement	- 12 -
4.2. Composition des finitions	- 13 -
4.2.1. Les liants	- 13 -
4.2.2. Les pigments et les colorants.....	- 13 -
4.2.3. Les charges et les adjuvants	- 13 -
4.2.4. Les solvants et les diluants	- 13 -
4.2.5. Les additifs.....	- 14 -
4.3. Les différentes techniques d'application des finitions	- 14 -
4.3.1. Application.....	- 14 -
4.3.2. Séchage.....	- 14 -
4.4. Les finitions poudres	- 14 -
4.4.1. Particularités chimiques des poudres	- 14 -
4.4.2. Application et cuisson d'une finition poudrée.....	- 15 -
4.4.3. Potentiel et limites des finitions poudres	- 15 -
- PARTIE 2 - APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE.	- 17 -
1. PREPARATION DES ECHANTILLONS DE MDF	- 17 -
1.1. Etudes préalables.....	- 17 -
1.1.1. Taille des échantillons.....	- 17 -
1.1.2. Choix des finitions.....	- 17 -
1.2. Préparations des éprouvettes	- 18 -
1.2.1. Finition poudre	- 18 -
1.2.2. Finitions solvants et hydrosoluble	- 19 -
1.2.3. Conditionnement des éprouvettes.....	- 19 -
2. PRELEVEMENTS D'AIR	- 20 -
2.1. Adaptation de la norme ISO 16000 pour les essais.....	- 20 -
2.2. Equipement.....	- 20 -
2.3. Déroulement d'un prélèvement	- 22 -
2.3.1. Mise en place du système de pompage.....	- 23 -
2.3.2. Suivi de la teneur en COV totaux.....	- 24 -
3. METHODES D'ANALYSE DES PRELEVEMENTS D'AIR.....	- 25 -

3.1.	<i>Analyse des COV par chromatographie gaz couplée à une spectrométrie de masse (TD-GC-MS).</i>	- 25 -
3.1.1.	Principes	- 26 -
3.1.2.	Thermodésorption et chromatographie en phase gazeuse	- 27 -
3.1.3.	Spectromètre de masse	- 27 -
3.2.	<i>Analyse des aldéhydes par analyse chromatographie liquide phase inverse (HPLC)</i>	- 32 -
3.2.1.	Principe de l'analyse HPLC	- 32 -
3.2.2.	Déroulement d'une analyse	- 33 -
- PARTIE 3 - RESULTATS ET INTERPRETATIONS		- 36 -
1.	POLLUTION DE LA CHAMBRE D'ESSAI ET DES CARTOUCHES	- 36 -
1.1.	<i>Pollution des cartouches de prélèvements GC-MS</i>	- 36 -
1.2.	<i>Pollution de la chambre d'essai</i>	- 36 -
1.2.1.	Suivi en COV totaux	- 36 -
1.2.2.	Pollution en aldéhydes	- 37 -
1.2.3.	Pollution en COV	- 37 -
2.	EMISSIONS DU MDF BRUT	- 39 -
2.1.	<i>Suivi en COV totaux</i>	- 39 -
2.2.	<i>Quantifications des émissions du MDF brut en aldéhydes</i>	- 39 -
2.2.1.	Emissions en différents aldéhydes	- 39 -
2.2.2.	Vérifications des émissions en formaldéhyde aux taux admissibles	- 41 -
2.3.	<i>Quantification des émissions du MDF brut en COV</i>	- 41 -
3.	COMPARAISON DE DIFFERENTS SYSTEMES MDF / FINITIONS	- 42 -
3.1.	<i>Emissions en COV totaux des différents systèmes</i>	- 42 -
3.2.	<i>Emissions attendues des finitions liquides</i>	- 43 -
3.3.	<i>Quantification des émissions en aldéhydes</i>	- 44 -
3.3.1.	Emissions de formaldéhyde	- 44 -
3.3.2.	Emissions d'acétaldéhyde	- 46 -
3.3.3.	Emissions d'acroléine ou d'acétone	- 46 -
3.3.4.	Autres émissions d'aldéhydes et cétones	- 47 -
3.3.5.	Les finitions poudres, une barrière contre les émissions de composés aldéhydés et cétonés ? ...	- 49 -
3.3.6.	Conclusion et vérifications des émissions aux taux admissibles	- 49 -
3.4.	<i>Quantification des émissions en COV</i>	- 50 -
3.4.1.	Quantification des émissions de la finition solvant	- 50 -
3.4.2.	Quantification des émissions de la finition hydrosoluble	- 51 -
3.4.3.	Quantification des émissions de la finition poudre et comparaison des systèmes de finitions	- 52 -
3.4.4.	Conclusion de l'analyse des émissions en COV	- 53 -
CONCLUSION		- 54 -
BIBLIOGRAPHIE		- 55 -
INDEX DES FIGURES		- 57 -
RESUME		- 58 -
ABSTRACT		- 58 -

INTRODUCTION

L'une des préoccupations sanitaires actuelles concerne la qualité de l'air intérieur. De nombreuses études ont montré que l'air de nos habitations ou les lieux de travail sont plus pollués que l'air extérieur, malgré tous les rejets polluants de l'industrie et des moyens de locomotions. Les sources de pollutions de l'air intérieur sont nombreuses, deux d'entre elles sont l'ameublement et les produits de finitions. Dans le contexte économique actuel de la filière bois, il est clair que la majorité des meubles meublants vendus sont conçus en dérivés bois et non-pas en bois massif. Panneaux de particules, panneaux de fibres sont majoritaires sur le marché du meuble ; et avec eux, des problèmes d'émissions de COV (Composés Organiques Volatils). Les panneaux sont en effet émetteurs de formaldéhyde, néfaste pour l'organisme à certaines concentrations. De plus, les finitions appliquées sur ces panneaux participent aux rejets de substances dangereuses ou toxiques. Les finitions liquides habituelles, en phase solvant ou hydrosolubles sont composées de polluants bien connus de l'air ambiant.

Depuis quelques années, un nouveau système de finition pour dérivés bois essaie de s'imposer sur le marché : les finitions poudres. Longtemps réservé à l'industrie du métal, le procédé est aujourd'hui applicable aux dérivés bois, et particulièrement au MDF, très souvent utilisé dans l'ameublement et l'agencement intérieur. Fort d'un faible impact environnemental du début à la fin du procédé, les poudres tendent à se développer.

L'étude consiste tout d'abord à quantifier l'impact sanitaire des poudres sur l'environnement intérieur par rapport aux autres systèmes de finitions traditionnels. De plus, encore peu connu, et donc peu étudié, ce procédé pourrait avoir un potentiel encore plus important. En effet, il serait possible que les finitions poudres agissent telle une barrière hermétique aux COV entre le MDF et l'air ambiant. Elles empêcheraient les aldéhydes spontanément émis par le MDF de s'échapper dans l'atmosphère, ce qui diminuerait la pollution de l'air intérieur. La deuxième partie de notre étude consistera à vérifier cette hypothèse.

Pour bien comprendre tous les enjeux du problème posé, l'étude qui suit débutera par un condensé de l'état actuel des connaissances en ce qui concerne la qualité de l'air intérieur, le MDF et les finitions. Le matériel utilisé et le mode opératoire seront ensuite exposés, puis les résultats obtenus seront présentés et analysés.

- PARTIE 1 - MDF, FINITIONS ET QUALITE DE L'AIR INTERIEUR

Cette partie a pour but de faire un état des lieux du problème. Nous verrons d'abord des généralités sur les composés organiques volatils et la qualité de l'air intérieur puisqu'ils seront l'axe d'articulation de toute l'étude. Puis nous verrons comment caractériser la qualité de l'air aujourd'hui. Nous étudierons enfin le MDF, les finitions pour le bois et les matériaux dérivés bois en général et plus spécifiquement les finitions poudres bois appliquées au MDF. La revue bibliographique des finitions sera articulée autour de leur impact environnemental.

1. GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV)

1.1. Définition

Le terme générique COV regroupe les hydrocarbures évaporés et les solvants. Il est admis que tout composé organique qui, lorsqu'il est libéré dans l'atmosphère, peut demeurer pendant un temps suffisamment long (caractère persistant) pour participer à des réactions chimiques (caractère réactif) est un composé organique volatil. [11]

La famille des COV comprend donc les hydrocarbures saturés, insaturés, linéaires, cycliques, aromatiques, substitués ou non, ainsi que les aldéhydes, les cétones et les acides. Ils sont classés selon deux familles : les hydrocarbures « pétroliers » (alcane, oléfines, hydrocarbures benzéniques et naphthéniques de la série cyclique et leurs dérivés halogénés) et les solvants oxygénés (alcools, cétones, esters, solvants chlorés). [11]

Les composés organiques volatils, qui ont une tension de vapeur dans les conditions normales de température et de pression supérieure à 0,01 kPa, se distinguent des composés organiques semis volatils, qui ont une tension de vapeur dans les conditions normales de température et de pression inférieure à 0,01 kPa. [11]

Au quotidien, les sources de COV dans l'air intérieur sont multiples. Ils sont émis par les matériaux de construction, de décoration, d'ameublement, les peintures, lasures, vernis, colles, produits d'entretien, d'hygiène, de préservation des bois, les combustions... [10]

Dans les finitions en phase solvant, des hydrocarbures aromatiques (toluène, xylène, benzène), des hydrocarbures aliphatiques, des alcools, des cétones et des esters sont généralement présents. Tandis que les finitions en phase aqueuse libèrent des alcools, des éthers de glycol et des fongicides. [10]

1.2. Unité d'évaluation des polluants

Afin de caractériser un matériau en termes d'émission de COV, il est possible d'évaluer les émissions de différentes manières, soit par le volume de polluant dans 1 m³ d'air, soit par sa masse dans 1 m³ d'air.

L'unité d'expression la plus couramment utilisée est la ppm (partie pour million). Une teneur d'une ppm signifie qu'un mètre cube d'air contient un centimètre cube du polluant étudié.

En raisonnement massique, la quantité de polluant dans l'air est souvent exprimée en mg/m³.

Enfin pour les matériaux surfaciques qui rejettent des COV dans l'atmosphère, l'émission de polluant est traditionnellement exprimée comme la quantité rejetée, par unité de surface de panneaux et par unité de temps ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$). [18]

Dans cette étude, les éprouvettes ont toujours la même dimension, et le taux de renouvellement d'air imposé à l'enceinte est constant. Ainsi, les résultats peuvent directement être comparés en mg/m^3 .

1.3. Risques liés aux COV

En basse atmosphère, les COV, en présence d'oxydes d'azote (NO_x), sont à l'origine de l'ozone, oxydant virulent, dangereux pour les voies respiratoires animales et la croissance de la végétation.

Les COV halogénés se décomposent lentement et atteignent parfois les hautes couches de l'atmosphère ; ils se dégradent alors sous l'effet des UV et libèrent du chlore qui consomme les molécules d'ozone, facilitant ainsi la destruction de la couche d'ozone. Pour l'homme, certains COV sont cancérigènes, notamment ceux de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). [11]

Les COV ont des impacts qui diffèrent à long terme et à court terme, en fonction de leur concentration dans l'air, et en fonction de la durée de l'exposition du sujet. [11]

Voici quelques exemples de valeurs-guides fournies par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) par rapport à la qualité de l'air intérieur : [21]

	Benzène	Formaldéhyde	Naphtalène	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
Valeur-guide de l'OMS	Aucun niveau sûr recommandé	0,1 mg/m^3 par tranches de 30 minutes	0,01 mg/m^3 en moyenne annuelle	Aucun niveau sûr recommandé
Impacts sur la santé	Cancérigène génotoxique	Irritations sensorielles	Lésions du système respiratoire	Carcinogènes

Tableau 1 : Valeurs-guides de l'OMS et risques associés aux polluants [21]

Le toluène est l'un des solvants les plus fréquents dans l'industrie, il est très volatil. C'est un toxique du système nerveux, une exposition chronique entraîne des troubles neurologiques (fatigue, faiblesses, pertes de mémoire, confusion mentale, maux de tête...). [21]

Le formaldéhyde, avec une pression de vapeur saturante de 440 kPa à 20 °C, peut être considéré comme un COV. En pratique, il est classé à part. C'est un gaz incolore, très volatil et à l'odeur âcre et piquante. Il se retrouve dans la plupart des bois agglomérés ainsi que dans les peintures, vernis, et lasures. Le formaldéhyde est un puissant irritant cutané, allergisant oculaire et respiratoire, il peut être responsable d'affections respiratoires chroniques. Suite à des expositions répétées, il est la source de maux de tête, nez congestionné, difficultés respiratoires et parfois des pertes de mémoires et des difficultés de concentration. Il est également classé comme cancérigène. Il s'agit de la cible principale des démarches de réduction des polluants. [10]

En France, l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques) préconise des valeurs seuil d'exposition à la plupart des substances utilisées en milieu industriel. Ces données peuvent servir pour estimer les émanations des finitions appliquées.

Deux valeurs sont proposées : la VLE (valeur limite d'exposition, c'est à dire la concentration de substances polluantes dans l'atmosphère au-delà de laquelle une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine ou dégradation de l'environnement, et à partir de laquelle des mesures d'urgence doivent être prises), la VME (valeur moyenne d'exposition, c'est à dire la concentration maximale admissible dans l'air du lieu de travail où le travailleur est amené à travailler une journée entière). Ces valeurs seront utilisées comme référence dans notre étude puisque les mesures seront effectuées juste après applications et séchage, ce qui correspond aux émissions qui auront lieu dans l'entreprise de finition en fin de production ou en stockage (et au moment où elles sont les plus importantes).

Le tableau ci-dessous récapitule les VLE et VME pour des molécules entrant classiquement dans la composition des finitions en phase solvant et aqueuse. [35]

Substance présentes dans les finitions	Risques	VLE (ppm)	VLE (mg/m ³)	VME (ppm)	VME (mg/m ³)
2-butoxyéthanol	Nocif	30	147,6	2	9,8
(2-méthoxyléthylethoxy)-propanol	-	-	-	50	308
4-hydroxy-4-méthylpentane-2-one	Irritant	-	-	50	240
Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle	Irritant	100	550	-	-
Acétate de n-butyle	-	200	940	150	710
Butanone	-	300	900	200	600
Diisocyanate d'hexaméthylène	Toxique	0,02	0,15	0,01	0,075
Ethylbenzène	Facilement inflammable, nocif	100	442	20	88,4
Méthacrylate de méthyle	Facilement inflammable, irritant	200	820	100	410
Propane-2-ol	Facilement inflammable, irritant	400	980	-	-
Toluène	Facilement inflammable, nocif	100	384	50	192
Xylène	Nocif	100	442	50	221

Tableau 2 : Valeurs seuil de l'INERIS pour les substances présentes dans les finitions liquides [35]

Le tableau ci-dessous présente les chiffres donnés par l'INERIS pour plusieurs molécules détectées lors des analyses que nous réaliserons.

Substance détectées	Risques	VLE (ppm)	VLE (mg/m ³)	VME (ppm)	VME (mg/m ³)
Acroléine	Dangereux pour l'environnement	0,1	0,25	-	-
Acétaldéhyde	-	-	-	100	180
Acétone	Facilement inflammable, irritant	1000	2420	500	1210
(E)-crotonaldéhyde	-	-	-	2	6
Formaldéhyde	Toxique	1	1,2	0,5	0,6

Tableau 3 : Valeurs seuil de l'INERIS pour les substances présentes dans notre étude [35]

1.4. Un problème actuel

La qualité de l'air constitue une véritable problématique sanitaire actuelle. L'OMS a montré que la pollution de l'air intérieur est au huitième rang des facteurs de risque les plus importants pour la santé [17]. En effet, la sédentarité et les modes de vie modernes conduisent à passer de plus en plus de temps à l'intérieur, la recherche de la performance énergétique des bâtiments conduit à une réduction du renouvellement de l'air intérieur, tandis que les matériaux de construction, d'agencement et d'ameublement rejettent de plus en plus de COV ou d'autres polluants. Une prise de conscience tardive du problème a mené à la création d'un outil d'évaluation et de gestion des risques liés à la pollution de l'air dans les bâtiments : l'OQAI (l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur) en 2001. Cet organisme français préconise des directives dans les plans nationaux sanitaires, visant à réduire les émissions des matériaux. [17]

2. LES METHODOLOGIES DE CARACTERISATION DU FORMALDEHYDE/COV ET NORMES ASSOCIEES

La norme ISO 16000-2 définit la « stratégie d'échantillonnage du formaldéhyde ». Le taux d'émission dépend pour un panneau d'agglomérés de l'humidité et de la température. Plus elles sont importantes, plus les dégagements seront élevés. Le taux de renouvellement de l'air influe aussi de manière conséquente sur la concentration d'équilibre de formaldéhyde présente dans la pièce analysée. La valeur de référence du formaldéhyde recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé pour la qualité de l'air intérieur/ambient est de 0,1 mg/m³, exprimée en tant que concentration moyenne mesurée sur une durée de 30 minutes. [26]

Concentrations dans l'air intérieur		Concentrations dans l'air extérieur	
Moyenne	Plage	Zone rurale	Zone urbaine
55 µg/m ³	< 30 µg/m ³ à 300 µg/m ³	1 µg/m ³ à 5 µg/m ³	3 µg/m ³ à 10 µg/m ³
Source : Krause C, Chutsch M, Henke M, Huber M, Kliem C, Leiske M, Mailahn W, Schultz C, Schwarz E, Seifert B, Ullrich D, Formalehyd. Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin, Wa-Bo-Lu-Hefte (1991), p.271f			
Concentrations dans l'air intérieur		Concentrations dans l'air extérieur	
Moyenne	Plage	Moyenne	Plage
25 µg/m ³	6 µg/m ³ à 130 µg/m ³	2 µg/m ³	1 µg/m ³ à 4 µg/m ³
Brown V, Crump D, Gavin M, Formaldehyde. In Berry R ET AL. Indoor air quality in homes. The Building Research Establishment Indoor Environment Study, BRE report BR 299, CRC Ltd, Watford, Herts, UK. 1996			

Tableau 4 : Concentrations courantes en formaldéhyde dans l'air intérieur [26]

Pour prélever les COV (pression de vapeur saturante supérieure à 10⁻² kPa), la norme ISO 16000-5 (« stratégie d'échantillonnage pour les composés organiques volatils ») propose d'utiliser en support d'échantillonnage (sorbant) du Tenax®, du carbone graphitisé ou du charbon actif. Pour des mesurages à courte durée, la période d'échantillonnage est généralement comprise entre une et plusieurs heures. Les COV sont concentrés dans le support d'échantillonnage par l'aspiration de l'air à travers le sorbant, à l'aide de pompes d'extraction (prélèvement actif). [27]

La norme ISO 16000-9 (« dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement – Méthode de la chambre d'essai d'émission ») recommande le calcul du débit d'émission spécifique, par unité de surface, des COV émis par des produits de construction. L'essai se déroule dans une chambre d'essai d'émission à température, humidité relative de l'air et débit d'air spécifique par unité de surface constants. Les produits destinés à l'Europe doivent être soumis à une température de 23°C et une humidité relative de l'air de 50 % pendant l'essai d'émission, avec des tolérances de ± 2 °C et ± 5 % HR. La concentration de fond de COV totaux doit être inférieure à 20 µg/m³. La vitesse de l'air doit être comprise entre 0,1 et 0,3 m/s à proximité de l'éprouvette. L'éprouvette doit être placée au centre de la chambre d'essai d'émission pour garantir une distribution uniforme du débit d'air sur toute la surface émissive de l'éprouvette d'essai. [28]

La norme ISO 16000-11 (« dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement – échantillonnage, conservation des échantillons et préparation d'échantillons pour essai ») préconise de protéger de toute contamination chimique ou de toute exposition physique (chaleur, lumière, humidité) les échantillons. Ceci peut se faire en les enveloppant dans une feuille d'aluminium et dans un sac de polyéthylène hermétique, pour la période de stockage avant essai. [30]

3. LE PANNEAU DE FIBRES DE MOYENNE DENSITE: MDF

Créé par accident en 1966, le MDF est produit industriellement depuis le début des années 1970. Le MDF est un type de panneaux de fibres issus d'un procédé sec. C'est un panneau de fibres de bois liées entre elles par un adhésif synthétique.

3.1. Propriétés et utilisations du MDF

3.1.1. Masse volumique

La masse volumique va dépendre des paramètres de fabrication du panneau (liant utilisé, conditions de pressage, essence utilisée...). Comme sur tous les panneaux de fibres, la masse volumique n'est pas homogène dans l'épaisseur du panneau. Elle est plus importante en surface, tandis qu'elle diminue dans l'épaisseur par rapport à la densité moyenne du panneau. Plus la densité de surface et la densité moyennes seront importantes, plus l'application d'une finition par voie électrostatique sera facilitée. [15]

3.1.2. MDF et humidité

Le panneau de MDF est composé à 90 % en moyenne de bois. Le bois est un matériau hygroscopique mais cette propriété est amoindrie dans le cas du MDF par la présence de colle. La teneur en humidité du panneau varie alors plus doucement que celle du bois massif dans les mêmes conditions.

Le panneau MDF va également subir des variations dimensionnelles réversibles en relation avec les variations hygrométriques de l'air. Les variations dimensionnelles sont faibles en longueur et largeur (0,3 %), mais restent importantes en épaisseur (6 %).

Le comportement hygroscopique du panneau MDF nécessite de stabiliser le panneau dans les conditions les plus proches possibles des conditions de l'environnement dans lequel il sera utilisé. Par contre, il sera important de réaliser tous les tests à une humidité stable et contrôlée puisque l'humidité augmente significativement le taux d'émission de formaldéhyde du panneau. [15]



Figure 1 : Aspect visuel du MDF – matériau homogène

3.1.3. Utilisation du MDF

Le MDF s'utilise essentiellement dans l'ameublement, l'agencement et la décoration. Ces domaines d'utilisations font donc appel à des qualités esthétiques. Le MDF est de plus facilement usinable sur chants et sur les faces, contrairement aux autres panneaux de dérivés bois, mais il n'a pas un bel aspect esthétique. C'est pourquoi l'utilisation de produits de finition est primordiale dans l'industrie du MDF. De plus, comme le montre la *figure 1*, le MDF a un aspect homogène particulièrement apprécié pour la facilité d'application des finitions. [16]

3.2. MDF et Composés Organiques Volatils

Le MDF est souvent montré du doigt comme l'un des responsables de la pollution de l'air intérieur. Le MDF rejette en effet du formaldéhyde : pour qu'il y ait polymérisation du mélange collant (colle urée-formaldéhyde), le formaldéhyde doit être présent en excès. Ainsi, après polymérisation, le panneau contient du formaldéhyde libre susceptible d'être émis dans l'air. [16]

3.2.1. Méthodes de mesure du formaldéhyde

Il existe différentes méthodes pour quantifier la quantité de formaldéhyde du panneau.

- L'essai en grande chambre (norme NF EN 717-1). Cet essai consiste à faire passer de l'air purifié de tout COV à température et humidité contrôlées dans une chambre d'essai contenant des panneaux dont la taille dépend du volume de la chambre. Cette concentration en formaldéhyde est alors mesurée à intervalles réguliers jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Cette concentration d'équilibre, mesurée en ppm, est employée pour définir les caractéristiques de dégagement de formaldéhyde du panneau testé. Notons que les valeurs obtenues lors de ces essais avec panneaux surfacés ou revêtus sont discutables car ils sont peu représentatifs de la réalité.
- L'essai à petite échelle. Ce type d'essai n'est pas normalisé, chaque équipe de contrôle qualité le gère comme il l'entend. L'essai consiste à mesurer la quantité de formaldéhyde émise par les surfaces et les chants d'éprouvettes placées dans des chambres de faibles volumes. Les tests peuvent :
 - o Mesurer la quantité totale de formaldéhyde dans un flux d'air contrôlé. On exprime alors le résultat comme une véritable valeur d'émission par unité de surface de l'éprouvette (mg/m²/h).
 - o Mesurer la concentration d'équilibre de formaldéhyde comme l'essai en grande chambre.
 - o Mesurer la quantité de formaldéhyde absorbée par de l'eau au dessus de laquelle est suspendue une éprouvette de MDF.
- La mesure de la teneur en formaldéhyde. Cette méthode est connue sous le nom de méthode du perforateur (norme EN 120). L'essai consiste à faire bouillir dans du toluène (environ 110 g) de panneau découpé en petits morceaux dans un dispositif spécial. Le toluène absorbe le formaldéhyde contenu dans les morceaux de panneau. Il est lavé dans de l'eau, puis la quantité de formaldéhyde contenue alors en solution dans l'eau est analysée par titrage chimique (méthode photométrique). Le résultat s'exprime alors en milligramme de formaldéhyde pour 100 g de panneau sec. Le projet de norme européenne se référence à cet essai, c'est pourquoi il est habituellement utilisé en contrôle qualité des entreprises. [16]

3.2.2. Taux admissibles

En France, il n'existe à ce jour aucune réglementation concernant le taux de formaldéhyde des panneaux de MDF.

La teneur en formaldéhyde des qualités standards de MDF peut varier selon la nature de la résine employée comme liant (urée-formol ou autre). Normalement, les panneaux MDF présentent un taux de formaldéhyde libre inférieur à 40 mg/100 g (mesuré par méthode du perforateur), ce qui correspond à la classe B du projet de norme européenne. Ces panneaux sont alors aptes à l'utilisation en ameublement si la ventilation de la pièce est suffisante. Aujourd'hui, la population étant de plus en plus sensibilisée aux problèmes sanitaires et les fabricants ne voulant pas être pénalisés, ils proposent des panneaux MDF à faible taux de formaldéhyde (classe A de la norme européenne). Ce taux ne doit alors pas excéder 9 mg/100 g de panneau.

Notons que les émissions de formaldéhydes sont fonction de la température et de l'humidité de l'air environnant (plus ils augmentent, plus les émissions augmentent). Mais les émissions sont aussi perturbées ou amplifiées par la présence d'une finition. [16]

3.3. MDF et finitions

3.3.1. Généralités

Le panneau MDF est d'aspect homogène autant d'un point de vue de sa constitution que de sa couleur. Ces deux points sont importants pour l'aspect de la finition. De sa structure découle un grand choix de finitions utilisables : peintures liquides, peinture poudre, placage, vernis, mélamine, finition avec feuillets en papier ou en matière synthétique, stratifié haute pression... En fonction de la finition choisie, les émissions de formaldéhyde ne sont pas les mêmes : laques et feuillets de papiers favorisent les émissions tandis que les feuillets de plastique ou de PVC les réduisent.

Aujourd'hui, un nouveau type de MDF est mis sur le marché, le MDF spécialement conçu pour les finitions poudrées. Ce MDF a des propriétés particulières pour répondre aux exigences de la finition poudre. [15]

3.3.2. MDF et finitions poudre

La finition poudre sur panneau MDF n'est optimisée que sur des panneaux MDF spéciaux, dotés :

- d'une haute densité en moyenne et en densité de surface.
- d'une conductivité électrique accrue.
- d'une bonne stabilité dimensionnelle en cas de variation de température et d'humidité.

Le profil de densité de ces panneaux est le suivant :

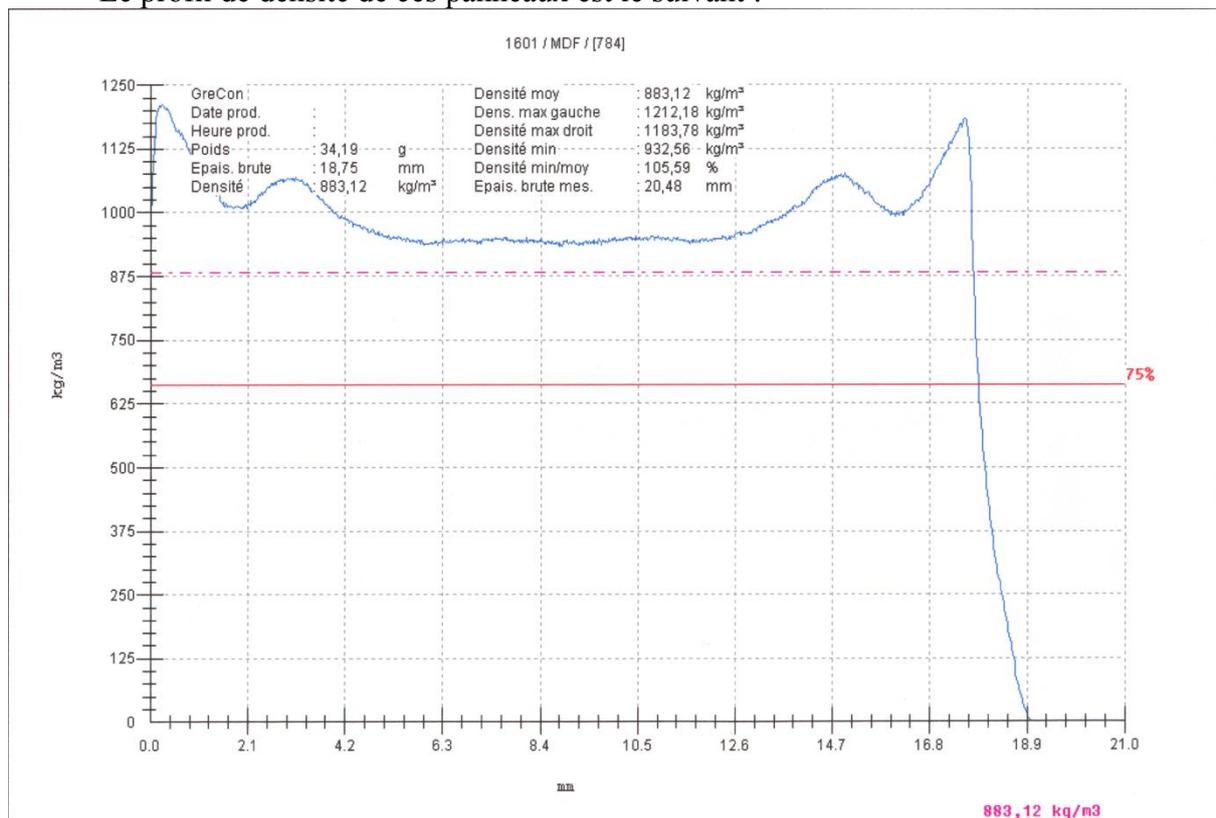


Figure 2 : Profil de densité d'un MDF spécial poudre (appareil Grecon DAX5000 Rayons X)

Bien entendu, ce panneau est plus cher, mais l'investissement peut être compensé par les propriétés des poudres. En effet, la finition poudre est particulièrement appréciée sur le

MDF pour les nombreux avantages qu'elle peut apporter. L'application des poudres est possible même sur des reliefs difficiles ; ainsi, les formes standard habituellement proposées peuvent devenir plus complexes, offrant au client un esprit design et donc apprécié, mais ne posant pas plus de difficulté pour les finitions aux fabricants.

De plus, les couleurs et les effets proposés par les poudres sont infinies ce qui est particulièrement intéressant pour l'industrie de l'agencement intérieur. Enfin, l'application en une seule couche de la finition et le séchage instantané restent des points forts de la finition poudre, d'un point de vue économique et industriel.

L'entreprise de panneau SPANOLUX a publié le tableau suivant pour récapituler les avantages et les inconvénients des différents types de finitions sur le MDF : [34]

MDF Finition Avec	Avantages	Inconvénients
Film PVC	Beau décor en bois	Forme 3D limitée Résistance réduite à plus long terme Beaucoup de déchets de PVC
Peinture liquide	Coût des matériaux réduits	COV, toxique, Odeur Coût salarial élevé Plusieurs cycles de séchage
Peinture en poudre	Pas de COV, écologique Coût de production réduit : 98% de l'excédent ne pulvérisation peut-être récupéré Bonne propriétés chimiques et physiques	Tous les types de MDF ne sont pas utilisables

Tableau 5 : Caractéristiques de chaque type de finition sur panneau MDF [34]

4. LES PRODUITS DE FINITION DE L'AMEUBLEMENT

4.1. Place des finitions dans l'industrie de l'ameublement

Le but d'une finition est de maintenir la couleur (naturelle ou apportée) et la propreté du produit, tout en améliorant l'esthétisme, en accentuant les contrastes ou en apportant de la brillance [2]. Les fonctions des finitions sont la décoration (transparence/opacité, brillant/mat/satiné, l'aspect lisse/structuré/brossé), la protection contre les intempéries (en application extérieure), le prolongement de la durée de vie, la protection durant la phase de chantier, ou des rôles plus spécifiques (résistance au feu, anti graffiti...). [4]

Dans l'ameublement, il existe une très grande variété de finitions, selon la nature du liant, le nombre de couches appliquées, la brillance, le processus d'application, le ponçage, etc... [2] Il convient de distinguer les peintures (filmogènes pigmentées qui masquent le support et se dégradent par écaillage), les vernis (filmogènes transparents qui se dégradent par écaillage), les lasures (microporeuses pigmentées, se dégradant par farinage), les huiles et les cires [4].

4.2. Composition des finitions

4.2.1. Les liants

Ce sont des matériaux filmogènes, rigides, réticulés, c'est ce qu'on appelle aussi la résine, généralement de nature organique, qui polymérisent lors du séchage. Ils forment un film lors du séchage. Il existe plusieurs types de liants, classés selon leur origine (animale, végétale et surtout synthétique). [9]

4.2.2. Les pigments et les colorants

Selon la norme ISO 4618-1, un pigment est une substance généralement sous forme de fines particules, pratiquement insoluble dans le milieu de suspension, utilisée en raison de certaines de ses propriétés optiques, protectrices ou décoratives. D'après la même norme, un colorant est une substance naturelle ou synthétique qui communique la couleur recherchée au produit de peinture dans laquelle elle est dissoute. Il est donc soluble, contrairement au pigment. Ces deux constituants apportent la couleur aux peintures opaques. [9]

4.2.3. Les charges et les adjuvants

La norme ISO 4618-1 définit une matière de charge comme des produits en grain ou en poudre, pratiquement insolubles dans le milieu en suspension et utilisés comme constituants des peintures, pour modifier certaines propriétés physiques. Les charges étaient cependant auparavant employées pour réduire le prix de fabrication des finitions, parfois au détriment de la qualité de celles-ci. Elles jouent dorénavant pour la plupart le rôle d'adjuvants, afin d'atteindre les propriétés souhaitées au feuillet final. [9]

4.2.4. Les solvants et les diluants

Le rôle principal des solvants est d'ajuster la viscosité du produit de finition (pour atteindre 0,05 à 1 mPa.s nécessaires à une bonne application). Leur nature et la quantité utilisée dépendent principalement de la composition du liant et de la technique d'application. La norme ISO 4618-1 décrit un solvant comme un liquide simple ou mixte, volatil dans les conditions normales, définies avant séchage, ayant la propriété de dissoudre totalement un liant donné. La toxicité, l'odeur, l'incidence sur l'environnement et le prix sont aussi pris en compte lors du choix du solvant. Le tableau suivant récapitule la teneur en solvant de chaque type de finitions : [9]

Produits	Teneur en solvant en %
Peintures poudres, peintures et crépis silicatés	0
Peintures émulsions pour l'intérieur	0 à 2
Peintures émulsions pour l'extérieur, RPE, impressions	3 à 5
Peintures pour électro-dispersion	1 à 4
Peintures émulsions (label Ange bleu)	7 à 9
Peintures en phase aqueuse (industrie)	3 à 18
Peintures à haut extrait sec (high-solids)	20 à 30
Peintures alkydes, styrénées, PE, EP, PU, peintures phénoliques/aminoplastes	40 à 50 (dans certains cas > 55)
Dilution pour peintures classiques	100
Dilution pour peintures en phase aqueuse	0 à 50

Tableau 6 : Teneur en solvant en fonction du type de finition

Un diluant, d'après la norme citée précédemment, est un liquide simple ou mixte, volatil, qui sans être un solvant, peut être utilisé avec un solvant sans entraîner d'effets indésirables. Le diluant et le solvant doivent cependant être tout à fait compatibles pour être utilisés ensemble.

Il convient d'être particulièrement vigilant lors de la manipulation de ces produits. Un certain nombre d'entre eux présentent en effet des risques cancérigènes, tératogènes, mutagènes ou peuvent provoquer des réactions allergiques suite à un contact avec la peau ou après l'inhalation de vapeurs de ces solvants ou diluants. Il est vivement recommandé de se renseigner sur les risques mentionnés dans les fiches de données de sécurité. Les solvants et diluants sont souvent les principales sources de COV dans les finitions liquides. [9]

4.2.5. Les additifs

Les additifs sont des substances ajoutées à la formulation afin d'apporter une propriété supplémentaire à la finition (plastifiant, matifiant, antibactérien, antirayure...). [7]

4.3. Les différentes techniques d'application des finitions

4.3.1. Application

Les conditions d'application d'une finition varient d'un produit à l'autre. Dans le cas des finitions liquides, il faut diluer la solution afin de respecter la viscosité prescrite par le fabricant et bien homogénéiser le mélange. La température et l'humidité de l'air, ainsi que le support recommandé, sont en général précisés dans la notice du produit. Pour la plupart des formulations, il vaut mieux appliquer plusieurs fines couches plutôt qu'une épaisse pour éviter le microbullage. [6]

4.3.2. Séchage

Selon le type de finition appliqué, le séchage ne se déroulera pas de la même manière. Certains nécessitent uniquement une évaporation des solvants (séchage physique), alors que d'autres réclament en plus une action du dioxygène de l'air, une polycondensation ou une polyaddition afin de réticuler (séchage chimique). L'évaporation se fait grâce à l'apport de la chaleur latente des solvants, au minimum. [2] [5]

Il est possible d'utiliser un séchage à l'air (sans source calorifique spéciale) ou à une zone de séchage, plus adaptée pour gérer les vapeurs de solvants toxiques, les risques d'incendie ou d'explosion. Mais ceci augmente considérablement le temps de séchage.

4.4. Les finitions poudres

Les peintures en poudre, apparues et développées depuis les années 1960, se présentent sous forme solide, contrairement aux finitions utilisées jusqu'alors. Les méthodes d'application et de formulation sont ainsi différentes de celles utilisées traditionnellement pour les finitions industrielles liquides. [12]

4.4.1. Particularités chimiques des poudres

Dans leur formulation, les poudres sont des mélanges de composés 100% solides : des résines (ou liants) associés à des amorceurs thermiques ou photochimiques, des pigments, des additifs et des charges. Le liant est le constituant de base des finitions poudres : c'est un ensemble de résines de synthèse. C'est lui qui confère les propriétés de base de la finition (brillance, tension, adhérence, dureté, souplesse...). Les liants sont principalement de quatre natures différentes : époxydes, époxy-polyesters, polyesters et polyuréthanes. Chaque type de liant est associé à un durcisseur spécifique. [12]

Contrairement aux finitions liquides vues précédemment, les solvants et les diluants n'entrent pas dans la composition des poudres. Cette caractéristique va diminuer leur impact environnemental.

De part leur structure solide, les poudres ont un procédé de fabrication bien différente des finitions classiques. [13]

4.4.2. Application et cuisson d'une finition poudrée

- L'application :

La poudre est fixée sur le support à peindre grâce à l'électricité statique. On charge les particules de poudre alors que le substrat reste neutre (par mise à la masse) ce qui permet une attraction des particules chargées sur celui-ci. Il existe deux procédés électrostatiques distincts, tous les deux par application grâce à un pistolet mélangeant air et poudre :

- Pulvérisation « corona ». Les particules de poudres sont chargées négativement grâce à une électrode placée dans la base du pistolet et s'accrochent par électricité statique sur le support
- pulvérisation par tribofaction (« tribo »). Les particules de poudres sont chargées électriquement grâce à un mouvement tourbillonnaire d'air à grande vitesse dans un tube de matière plastique. La friction générée entre les particules entre elles et le tube en téflon entraîne un chargement positif des particules de poudres.

Une fois appliquée sur le support, la poudre y adhère relativement bien. Il est important d'appliquer les poudres de manière homogène pour ne pas avoir de surépaisseur à la cuisson. Les poudres sont appliquées dans des cabines de finitions ; après applications, l'overspray (excédent de poudre qui ne s'est pas fixé au subjectile) peut être récupéré jusqu'à 95 %. Durant l'application, à part une faible ionisation de l'air environnant, aucun solvant, COV ou substances toxiques n'a été rejeté dans l'air. De plus, il n'y a pas besoin d'eau pour nettoyer la cabine de finition, de l'air comprimé suffit. Ces caractéristiques font des poudres des finitions intéressantes d'un point de vue environnemental. [13]

- La cuisson :

La cuisson de la poudre correspond à la fusion puis la polymérisation de la poudre. La fusion se fait par augmentation de la température à la surface du substrat : le substrat poudré passe dans un four, à rayonnement IR ou à convection d'air chaud, où la chaleur fait fondre la poudre sans dégradation du substrat. Plus la température de fusion est haute, plus la viscosité diminue et plus le film de finition est homogène. La polymérisation se fait ensuite par rayonnement infrarouge ou ultraviolet, pendant un temps très court. A la sortie des fours, la ventilation suffit pour amener la surface des supports à $T < T_g$ de la finition. De plus, dès la sortie de l'étape de cuisson, les pièces sont empilables sans risque de dommage de la finition. [13]

4.4.3. Potentiel et limites des finitions poudres

Le produit finition poudre appliqué aux dérivés bois s'intègre parfaitement dans le contexte de politique environnementale actuelle. En effet, les finitions poudres ont plusieurs avantages :

- Aucun COV n'est rejeté dans l'atmosphère.
- La combustion des poudres n'expulse pas de dioxine car il n'y a pas de composés chlorés.
- Non-pollution de l'eau.
- Recyclage des pertes, ce qui conduit à un rendement matière d'environ 95%.

-
- Réduction des risques toxicologiques grâce à l'absence de solvants irritants et inflammatoires.
 - Réduction des risques d'explosion et incendie par absence de solvants (il faut faire attention aux particules en suspension pour ne pas dépasser la limite inférieure d'explosivité).
 - Réduction de la quantité de matière appliquée (une seule couche pour une finition suffit car des épaisseurs importantes sont appliquées en une seule couche).
 - Economies d'énergies (30% d'économie pour une ligne poudre-UV par rapport à des finitions liquides).

Pour autant, les utilisations de la finition poudre sont limitées car l'application sur certaines essences de bois massif est difficilement réalisable aujourd'hui (matériau poreux, hétérogène). La mise en place d'une chaîne de finition poudre nécessite la revue générale du processus de l'entreprise, et donc un investissement important dans un nouveau matériel spécifique. De plus, l'application des poudres provoque une ionisation de l'air qui est supposée être néfaste pour l'organisme.

Certaines finitions augmentent ou réduisent l'impact environnemental des panneaux. Un point fort pour le développement des poudres pourraient être qu'en plus de ne pas émettre en tant que tels des COV, les poudres pourraient bloquer, telle une barrière, les émissions spontanées du MDF. [14]

C'est le sujet d'étude de ce projet.

- PARTIE 2 - APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE.

Avant toute chose rappelons le déroulement général des expériences. Le but des expériences réalisées est de comparer les émissions de COV et aldéhydes de différents systèmes MDF + finition. Pour cela, des échantillons sont conditionnés dans une enceinte spéciale durant une semaine, au cours de laquelle des prélèvements d'air sont effectués régulièrement. Ces prélèvements sont ensuite analysés grâce à deux types de chromatographie : la GC-MS et l'HPLC. Cette partie est consacrée à la mise en place des expériences, au déroulement des prélèvements et à l'appareillage utilisé.

1. PREPARATION DES ECHANTILLONS DE MDF

1.1. Etudes préalables

1.1.1. Taille des échantillons

La norme conseille de choisir la taille des échantillons de manière à ce que la surface utilisée soit représentative par rapport à une situation réelle. Le rapport suivant doit donc être vérifié : [25]

$$\frac{\text{Surface de l'échantillon}}{\text{Surface de la cellule}} = \frac{\text{Surface moyenne d'un meuble}}{\text{Surface moyenne d'une pièce à vivre}}$$

Il a été choisi de se baser sur la surface et non pas le volume car c'est bien à travers une surface qu'ont lieu les émanations de COV et de formaldéhyde depuis le MDF.

La cellule climatique où seront analysés les échantillons est d'une contenance de 50 L.

La surface S de l'enceinte considérée est :

$$S = 0,17m^2$$

En considérant qu'une pièce classique est de surface de $30 m^2$, et que la surface d'un meuble quelconque est de $2m^2$, il est possible de calculer la surface d'un échantillon représentatif sachant qu'il y a d'avantages de meubles dans une pièce.

$$\text{Surface}_{\text{échantillon}} = \frac{2 \times 0,17}{30} = 0,0114 m^2 \quad \text{Soit } L = 11,4 \text{ cm et } l = 10 \text{ cm}$$

Ainsi, il a été décidé d'utiliser des **échantillons de $10 \times 10 \text{ cm}^2$** , le rapport surfacique étant à peu près respecté. De plus, cette dimension facilite l'usinage des échantillons. Le MDF choisi est un MDF spécial finitions poudres de 18 mm d'épaisseur.

1.1.2. Choix des finitions

Le type de finition étudié est du vernis. Il faut donc choisir trois vernis pour pouvoir comparer la poudre avec les systèmes utilisés industriellement : un vernis en phase solvant, un vernis hydrosoluble et un vernis poudre.

- Le vernis poudre utilisé est fabriqué par *AKZO NOBEL. Interpou 340 UV* est un vernis à base de polyester insaturé. La fiche de données de sécurité met en garde sur les dangers potentiels lors de l'utilisation de cette finition. Elle est classée comme irritante et sensibilisante par contact avec la peau. Des précautions doivent être prises pour prévenir la formation de concentration de poussière au dessus des limites d'explosion,

d'inflammation ou d'exposition personnelle. Les protections de l'applicateur sont essentielles : mains, yeux, voies respiratoires et peau doivent être protégés.

- Pour les finitions liquides classiques, deux vernis de la marque *MILESI* ont été sélectionnés, dont de brèves fiches techniques sont présentées ci-dessous :
 - o Le vernis en phase solvant s'appelle « Bicouche PU satinée mat PJ », avec le code produit LUA433. Ce vernis est classé facilement inflammable, il peut déclencher des réactions allergiques, peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau et l'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertige. L'emploi de ce vernis a nécessité un « diluant polyuréthane lourd » (code produit LZC1051) pour 15 % et un « catalyseur PU NJ » (code produit LNB99) pour 10 %. Ces deux produits présentent les mêmes risques pour la santé que le vernis, avec en plus pour le diluant des risques irritants pour les yeux et la peau, des effets toxiques pour la reproduction et des effets néfastes pour l'enfant pendant la grossesse.
 - o Le vernis hydrosoluble porte le nom de « bicouche à l'eau 10G » et le code produit « HEC75 ». Il ne présente aucun risque particulier et n'est pas classé comme inflammable. Il a quant à lui été dilué avec de l'eau à hauteur de 5 %.

Les conseils sanitaires des poudres préviennent seulement d'un danger physique lors de l'application de la finition poudre, tandis que les deux finitions liquides présentent des dangers chimiques.

1.2. Préparations des éprouvettes

1.2.1. Finition poudre

Les échantillons de finition poudre ont été préparés à l'entreprise Ecofia®. La ligne de production de l'entreprise est schématisée en Annexe A. L'application au pistolet électrostatique Corona étant automatisée, il aurait été possible de la programmer; mais la taille des échantillons étant faible, il a été préféré d'appliquer les finitions au pistolet manuel. La perte de matière est ainsi limitée, ainsi que le temps de nettoyage de la cabine d'application.

Le problème rencontré avec l'application manuelle vient du fait qu'il n'y avait pas de moyen de contrôler l'épaisseur de finition durant l'application. Ainsi, le nombre de va et vient de pistolet réalisé sur l'échantillon est compté, afin de pouvoir établir un rapport d'épaisseur entre les échantillons ; pour que cela soit exact, il a été considéré qu'à chaque va et vient, la quantité de poudre projetée est constante pour un opérateur donné.

Par cette méthode, quatre séries de deux échantillons sont préparées sur la ligne de production de l'entreprise :

- Une série test pour mesurer l'épaisseur appliquée et apprécier la qualité des éprouvettes en sortie de cuisson (cette série nous a permis de vérifier que nous appliquions suffisamment de produit, que les bords étaient bien garnis, que l'application était homogène...).
- Une série de faible épaisseur (100 µm).
- Une série de moyenne épaisseur (120 µm).
- Une série de forte épaisseur (140 µm).

Plusieurs épaisseurs de finition ont été préparées dans le but de pouvoir faire varier ce paramètre, afin de déterminer si le paramètre épaisseur influe sur les rejets de la finition ou du MDF. Malheureusement, il n'a pas été possible dans le temps imparti de faire varier le paramètre épaisseur. Il a donc été décidé de travailler uniquement sur la série à épaisseur faible.

L'épaisseur de film sec de cette série est mesurée grâce à un micromètre à incision :

$$e_{\text{moyenne}} = 100 \mu\text{m}.$$

Afin de pouvoir comparer les résultats, il faudra obtenir une épaisseur d'environ 100 μm pour les autres finitions également.

1.2.2. Finitions solvants et hydrosoluble

Les deux finitions sont appliquées au pinceau sur les éprouvettes. Les couches sont multipliées jusqu'à atteindre une épaisseur de finition d'environ 100 μm (contrôle sur une éprouvette grâce au micromètre à incision). En effet, on applique beaucoup moins en une couche avec une finition liquide. L'application en une couche d'une forte épaisseur est propre à la finition poudre.

Afin de garnir facilement toutes les faces de l'éprouvette en une seule fois, les éprouvettes sont percées, et suspendues grâce à une vis. Une fois l'épaisseur finale atteinte les trous des éprouvettes sont bouchés à l'aide de silicone.



Figure 3 : Système pour appliquer les finitions

1.2.3. Conditionnement des éprouvettes

La comparaison des systèmes de finitions n'est valable seulement que si on considère que les échantillons ont été finis au même instant. Or, entre le débit des éprouvettes et l'application des différentes finitions, le délai n'est pas le même :

- Les échantillons ont été débités en octobre 2010.
- La finition poudre a été appliquée en novembre 2010.
- L'application des finitions en phase solvant et hydrosoluble ont été terminées en janvier 2011.

Les émanations étant plus importantes directement après application, les éprouvettes ont été emballées individuellement dans du papier aluminium et ont été placées dans des sachets plastiques hermétiques dès que les finitions furent sèches. Lorsque les échantillons de finition poudres furent prêts, des échantillons de MDF brut aux mêmes dimensions ont été également emballés. Par cette méthode, lorsqu'elle est placée dans l'enceinte climatique, l'éprouvette commencera seulement à rejeter des composés.

2. PRELEVEMENTS D'AIR

2.1. Adaptation de la norme ISO 16000 pour les essais

La norme prescrit une analyse sur 28 jours. La durée totale d'analyse est ramenée à une semaine afin de pouvoir réaliser un maximum de prélèvement. Néanmoins, il est à noter que la liberté prise vis-à-vis de la norme n'est pas particulièrement dérangeante pour la présente analyse puisque le maximum des émanations se fait durant les premiers jours, que ce soit après application de la finition ou après fabrication du panneau. Ainsi, les résultats seront censés être cohérents à la fois sur l'importance des émissions que et sur leurs amortissements.

Durant une semaine, la teneur en COV totaux dans l'enceinte et la teneur en CH₄ sont suivis en continu. En parallèle, trois prélèvements d'air sont effectués, d'une durée plus ou moins longue en fonction de l'échantillon mis en œuvre. Ces prélèvements sont réalisés à des temps définis :

- une heure après la mise en place des échantillons dans l'enceinte.
- 3 jours après la mise en place des échantillons.
- 7 jours après la mise en place des échantillons.

2.2. Equipement

La salle de prélèvement est une salle à humidité et température contrôlée.

La norme fixe les conditions atmosphériques à :

$$T = 23 \text{ °C } \pm 2 \text{ °C}$$

$$H_R = 50 \% \pm 5 \%$$

Ainsi durant chaque série de prélèvement, il faut s'assurer que ces conditions sont atteintes.

L'humidification de l'air se fait à l'aide d'une colonne d'eau dont la température est contrôlée. Le choix de la température de l'eau dans laquelle l'air passe avant d'être envoyé dans l'enceinte dépend de la température de cet air (23 °C) et de l'humidité à atteindre (50 %). On utilise alors le diagramme de Mollier pour estimer la température de l'eau à 12 °C.

Au point de condensation, l'air est à 100 % d'humidité (il passe dans l'eau). Au point appelé HR 50 %, l'air est prêt à être envoyé dans l'enceinte.

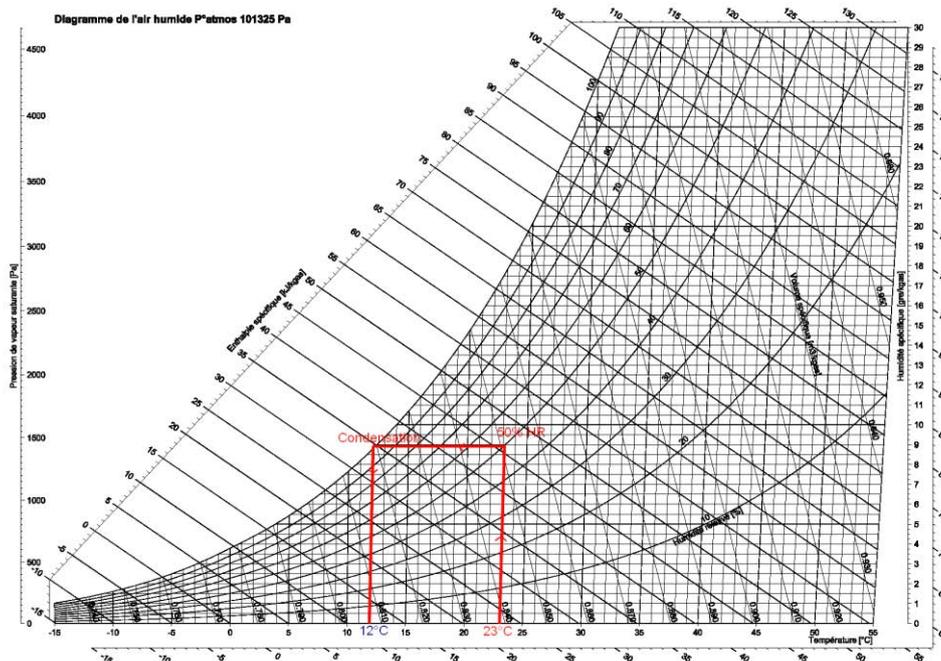


Figure 4 : Diagramme de Mollier

Les équipements de la salle sont les suivants :

- Un système de climatisation qui contrôle la température et l'humidité de la salle.
- Un système de pompe pour effectuer des prélèvements d'air de l'enceinte, programmable par ordinateur.
- Un système d'analyse continu de la teneur en COV totaux et en CH₄ (détecteur FID).
- Une enceinte hermétique à renouvellement d'air contrôlé par un débitmètre. Cette enceinte est aussi associée à un système de contrôle continu de l'humidité relative de l'air, de la température à l'intérieur de l'enceinte, et de la température de l'air en entrée de l'enceinte.



Figure 5 : Une partie des équipements de la salle d'analyse

L'arrivée d'air de l'enceinte dispose d'un système de filtration afin de dépolluer l'air qui y entre (filtre à particules avec charbon actif).

Le débit de l'arrivée d'air a été fixé à 2 L/min. Il a été calculé afin de mettre l'enceinte en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique pour que l'air extérieur ne s'introduise pas dans les interstices. En effet, l'analyseur COV en continu capte 80 L/h à la sortie de l'enceinte et le système de pompage pour les prélèvements demande un peu moins

de 30 L/h d'air. Ceci donne environ 110 L/h, soit 1,8 L/min, amenés à 2 L/min pour être certain d'avoir une surpression.

L'enceinte étant d'une contenance de 50 L et le débit d'entrée d'air de 0,12 m³/h, le taux de renouvellement d'air est de 2,4 par heure. Il est très important par rapport à une situation réelle mais la situation l'exige.

Le principe d'un prélèvement va maintenant être expliqué.

2.3. Déroulement d'un prélèvement

Ce qui est nommé prélèvement depuis le début de ce rapport est en réalité un double prélèvement : l'air de l'enceinte est pompé à travers deux cartouches différentes, l'une destinée à l'analyse des COV par chromatographie gaz couplée à une spectrométrie de masse (GC-MS), la deuxième destinée à l'analyse des aldéhydes par chromatographie liquide phase inverse (HPLC). Ces cartouches de prélèvement ne retiennent donc pas les mêmes composés, elles sont de nature différente :

- La cartouche pour les analyses en GC-MS est constituée de 70 % de Tenax et de 30 % de graphite. La rétention des COV se fait par adsorption physique (remplissage des pores). La désorption se fait avec la chaleur (thermodésorption ou TD).
- La cartouche pour les analyses HPLC est constituée de silice greffée de DNPH (dinitrophénylhydrazine), les aldéhydes entraînés par l'air de prélèvement se complexent avec le DNPH pour former des hydrazones. La capture des polluants se fait ici par réaction chimique.

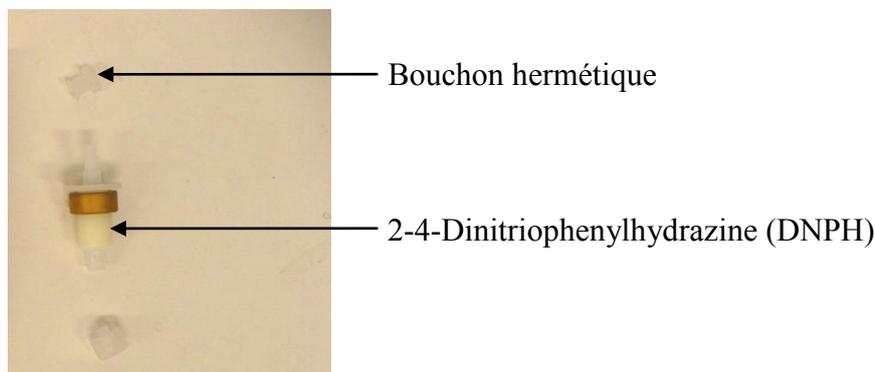


Figure 6 : Cartouches pour HPLC (marque Waters)

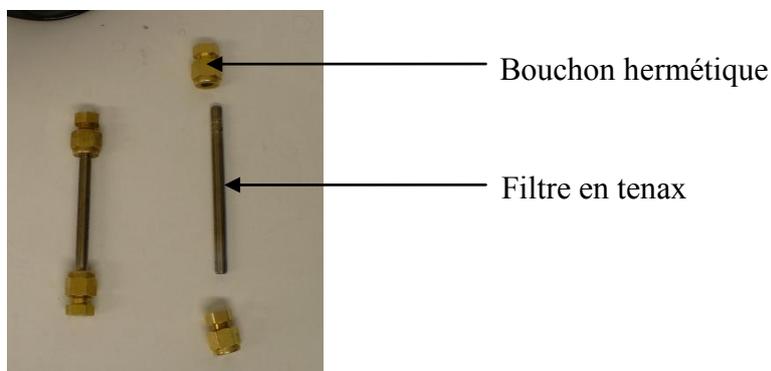


Figure 7 : Cartouches pour GC-MS (marque Supelio)

2.3.1. Mise en place du système de pompage

Le système de pompage n'est pas une installation permanente dans la salle COV ; il est installé avant chaque prélèvement. Pour cela, il faut le système de pompage proprement dit mais également un ordinateur muni du logiciel *syPACtera*®, qui permet la programmation du système.

Le système de pompage permet le prélèvement d'une grande quantité d'air de l'enceinte. Cet air est alors injecté dans les cartouches de prélèvement. Les conditions de prélèvements (débits, durées...) ne sont pas identiques ni pour les deux cartouches, ni entre les différents systèmes étudiés. En effet, il faut adapter le temps et le débit de prélèvement à la quantité de COV émis, pour ne pas saturer les cartouches de prélèvement.

En premier lieu, les tubes de sortie de l'enceinte sont branchés sur les voies A et B du système de pompage.

On fixe ensuite les cartouches sur les deux voies :

- La cartouche de prélèvement pour les COV (analyse GC-MS) sur la voie A.
- La cartouche de prélèvement des aldéhydes (analyse HPLC) sur la voie B.

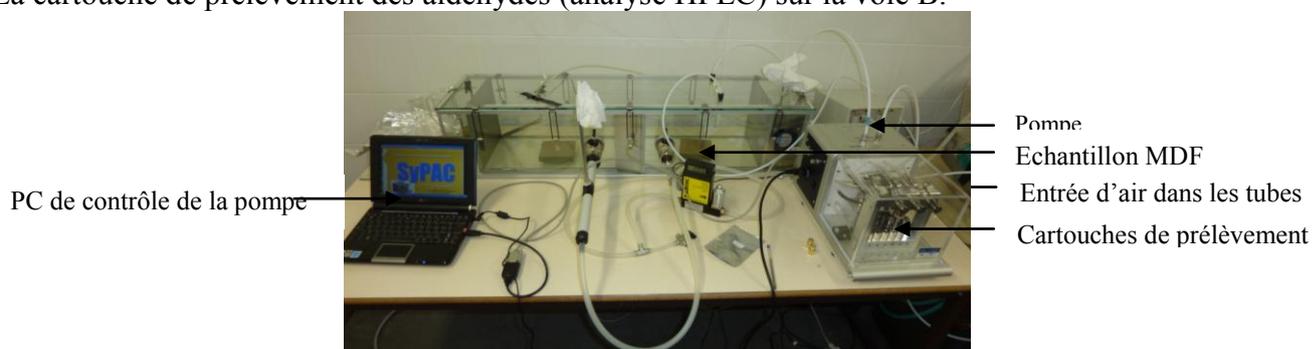


Figure 8 : Système de pompage

Il reste alors à programmer le prélèvement :

- En ce qui concerne le temps de prélèvement, il est variable en fonction du moment de prélèvement (au bout d'une heure, de 3 jours ou d'une semaine) et de l'échantillon conditionné dans l'enceinte. En effet, les temps sont adaptés pour ne pas saturer les cartouches de prélèvement, ce qui empêcherait de quantifier le prélèvement. Le tableau suivant récapitule les temps de prélèvements réalisés, sachant qu'ils nous permettront de calculer le volume d'air prélevé :

Temps de prélèvement	MDF Brut	Finition solvant	Finition hydrosoluble	Finition poudre
Prélèvement COV 1 heure	1 heure	2 heures	30 minutes	6 heures
Prélèvement aldéhydes 1 heure	1 heure	2 heures	1 heure	6 heures
Prélèvement COV 3 jours	4 heures	30 minutes	4 heures	6 heures
Prélèvement aldéhydes 3 jours	3 heures	2 heures	4 heures	6 heures
Prélèvement COV 7 jours	4 heures	30 minutes	4 heures	6 heures
Prélèvement aldéhydes 7 jours	3 heures	2 heures	4 heures	6 heures

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des durées de prélèvement

Le choix de ces durées a été effectué par l'expérience mais aussi grâce au suivi permanent du taux des COV totaux, il a été possible de se faire une idée en temps réel l'amplitude des émanations de l'échantillon. Ainsi, plus les rejets sont importants, plus le temps de prélèvement est réduit. Le temps de prélèvement surligné en jaune dans le tableau n'est pas cohérent avec les autres temps choisis ; c'est le premier qui a été fixé, et qui a été ensuite revu à la baisse.

- Les débits de prélèvement imposés à chacune des voies sont répertoriés dans le tableau suivant :

	Voie A (analyse COV)	Voie B (analyse aldéhydes)
Débit max (L/min)	0,247	2,47
Débit choisi (L/min)	0,051	0,51

Tableau 8 : Valeurs des débits de prélèvement en fonction de la voie

Les prélèvements ainsi programmés, le lancement se fait automatiquement à l'heure choisie. L'arrêt du prélèvement se fait automatiquement et il suffit de récupérer les données des mesures (temps de mesure et volume d'air exact prélevé) qui sont transférées depuis le système le pompage jusqu'à l'ordinateur et qui serviront dans le calcul dans l'analyse des résultats.

Les cartouches sont récupérées, référencées et stockées dans un congélateur jusqu'à leurs analyses. Afin de ne pas fausser les résultats, les cartouches sont toujours analysées dans les deux semaines qui suivent le prélèvement.

2.3.2. Suivi de la teneur en COV totaux

Le suivi de la teneur en COV totaux se fait grâce au dispositif légendé sur la *figure 9*.

Cet appareil est un analyseur continu de COV totaux par FID (détecteur à ionisation de flamme). Il s'agit plus précisément d'un analyseur hydrocarbures totaux non-méthaniques, ce

qui permet de déterminer, grâce à l'étalon Gaz Crystal ($2C_3H_8$, $2CH_4$) à la fois le taux de CH_4 et la teneur en COV totaux.

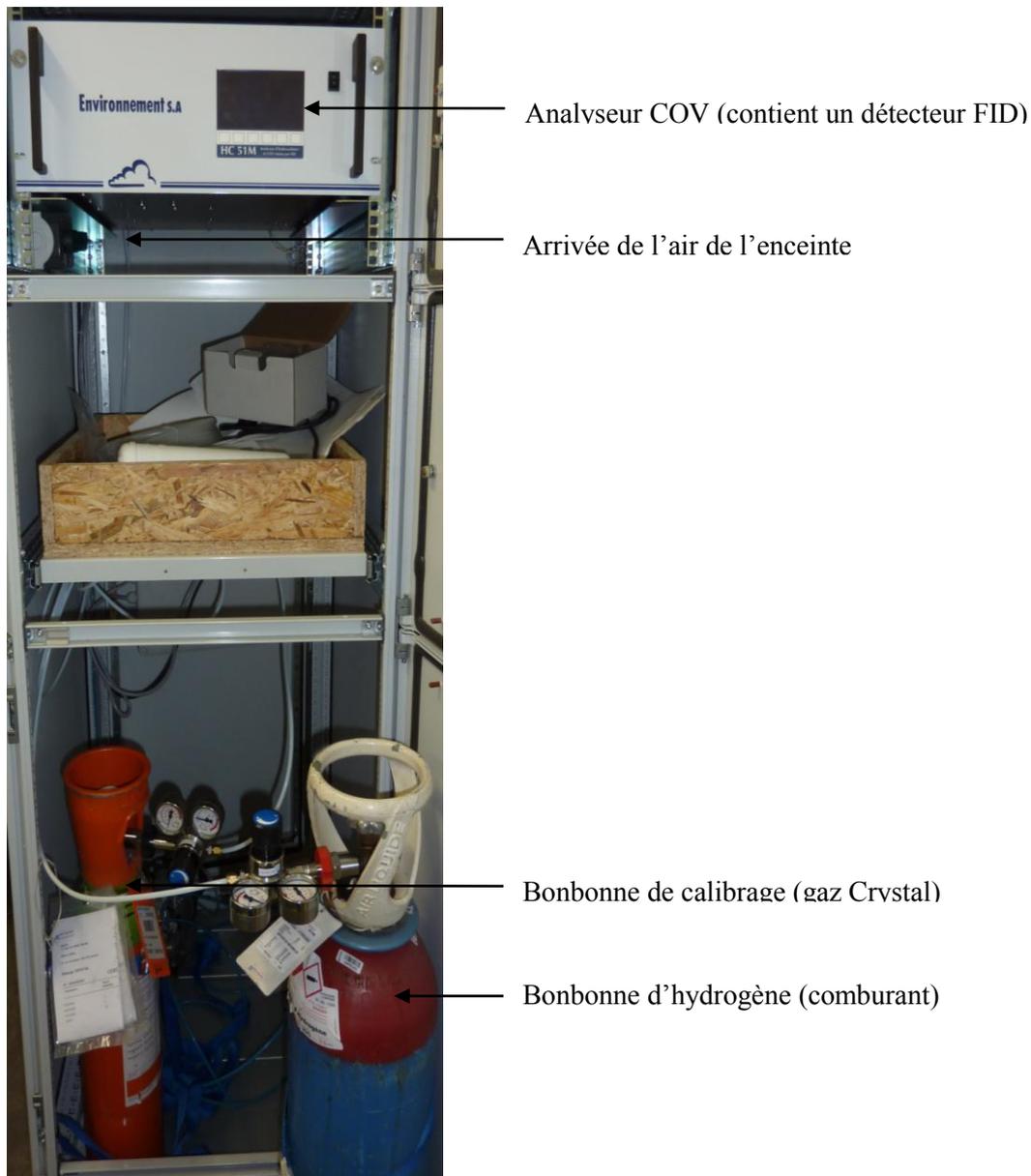


Figure 9 : Dispositif d'analyse de la teneur de l'air en COV totaux

3. METHODES D'ANALYSE DES PRELEVEMENTS D'AIR

3.1. Analyse des COV par chromatographie gaz couplée à une spectrométrie de masse (TD-GC-MS)

La thermodésorption-chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (TD-GC-MS) est une méthode d'analyse qui permet d'identifier et de quantifier, si possible, précisément de nombreuses substances. La TD-GC-MS combine :

- Le thermodésorbiteur qui permet de libérer dans le chromatographe les substances emprisonnées dans la cartouche d'analyse.

- La chromatographie en phase gazeuse (GC), qui permet la séparation des composés d'un mélange complexe et de natures différentes. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.
- La spectrométrie de masse (MS) qui permet de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur masse, mais également de caractériser leur structure chimique. Les molécules sont séparées en phase gazeuse par ionisation puis triées en fonction de leur rapport masse/charge.

3.1.1. Principes

a. Composants de la thermodésorption-chromatographie en phase gazeuse-spectromètre de masse (TD GC-MS)

Le chromatographe à phase gaz est composé d'un injecteur, d'une colonne de chromatographie en phase gaz et d'un détecteur.

L'injection peut se faire par injection liquide (vaporisé instantanément) ou par désorption thermique. Ici, le procédé utilisé est celui de désorption thermique (TD).

La colonne employée est constituée d'un capillaire de 250 μm de diamètre en silice avec paroi recouverte de phase liquide de 0,25 μm , elle mesure 60 m de long. La séparation des composés est réalisée à l'aide de la température de la colonne et de l'affinité de chacun avec la phase.

Le détecteur est en général de type « ionisateur de flamme », qui permet de connaître les composés analysés par leur temps de rétention, sans pour autant les doser. Nous utiliserons donc une spectrométrie de masse (MS) en aval de la GC. [19]

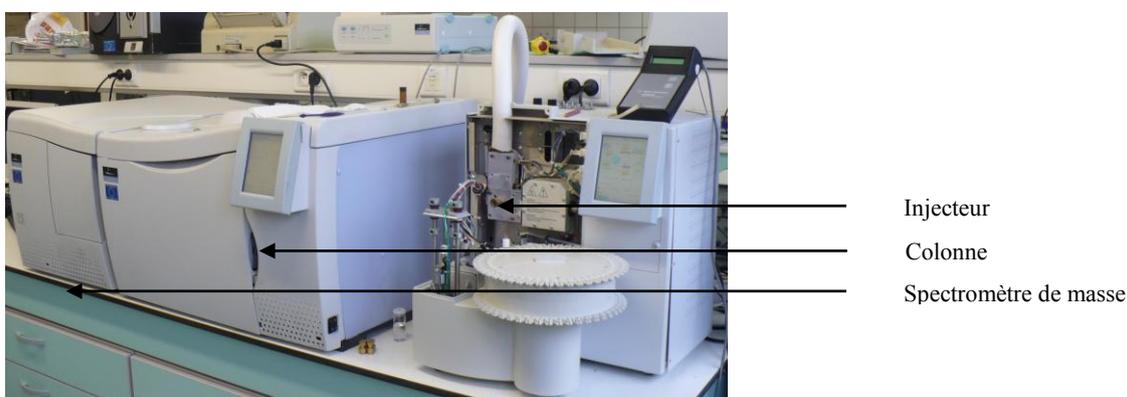


Figure 10 : Chromatographe à phase gaz

b. Préparation des tubes et reconditionnement des cartouches

Les tubes utilisés sont composés de grilles, de coton et d'adsorbants (simples ou mélangés).

Ils sont gardés au congélateur et fermés hors périodes d'utilisation par des bouchons serrés afin de ne pas avoir d'interférences avec les composés présents dans l'air des zones de stockage (voir figure 7).

Plusieurs adsorbants existent pour ces tubes : un mélange de 3 adsorbants qui capte les composés de 2 à 20 carbones ou le Tenax pour les composés de 5 à 20 carbones. Les tubes à base de Tenax seront ici utilisés. Chaque tube est référencé.

Les cartouches de prélèvement pour analyse GCMS ne sont pas à usage unique. Avant utilisation, il faut donc s'assurer que ces cartouches sont vides des prélèvements précédents. Pour cela, après chaque analyse d'une cartouche, elle est tout de suite reconditionnée. Ce

reconditionnement se fait grâce à l'injecteur de la GC. Le reconditionnement est directement programmé sur la GC et se fait automatiquement, au bout de deux heures les cartouches sont supposées vierges de toutes molécules.

3.1.2. *Thermodésorption et chromatographie en phase gazeuse*

a. Désorption thermique

Tout d'abord, le passeur d'échantillons charge le tube, la désorption se fait en deux temps :

- Une plaque chauffante (300-350 °C) se colle contre le tube. Les composés sont entraînés dans le piège froid (-30 °C).
- Le piège est porté à 350 °C en moins de 5 secondes et le flux de composés est envoyé vers la ligne de transfert du chromatographe.

Les paramètres ajustables sont les températures des plaques et pièges, les durées de rétention, la séparation (splitless pour envoyer 100% des composés, outlet split pour en envoyer 20 à 60% et split pour injecter 0,33 à 10%). La difficulté de cette étape est de trouver les réglages pour obtenir le meilleur échantillonnage possible (le maximum de composés sans atteindre la saturation).

Les échantillons d'air prélevés ne sont pas réutilisables après désorption, il faut donc multiplier les échantillons afin de fixer les méthodes de désorption.

b. Méthode GC et chromatogramme

Les paramètres à renseigner par informatique pour le passage dans la colonne du chromatographe sont la température du four, le profil de montée en température (dans notre cas, on se place à 30 °C puis 7,5 °C/min jusque 330 °C (15 min à 330 °C) et le débit d'hélium (le gaz vecteur).

Le chromatogramme est dessiné pendant l'essai.

3.1.3. *Spectromètre de masse*

a. Principe du MS

Dans le spectromètre de masse, un filament émet des électrons qui fragmentent les composés en ions, on parle « d'impact électronique ». Ces ions sont ensuite séparés par un filtre à ions et comptés en fonction du rapport masse/charge qui les caractérise.

On obtient alors des spectres de masse avec en ordonnée l'abondance relative et en abscisse m/Z. Chaque pic du chromatographe correspond à un spectre de masse spécifique à une molécule. Un exemple de spectre de masse est présenté ci-dessous. [20]

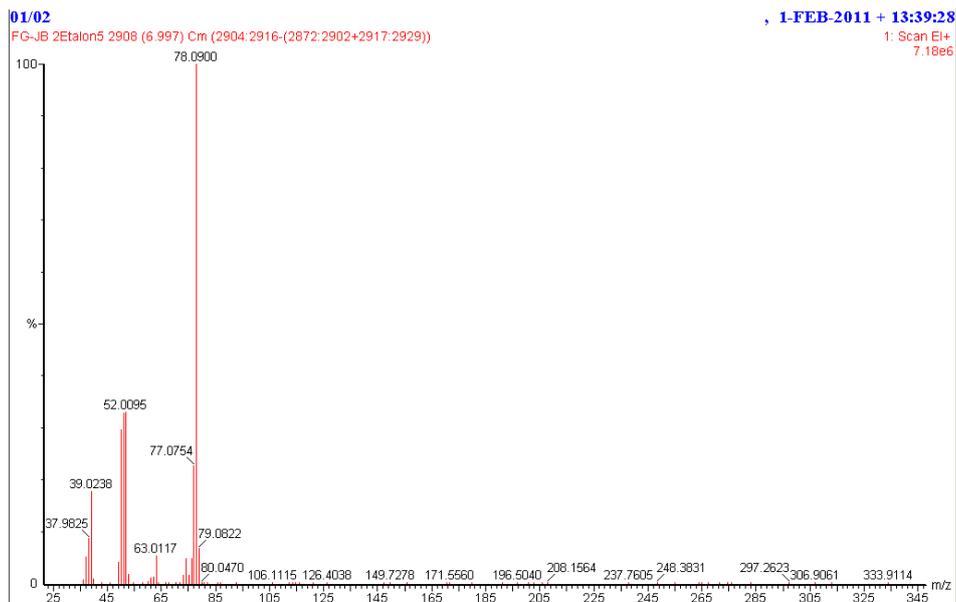


Figure 11 : Exemple de spectre de masse

Après obtention du spectre, l'identification se fait à l'aide d'une bibliothèque de spectres. Le logiciel donne une probabilité exprimée sur 1000, l'identification de la molécule sera jugée valable à partir de 850.

L'aire des pics sur le chromatogramme est calculée par intégration automatique, modifiable manuellement afin de garder la même méthode.

Pour trouver l'aire des pics, deux méthodes d'analyse sont possibles :

- Intégration de la courbe TIC (Courant Ionique Total). Chaque point est alors la somme de tous les ions. L'aspect de la courbe TIC est la suivante :

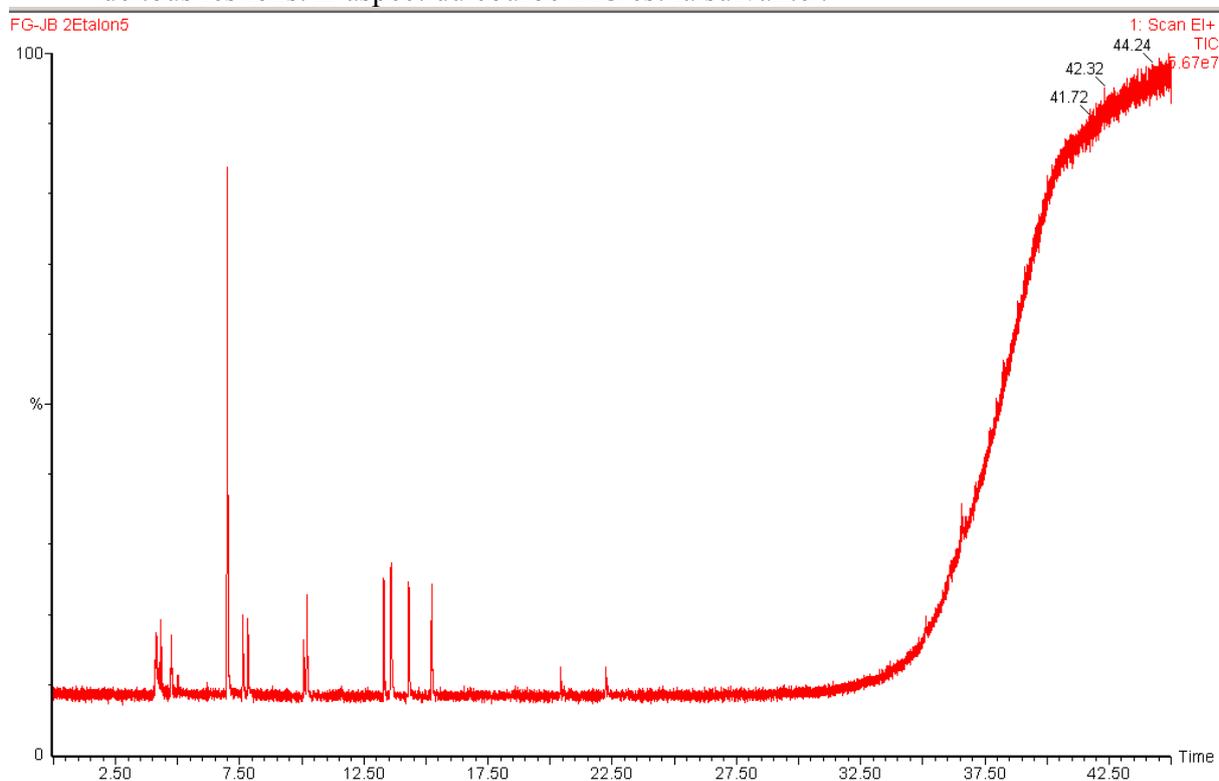


Figure 12 : Exemple de chromatogramme TIC

- Intégration des courbes SIR (Single In Recording). Le chromatogramme est ici focalisé uniquement sur un ion qui est le représentant majoritaire du composé étudié. Cette méthode permet de faire ressortir le composé sans le bruit de fond. L'intégration des courbes SIR permet des résultats plus précis, même si il peut y avoir des variations d'analyse entre les essais par la fragmentation MS (vieillessement du matériel, conditions d'analyse différentes...).

b. Etalonnage

Afin de quantifier les composés organiques volatils présents dans l'air extrait, il faut étalonner le chromatographe. En GC-MS l'étalonnage n'est pas direct. Il se fait en deux temps :

- Détermination d'un facteur de réponse de composés étalons par rapport à un étalon interne.
 - o L'étalon externe est une solution dans laquelle sont mélangés des composés qui sont susceptibles d'être identifiés lors des prélèvements (toluène, éthylbenzène, m-xylène, p-xylène, o-xylène, 1,2,3-triméthylbenzène, naphthalène, benzène), à une concentration connue.
 - o L'étalon interne est un mélange de composés connus, qui ne sont pas naturellement présents dans l'analyse, mais de nature proche (donc généralement des molécules deutérées), en concentration connue. Dans le cas de notre étude, on utilisera du toluène D8, du naphthalène D8 et du 1,2,4,5-tétraméthylbenzène.

Pour réaliser cette étape de l'étalonnage, des tubes propres sont dopés aux composés étalons externes et à l'étalon interne afin de trouver le facteur de réponse propre à chaque composé. Dans chaque tube, il est injecté :

- 1 μL d'étalon interne à une concentration de 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ pour chaque composé.
- Une quantité variable de la solution d'étalons interne (injection d'une quantité de 0,2 à 5 μL d'une solution concentrée à 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$).

Pour réaliser le dopage des tubes, de l'azote à haute température (250 °C) circule dans un capillaire en verre en amont du tube. Les solutions étalons sont injectées dans ce capillaire et sont instantanément vaporisées. Le flux d'azote les entraine alors jusqu'à la cartouche, où ils sont emprisonnés sous forme gazeuse dans le tube.

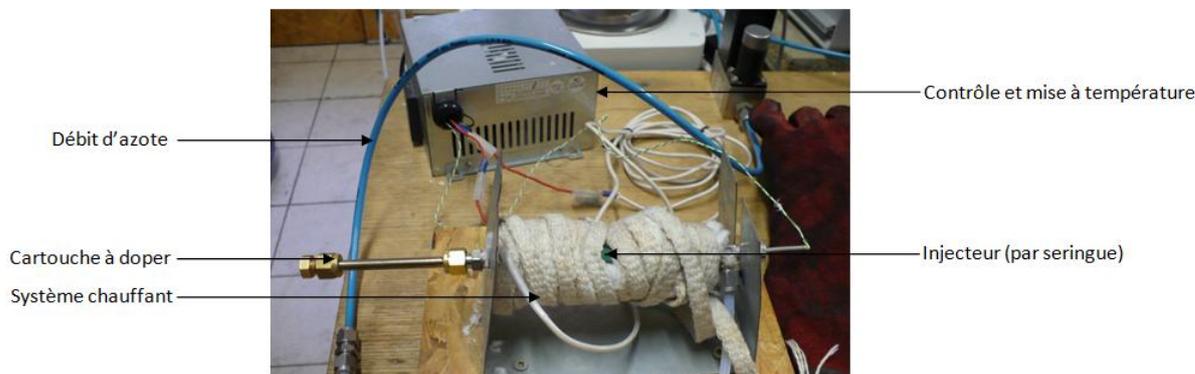


Figure 13 : Système de dopage des cartouches GC-MS

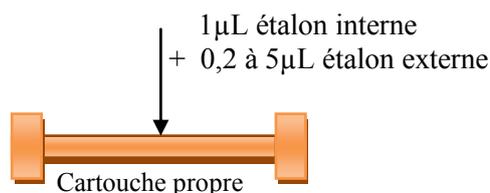


Figure 14 : Schématisation de l'étape de dopage

Les tubes ainsi dopés sont ensuite passés à la GC-MS.

Grâce à la MS, chaque pic peut être identifié à un des composés (des composés étalons et de l'étalon interne). Les aires de chaque pic sont calculées par intégration automatique, et sont relevées. Pour chaque tube on connaît donc :

- La quantité de chaque composé externe injecté
- La quantité de chacun des étalons internes

Pour un composé externe A, la relation suivante est vérifiée :

$$m_A = \frac{m_{\text{Toluène D8}} \times \text{Aire}_A}{\text{Aire}_{\text{Toluène D8}}} \times k_{A/\text{Toluène D8}}$$

Avec m_A : la masse du composé A (de l'étalon externe) injectée.
 $m_{\text{Toluène D8}}$: la masse de toluène D8 (de l'étalon interne) injectée.
 Aire_A : l'aire du pic correspondant au composé A sur le chromatogramme.
 $\text{Aire}_{\text{Toluène D8}}$: l'aire du pic correspondant au toluène D8 sur le chromatogramme.
 $k_{A/\text{Toluène D8}}$: le facteur de réponse du composé A par rapport au toluène D8.

Ainsi, pour trouver le facteur de réponse, on trace le graphique suivant :

- En abscisse, l'aire du composé à doser multipliée par la masse de toluène D8 présent dans l'étalon interne, divisée par l'aire donnée par le toluène D8 ;
- En ordonnée est la masse du composé dont le facteur de réponse est recherché.

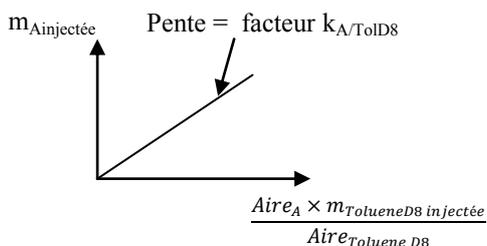


Figure 15 : Droite d'étalonnage d'un composé A

La pente de la droite ainsi obtenue est alors le facteur de réponse du composé A. Ce facteur k_A est calculé pour tous les composés étalons, et par rapport aux trois composants de l'étalon interne : $k_{A/\text{Toluène D8}}$, $k_{A/\text{NaphD8}}$, $k_{A/\text{Tétraméthylbenzène}}$. Les facteurs $k_{A/\text{Toluène D8}}$ et $k_{A/\text{Tétraméthylbenzène}}$ donnent les mêmes résultats lors des applications, tandis que nous obtenons des résultats différents avec le facteur $k_{A/\text{NaphD8}}$. Nous utiliserons donc les facteurs $k_{A/\text{Toluène D8}}$ pour l'ensemble des calculs. Un exemple de calcul de facteur de réponse, les courbes d'étalonnage ainsi obtenues et les facteurs de réponse liés sont présentés dans les Annexes B et C.

L'étalonnage pour le benzène n'a pas été possible, on ne déterminera donc pas de facteur $k_{\text{benzène}}$ et on ne pourra avoir accès à la concentration en benzène. Le problème du benzène est qu'il est très volatil et n'est pas bien retenu par le Tenax comparé aux autres composés.

c. Détermination des concentrations

Pour avoir accès aux concentrations des composés dans les prélèvements effectués, il faut doper les cartouches après prélèvement : dans chaque cartouche à analyser, il est injecté une quantité connue étalon interne (1 µL). Cette injection est réalisée par le même montage que celui des figures 13 et 14. Après l'analyse des cartouches, pour retrouver la masse de composé A issue du prélèvement, il suffit d'appliquer la formule suivante :

$$m_A = \frac{m_{TolD8 \text{ injectée dans l'échantillon}} * Aire_A}{Aire_{TolD8 \text{ sur la courbe}}} \times k_{A/TolD8}$$

Si des composés autres que les composés étalons apparaissent lors de l'analyse, ils pourront être identifiés grâce à la base de données de la MS, mais la quantité de ces composés ne pourra être calculée. Pour autant, on exprimera les concentrations de ces composés en équivalent toluène grâce au simple produit en croix :

$$\frac{m_{\text{toluene dans l'échantillon analysé}}}{Aire_{\text{Toluene sur le chromatopgrahé étudié}}} = \frac{m_{\text{composé}}}{Aire_{\text{composé}}}$$

On obtient alors la $m_{\text{composé}}$ en masse équivalent toluène. Si chimiquement, cette quantité ne veut rien dire, elle permettra de calculer des émissions comparables les unes aux autres.

Une fois la masse du composé A obtenue (masse directe ou masse équivalent toluène), les calculs suivant sont effectués :

$$- C_{\text{composé A dans l'air prélevé}} = \frac{m_{\text{composé}}}{V_{\text{d'air prélevé}}}$$

Avec $C_{\text{composé A dans l'air prélevé}}$ en mg/m^3 d'air prélevé. Le volume d'air prélevé dépend du temps de prélèvement et est relevé après chaque prélèvement. Ce volume est fourni par le logiciel de prélèvement.

$$- \text{Emission en composé A du panneau} = \frac{C_{\text{composé A dans l'air prélevé}} \times \text{Surface de l'échantillon}}{\text{Taux}_{\text{renouvellement d'air}}}$$

Avec :

$$\text{Emission en composé A du panneau en } \text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\text{Surface de l'échantillon} = 2 \times (2 \times l \times L + 4 \times L \times \text{épaisseur})$$

$$\text{Soit : Surface de l'échantillon} = 2 \times (2 \times 0.1 \times 0.1 + 4 \times 0.1 \times 0.018) = 0.0272 \text{m}^2$$

La surface de l'échantillon a été doublée puisque deux échantillons de 100 mm x 100 mm x 18 mm sont placés dans l'enceinte climatisée.

$$\text{Et Taux}_{\text{renouvellement d'air}} = \frac{\text{Débit d'air imposé dans l'enceinte}}{\text{Volume de la chambre}} = \frac{0.12 \text{ m}^3/\text{h}}{0.05 \text{m}^3} = 2.4 \text{h}^{-1}$$

3.2. Analyse des aldéhydes par analyse chromatographie liquide phase inverse (HPLC)

3.2.1. Principe de l'analyse HPLC

HPLC est l'acronyme pour « high performance liquid chromatography », ou en français « chromatographie en phase liquide à haute performance ». C'est une technique de séparation analytique de molécules constituant un mélange de composés en fonction de leur hydrophobicité. L'HPLC est couplé à un système de détection UV.

L'appareillage se compose des systèmes suivants:

- La pompe sert à stocker la phase mobile et l'injecter dans la colonne.
- L'injecteur est composé de tubes en acier inoxydable le plus souvent, qui permettent d'injecter le mélange à analyser dans le circuit de la chromatographie. Le mélange est entraîné par la phase mobile. Dans notre cas, nous avons un injecteur de type seringue pour injecter environ 20 μL de produit.
- La colonne : il existe de grandes variétés de colonnes, dont la nature et la structure influent sur le type de molécules favorisées à l'analyse.

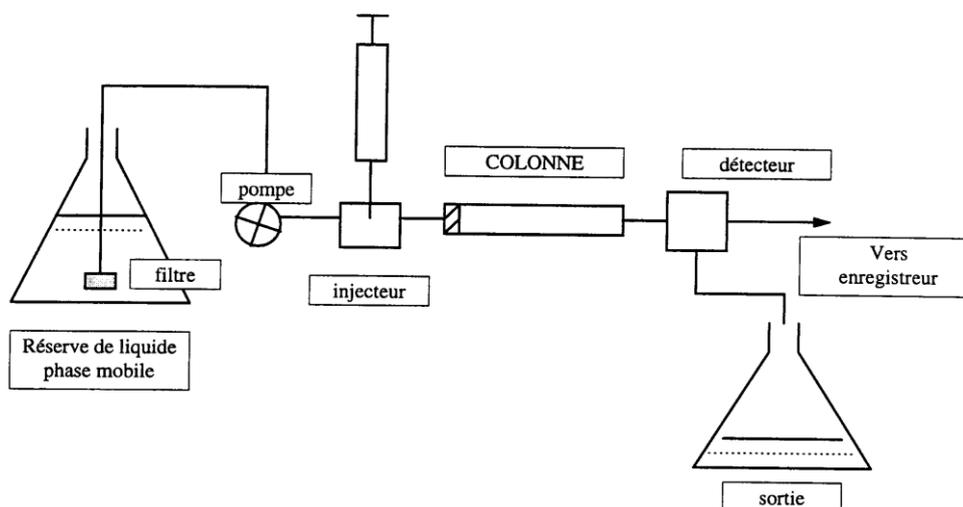


Figure 16 : Principe d'une analyse HPLC

Le principe d'une analyse HPLC est schématisé sur la *figure 16*. On injecte l'échantillon à analyser dans l'injecteur, il est alors envoyé par la phase mobile (un mélange d'acétonitrile/eau en proportion volumique 60/40) dans une colonne. Cette colonne contient la phase stationnaire, c'est-à-dire des grains de petites tailles (ce qui permet d'augmenter la surface d'échange), pour séparer les composants suivant leur affinité avec la phase stationnaire. On impose un débit élevé à la phase mobile, afin d'augmenter la pression du système et séparer plus rapidement les composés. Chaque composé possède un temps de rétention spécifique, défini par le temps mis par ce composé pour traverser la colonne. De plus, l'aire du pic du chromatographe est directement proportionnelle à la concentration du composé analysé. Un étalonnage direct suffit alors à convertir l'aire des courbes en concentrations. [19]

3.2.2. Déroulement d'une analyse

a. Elution des composés

Les cartouches de prélèvement ne peuvent être directement analysées car les composés sont séquestrés dans la cartouche (complexes formés avec le DNPH). Le contenu des cartouches doit d'abord être élué (c'est-à-dire mis en solution grâce à un solvant). Le solvant est ici de l'acétonitrile.

Pour cela, nous réalisons le montage suivant :

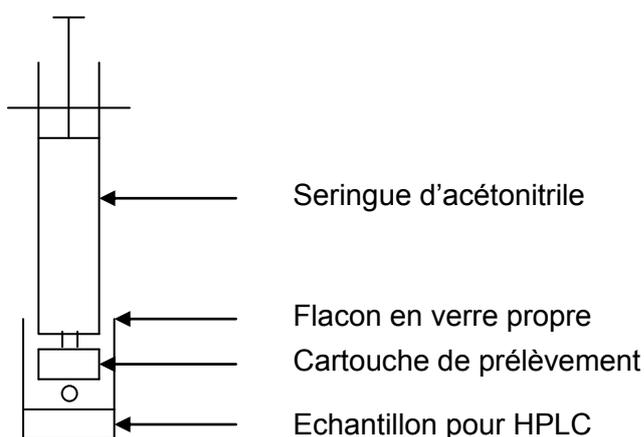


Figure 17 : Montage de l'élué du contenu des cartouches d'analyse HPLC

L'élué s'effectue dans un flacon préalablement pesé. La seringue est remplie de 3 mL d'acétonitrile à 3 M, le filtre est placé sur la seringue. Le contenu de la seringue est injecté à travers le filtre jusque dans le flacon, lentement (en 2 à 3 min). Puis le flacon est rapidement refermé afin de limiter l'évaporation, et il est pesé à nouveau. Le volume d'ACN injecté est alors vérifié grâce aux masses, par la formule suivante :

$$V_{ACN} = \frac{m_{finale} - m_{initiale}}{\rho_{ACN}}$$

avec m_{finale} la masse du flacon après élué
 $m_{initiale}$ la masse du flacon avant élué
 ρ_{ACN} la masse volumique de l'acétonitrile

Ce volume est utile pour déterminer la concentration exacte des polluants dans l'air dans la suite des calculs.

b. Etalonnage

L'étalonnage de l'HPLC se fait par l'analyse d'une gamme étalon.

Cinq solutions contenant les aldéhydes à doser (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, acétone...) sont diluées à différentes concentrations, de 1,5 à 10 µg/mL.

Les temps de rétention des molécules étalonnées sont connus. L'information intéressante sur le chromatogramme est l'aire du pic obtenu pour une molécule donnée.

Pour chaque molécule, on recherche le facteur de réponse qui permettra de connaître les concentrations de ces molécules présentes dans les solutions éluées provenant des cartouches de prélèvement.

Pour déterminer le facteur de réponse d'une molécule A, on place sur un graphique les aires obtenues au temps de rétention de A pour chacune des solutions de la gamme étalon.

$$Aire_A = Concentration_A \times k_A$$

Une fois ce facteur k calculé, on peut retrouver la concentration de ce composé A dans les solutions éluées grâce à cette même formule.

Les courbes d'étalonnage sont placées en Annexe D.

c. Injection de la solution dans l'HPLC

Avant d'injecter la solution dans la boucle HPLC, il faut s'assurer que l'HPLC ait fonctionné au minimum deux heures, avec la phase mobile uniquement à faible débit (0,5 mL/min). En effet, cela assure que les conditions de pression soient respectées et que la boucle soit propre.

Avant de lancer une analyse, le débit est élevé à 1 mL/min, la longueur d'onde du spectromètre est fixée à 360 nm et la différence de potentiel est remise à 0 V.

Le logiciel « Azur » est démarré sur l'ordinateur relié au spectromètre de l'HPLC et le temps d'analyse est programmé, l'acquisition est lancée. La solution à étudier est donc prête à être injectée :

- Le tuyau de sortie est placé dans le pot poubelle ; le tuyau d'entrée reste dans le pot de solvant.
- L'interrupteur est placé en position « Chargement »
- L'injecteur est lavé plusieurs fois grâce à des injections successives de solvant. Cette étape permet également de vérifier qu'il y a débord du solvant et que l'injecteur ne soit pas bouché.
- La solution à analyser est injectée à hauteur de 20 µL.
- La manette est alors mise en position « Injection », laissée ainsi environ 30 secondes, puis remise en position « Chargement ».
- L'injecteur est à nouveau lavé plusieurs fois par des injections successives de solvant.



Figure 18 : Photo du montage HPLC

Légende :

1. Contrôle et réglage du débit
2. Molette d'injection
3. Réserve de solvant
4. Pot Poubelle
5. DDP
6. Autozéro

d. Analyse du chromatogramme

La courbe de différence de potentiel du spectromètre UV en fonction du temps est automatiquement tracée grâce au logiciel d'acquisition. Les temps de rétention étant spécifiques pour une molécule donnée, il suffit de comparer les temps de rétentions de pics obtenus à ceux de la solution étalon pour déterminer les composés en présence. Il faut ensuite déterminer l'aire du pic pour chaque composé et de le convertir en concentration grâce à la formule suivante pour un composé donné :

$$C_{\text{éluee}} = \text{Aire} \times k$$

La masse de ce composé non élué (précédemment emprisonné dans la cartouche) se retrouve alors avec la formule :

$$m_{\text{non-éluee}} = C_{\text{éluee}} \times V_{\text{ACN}}$$

où V_{ACN} est le volume calculé en 3.2.2. a.

La concentration de ce composé dans l'enceinte se calcule grâce à la masse non-éluee et au volume d'air brassé par la pompe lors du prélèvement :

$$C_{\text{enceinte}} = \frac{m_{\text{non-éluee}}}{V_{\text{air}}}$$

Il est convient de prendre garde aux unités utilisées tout au long de ce calcul, le facteur de réponse donnant une concentration dans la même unité que celle utilisée lors de l'étalonnage.

- PARTIE 3 - RESULTATS ET INTERPRETATIONS

1. POLLUTION DE LA CHAMBRE D'ESSAI ET DES CARTOUCHES

Avant toute chose, il est important de regarder si la chambre d'essai où sont effectués les prélèvements est polluée ou si les cartouches de prélèvement GC-MS le sont. Les cartouches de prélèvement HPLC ne peuvent être polluées car elles sont à usage unique.

Pour cela, deux cartouches de GC-MS reconditionnée, donc supposées vierges de tous polluants, a été analysée ; un prélèvement à blanc d'une durée de 4h a également été analysé en GC-MS et HPLC.

1.1. Pollution des cartouches de prélèvements GC-MS

Les résultats pour les deux cartouches sont semblables, elles présentent toutes les deux une pollution très importante en acétonitrile et en benzène. Dans chacune des cartouches, de nombreux autres composés sont présents sous forme de traces, c'est-à-dire que leur proportion dans la cartouche est très faible, mais visible. Ces traces perturberont les analyses des prélèvements.

Le chromatographe de l'une des deux cartouches est représenté ci-dessous :

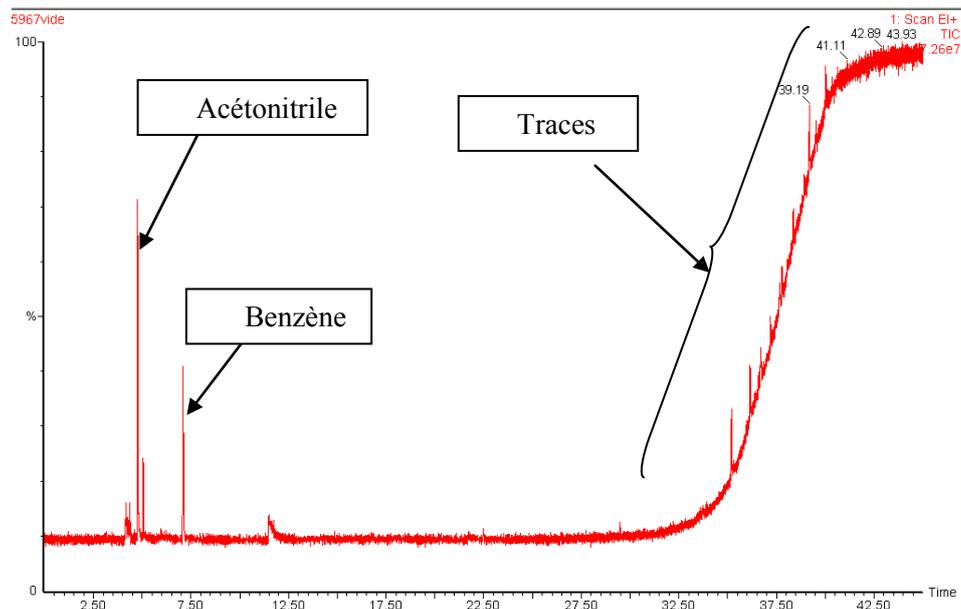


Figure 19 : Chromatographe d'une analyse de cartouche vide.

1.2. Pollution de la chambre d'essai

1.2.1. Suivi en COV totaux

La courbe d'analyse à blanc se trouve en Annexe E. Ce graphique montre l'évolution des COV totaux lors d'un prélèvement à blanc durant une quinzaine d'heures. L'analyse commence une heure seulement après le conditionnement de panneaux qui émettaient des

COV ; ainsi, au début de l'expérience l'air est pollué par des COV provenant de l'expérience précédente.

Les pollutions diminuent avec le temps grâce au renouvellement d'air imposé à la chambre d'essai, mais se stabilisent autour de 2,5 ppm, composés pour 2 ppm de CH₄. Le CH₄ n'entrera pas en interférence avec nos analyses puisqu'il ne doit à aucun moment être émis par l'un des substrats étudiés. On peut ainsi en conclure que la chambre d'essai est :

- sensible aux expériences ; il faut un certain temps pour que les pollutions des expériences précédentes n'apparaissent plus dans l'air. Les composés peuvent en effet être absorbés sur les parois de l'enceinte quand la température et l'humidité diminuent, et être désorbés quand elles augmentent à nouveau.
- naturellement polluée par des COV à hauteur de 2,5 ppm, dont 0.5 ppm susceptibles d'interférer avec nos analyses.

Il est maintenant intéressant de voir si ces pollutions sont de même nature que celles qui risquent d'émaner du MDF brut et du MDF avec les différentes finitions.

1.2.2. Pollution en aldéhydes

L'analyse de l'échantillon du prélèvement blanc par HPLC révèle la présence en très faible quantité de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acroléine-acétone. Le terme « acroléine-acétone » sera utilisé pour désigner l'acroléine, l'acétone ou les deux molécules, le matériel HPLC utilisé ne sachant pas distinguer ces composés. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Blanc			
Composé	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Acroléine-acétone
Concentration en µg/m ³	4,57	2,60	17,48

Tableau 9 : Concentration de différents aldéhydes dans l'air lors du prélèvement à blanc.

Si les concentrations en formaldéhyde et en acétaldéhyde sont faibles, la concentration en acroléine-acétone n'est pas négligeable.

Pour autant, ces valeurs ne sont pas absolues, les concentrations en pollutions varient sûrement en fonction des expériences précédentes.

1.2.3. Pollution en COV

L'analyse du prélèvement à blanc par GC-MS révèle également la présence de COV. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Pollutions de l'air - Blanc	Interprétations - Remarques	
Composés	Proportion (mg/m3)	Concentrations réelles
Toluène	1,033	A prendre en compte
Ethylbenzène	0,002	Négligeable
p-xylène	0,043	Négligeable
o-xylène	0,002	Négligeable
Composés	Proportion équivalent toluène (mg/m3)	Concentrations équivalentes (mg/m3)
Acétonitrile	25,059	Pollution permanente
Methylene Chloride	6,998	Pollution permanente
Toluène	1,033	Vérification calculs
2methypropylesther acide acétique	4,338	A prendre en compte
Acetic acid, butyl ester	0,206	Négligeable
alpha Pinène	0,275	Pollution groupe précédent
Carène	0,151	Pollution groupe précédent
Undecane	0,169	Négligeable
Nonanal	0,213	Négligeable
Dodécane	0,190	Négligeable
Dibutylesterdecanedioic acide	2,076	A prendre en compte
1,2,3-trimethylbenzene	0,078	Négligeable
1,2,4,5-tetramethylbenzene	0,009	Négligeable
Naphtalène	0,019	Négligeable
Benzène	0,152	Négligeable
Heptane	0,002	Négligeable

Tableau 10 : Quantification des pollutions de l'air dans l'enceinte de prélèvement

Légende :

- Pollution permanente : pollution qui revient en permanence, à de fortes concentrations stables dans tous les prélèvements

- Vérification calculs : Afin de vérifier la bonne expression pour calculer une proportion en équivalent toluène, les deux concentrations en toluène doivent être égales.

- Négligeable : pollution dont la concentration est si faible qu'elle peut-être ignorée

- Pollution groupe précédent : l'enceinte était partagée en alternance avec un groupe qui étudiait les émissions de panneaux à base de colle phénoliques. Certains composés retrouvés dans le prélèvement à blanc proviennent de leurs expériences précédentes.

Il semble logique que l'acide dibutylesterdecanedioique et l'acide 2-méthylpropylester acétique proviennent également d'une pollution générée par l'expérience précédente, car les recherches effectuées sur la pollution de l'air ne montre pas que ce soit des composés courants de la pollution de l'air intérieur (susceptibles d'être émis par du mobilier).

Finalement, la seule pollution en COV à prendre en compte est celle au toluène. Là encore, la concentration trouvée dans ce cas n'est pas négligeable, mais les concentrations des pollutions dans l'air varient au cours du temps. Les concentrations en toluène trouvées lors des premiers essais seront donc à interpréter avec précaution.

Avant de tester l'impact environnemental de différents systèmes de finition, il est important de savoir quelles sont les émissions spontanées du MDF brut.

2. EMISSIONS DU MDF BRUT

Le MDF brut est conditionné dans la chambre d'essai durant une semaine ; trois prélèvements sont effectués : au bout d'une heure, puis au bout de trois et sept jours d'essai. Durant toute la semaine la teneur en COV totaux est calculée. L'étude bibliographique montrait que du formaldéhyde et d'autres aldéhydes (provenant de réarrangement chimique ou de réactions) sont essentiellement attendus comme émission. L'analyse GC-MS devrait donc normalement donner des résultats aussi faibles que ceux du prélèvement à blanc concernant les COV.

2.1. Suivi en COV totaux

La courbe d'analyse des COV totaux se trouve en Annexe F. Le graphique nous montre que le MDF Brut n'émet plus beaucoup de polluants. En effet, sur une étude d'une semaine il y a une émission moyenne de 2,5 ppm en COV totaux, composés pour 2 ppm de CH₄. Les émissions du panneau apparaissent donc comme extrêmement faibles. L'analyse à blanc montrait que l'air était naturellement pollué par des COV, à hauteur de 2,5 ppm également, ce qui signifie que le MDF ne dégage quasiment 0 ppm de COV.

Remarque : il est important de rappeler que 80 % des émissions de formaldéhyde par le MDF se font lors du premier mois. Le MDF utilisé doit être encore plus vieux pour dégager si peu de COV.

Ainsi, bien que le MDF rejette des COV, cela représente une très faible quantité de telle sorte à ne pas apparaître en quantification ppm. C'est l'analyse HPLC et GC-MS qui pourront montrer cette possibilité.

2.2. Quantifications des émissions du MDF brut en aldéhydes

2.2.1. Emissions en différents aldéhydes

La concentration d'aldéhydes rejetés dans l'air ainsi que les émissions du panneau brut sont présentées dans le tableau présenté en Annexe G.

Il est clair que le MDF émet du formaldéhyde et de l'acroléine et/ou acétone en concentration importante. Le graphique suivant permet la comparaison des émissions avec le prélèvement à blanc ainsi que le suivi des émissions au cours du temps :

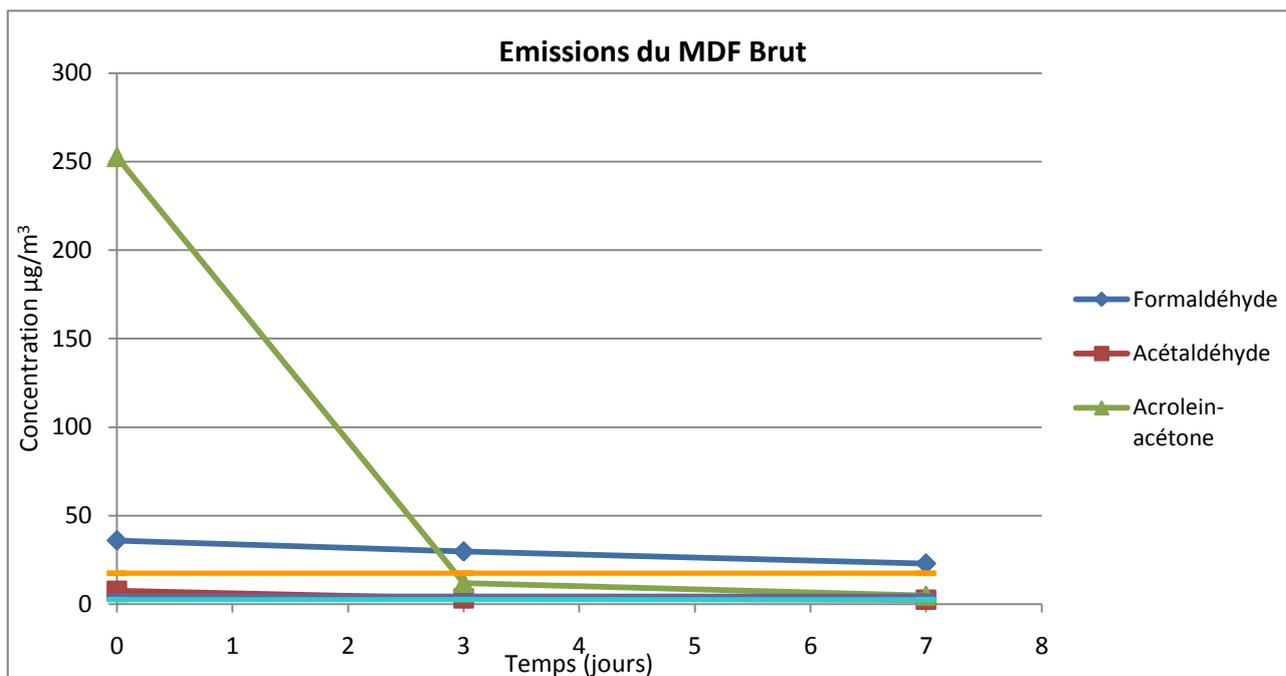


Figure 20 : Evolution des émissions du MDF brut en Aldéhydes en fonction du temps

Globalement, le panneau émet effectivement du formaldéhyde et cette émission diminue avec le temps (de 36 à 23 µg/m³). La forte émission d'acroléine et/ou acétone en début de conditionnement est surprenante compte-tenu du fait qu'elle diminue très rapidement, jusqu'à être inférieure à la concentration trouvée lors du blanc. Cette variabilité est sans doute induite par la pollution des cartouches par l'enceinte couplée à un léger dérèglement de l'HPLC (qui se fait avec le temps).

La comparaison des émissions du MDF brut à 7 jours par rapport au blanc est présentée dans le graphique ci-dessous :

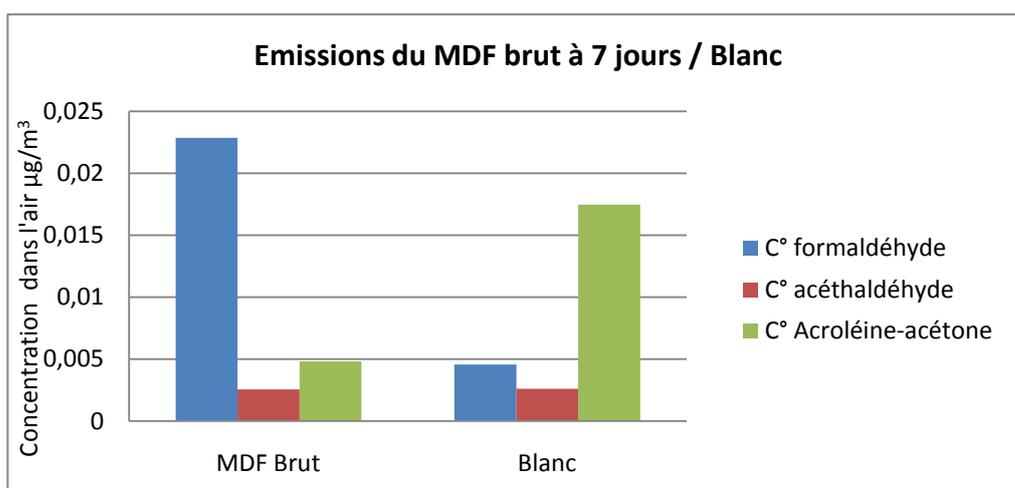


Figure 21 : Comparaison des émissions du MDF brut à 7 jours de conditionnement et des concentrations de pollution du prélèvement à blanc.

La valeur de la concentration en acroléine-acétone est étrange, il aurait semblé logique d'avoir une concentration plus importante dans le cas du MDF brut, ou au minimum égale.

Ainsi, l'hypothèse formulée lors du prélèvement à blanc est vérifiée : le renouvellement d'air imposé lors de l'analyse permet d'évacuer les pollutions de l'air : il faut prendre en compte le fait que les pollutions de l'air ne sont pas constantes.

Au bout de 7 jours, les émissions du MDF brut en termes d'acétaldéhyde et d'acroléine-acétone sont tellement faibles qu'elles sont difficilement dissociables d'une pollution extérieure, et donc négligeables. Par contre, le MDF brut émet réellement du formaldéhyde, en faible quantité certes, mais suffisamment pour que les concentrations dans l'air soient sensiblement supérieures à celles de la pollution permanente de l'air.

2.2.2. Vérifications des émissions en formaldéhyde aux taux admissibles

Les émissions maximales en formaldéhyde du panneau brut ($0,35 \text{ mg/m}^3$) sont largement inférieures aux VLE et VME de l'INERIS ($1,2$ et $0,6 \text{ mg/m}^3$). ([tableau 2](#))

Il reste à vérifier qu'aucun autre COV n'est émis depuis le MDF brut.

2.3. Quantification des émissions du MDF brut en COV

Les tableaux des émissions à 3 jours et 7 jours sont présentés dans l'Annexe H. Tous les composés trouvés sont en concentration négligeables. Les xylènes et les cymènes sont des pollutions des panneaux conditionnés précédemment.

Même le toluène, qui pollue l'air de la salle de prélèvement lors du blanc est présent en quantité négligeable, et cette concentration diminue en fonction du temps, comme le montre le graphique suivant :

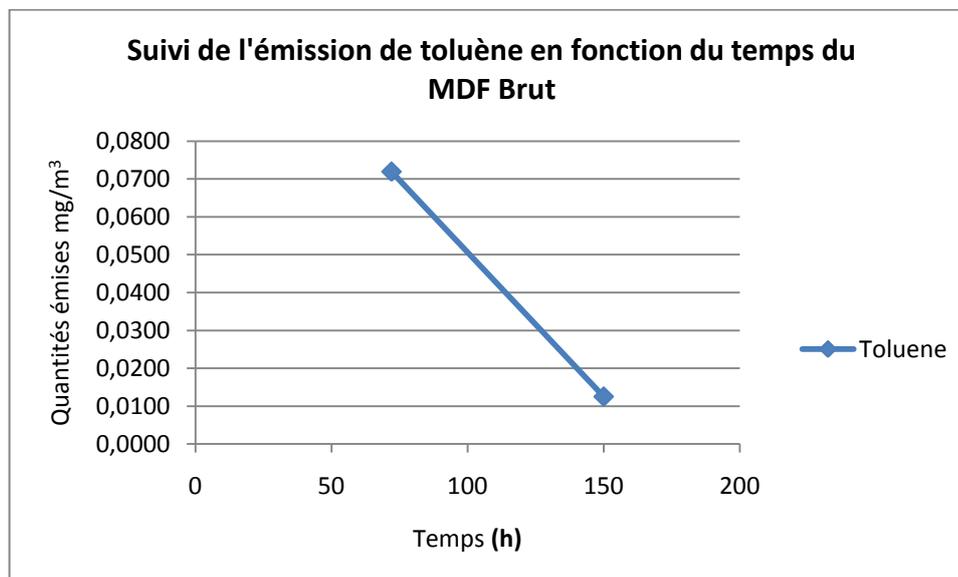


Figure 22 : Evolution de la concentration en toluène au cours du temps pour le MDF brut

Pour conclure cette partie d'analyse des émissions du MDF brut, on peut dire que le MDF brut ne dégage aucun COV autre que du formaldéhyde, et peut-être de l'acroléine et/ou acétone. Un nouveau prélèvement permettrait de lever le doute, mais nous n'avons pas le temps de le réaliser.

Il est maintenant intéressant d'étudier les émissions du MDF auquel différents systèmes de finitions ont été appliqués.

3. COMPARAISON DE DIFFERENTS SYSTEMES MDF / FINITIONS

Il s'agit dans cette partie de comparer les émissions en COV de trois systèmes différents :

- MDF + vernis poudre
- MDF + vernis phase solvant
- MDF + vernis hydrosoluble

Les émissions de référence sont celles du MDF brut. Tous les systèmes de finitions sont comparés à épaisseur constante, c'est-à-dire environ 100 µm.

Les quantités d'émission dépendent fortement de l'humidité relative de l'air et de sa température. Ces données ont été enregistrées en continu et sont disponibles dans l'Annexe I.

3.1. Emissions en COV totaux des différents systèmes

La teneur en COV totaux de l'analyseur en temps réel donne durant la semaine d'analyse un ordre d'idée des émissions attendues.

Le suivi de la teneur en COV totaux des trois systèmes de finitions et du MDF brut est présenté dans le graphique suivant :

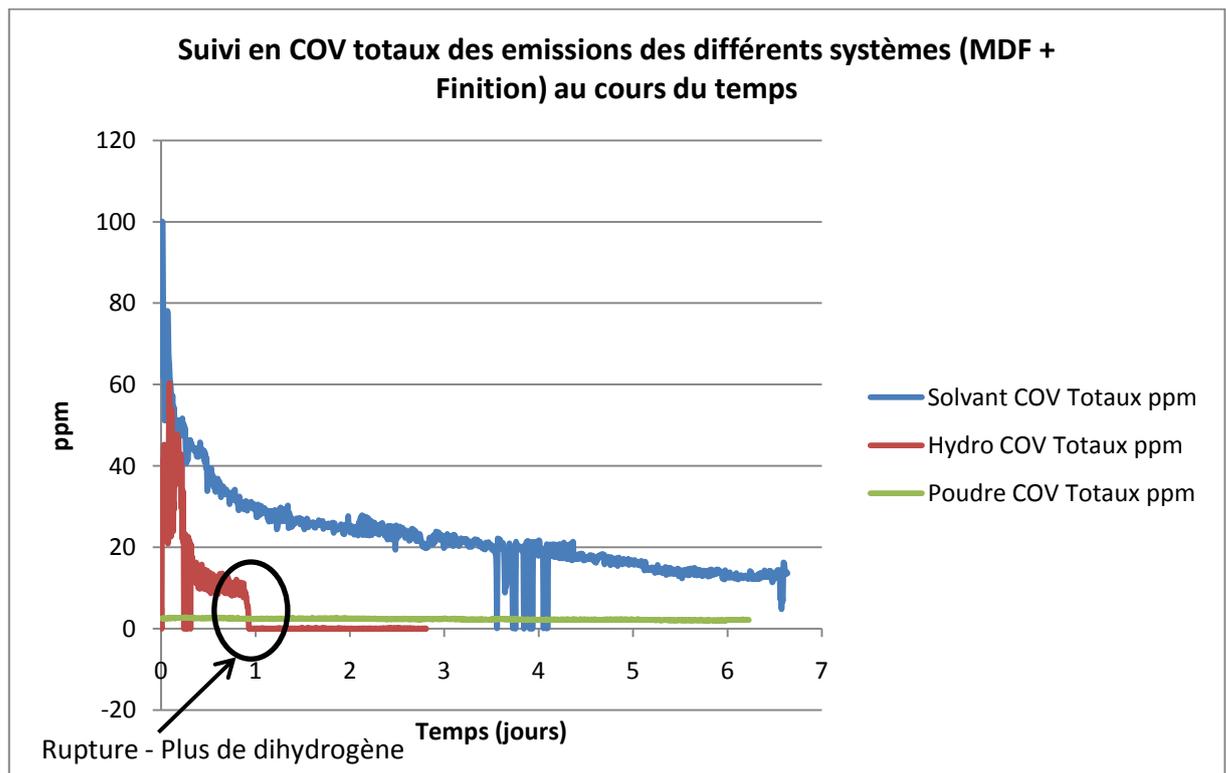


Figure 23 : Teneur en COV totaux de l'air de l'enceinte climatique lors du conditionnement de différents systèmes (MDF + Finition).

Les teneurs en CH₄ ne sont pas représentées car toujours égales à 2 ppm.

La finition phase solvant émet un maximum de COV à t=3h, à hauteur de 80 ppm (valeur moyenne de stabilisation). Ce taux diminue rapidement au cours du temps, mais reste toujours élevé au bout de 7 jours (14 ppm) et il semble se stabiliser autour de cette valeur. Les finitions solvant émettent spontanément une très grande quantité de COV.

En ce qui concerne la finition hydrosoluble, L'émission maximale est également atteinte autour de 3heures de conditionnement et représente un taux de 40 ppm en COV Totaux. Là encore, ces émissions diminuent très vite avec le temps, au bout d'une journée de conditionnement, la teneur a chuté jusqu'à 10 ppm. Un problème technique ne nous permet cependant pas d'avoir la courbe sur 7 jours de conditionnement, il n'y avait plus de H₂ pour faire fonctionner l'analyseur COV en continu. La courbe semble pour autant avoir le même aspect général (à moindre intensité) que celle du suivi pour la finition solvant. Les finitions hydrosolubles émettent également spontanément une très grande quantité de COV. Cette émission est maximale juste après application, et diminue rapidement au cours du temps jusqu'à, apparemment, se stabiliser autour d'une valeur moyenne.

Pour les finitions poudres, l'émission en COV semble constante, la teneur de l'air en COV totaux est de 2,5 ppm, c'est-à-dire égale au taux normal de pollution de l'air. Les poudres n'émettent donc a priori aucun COV.

3.2. Emissions attendues des finitions liquides

En fonction de la nature de la finition et donc de sa composition chimique, les COV émis ne sont pas les mêmes. Les émissions des finitions en phase solvant et hydrosoluble sont prévisibles grâce à la fiche technique des vernis. Pour savoir quels produits rentrant dans la composition de ces deux vernis sont potentiellement des COV, leurs tensions de vapeur ont été recherchées dans la littérature. Le tableau déterminant la classe de chaque composé se trouve en Annexe J.

Les deux tableaux suivant récapitulent les composés que les analyses devraient trouver :

Milesi BICOUCHE PU SATINE MAT PJ	LUA433	
Acétate de N-butyle	Xn F	Vernis, catalyseur, diluant
Toluène	Xn F	Vernis, diluant
Xylène	Xn	Vernis, catalyseur
Ethylbenzène	Xn F	Vernis, catalyseur
Propane-2-ol	Xi F	Vernis, diluant
Méthyléthylcétone	Xi F	Vernis, catalyseur
Acétate d'éthyle	Xi F	Vernis, catalyseur
Méthacrylate de méthyle	Xi F	Vernis
Diacétone-alcool	Xi	Diluant
Polyisocyanate aliphatique	Xi	Catalyseur
Diisocyanate d'hexaméthylène	T	Catalyseur
Acétate de 2-methoxy-1-méthyléthyle		Catalyseur

Tableau 11 : COV entrant dans la composition du vernis en phase solvant et leur toxicité

Milesi BICOUCHE A L'EAU 10G	HEC75	
2-Butoxyéthanol	Xn	Vernis
1-(-2-Buto-propoxy)-2-propanol		Vernis

Tableau 12 : COV entrant dans la composition du vernis hydrosoluble et leur toxicité

Xn	Nocif
Xi	Irritant
F	Inflammable
T	Toxique

Tableau 13 : Légende des tableaux 11 et 12

Une grande quantité de COV est supposée être émise par la finition solvant. Cela ne veut pas dire que tous ces composés seront retrouvés dans les analyses, cela dépend de la concentration présente. De plus, certains des composés peuvent s'évaporer instantanément lors de l'application de la finition. La finition hydrosoluble ne contient que deux COV.

Notons également que les finitions solvant et hydrosolubles ont été appliquées en même temps et au même endroit. Il est possible que les COV émis par chacune d'elles lors du séchage aient pollué l'autre finition.

3.3. Quantification des émissions en aldéhydes

Dans les trois systèmes MDF + finitions étudiés, les trois aldéhydes étudiés jusqu'ici, formaldéhyde, acétaldéhyde et acroléine-acétone sont toujours émis. De plus, d'autres composés sont présents pour certaines finitions :

- du 2-butanone pour les deux finitions liquides
- du propionaldéhyde pour les finitions poudre et hydrosoluble (en proportions différentes également).

Les tableaux généraux des résultats se trouvent en Annexe K.

3.3.1. Emissions de formaldéhyde

Les émissions en formaldéhydes des différents systèmes sont présentées dans le graphique suivant :

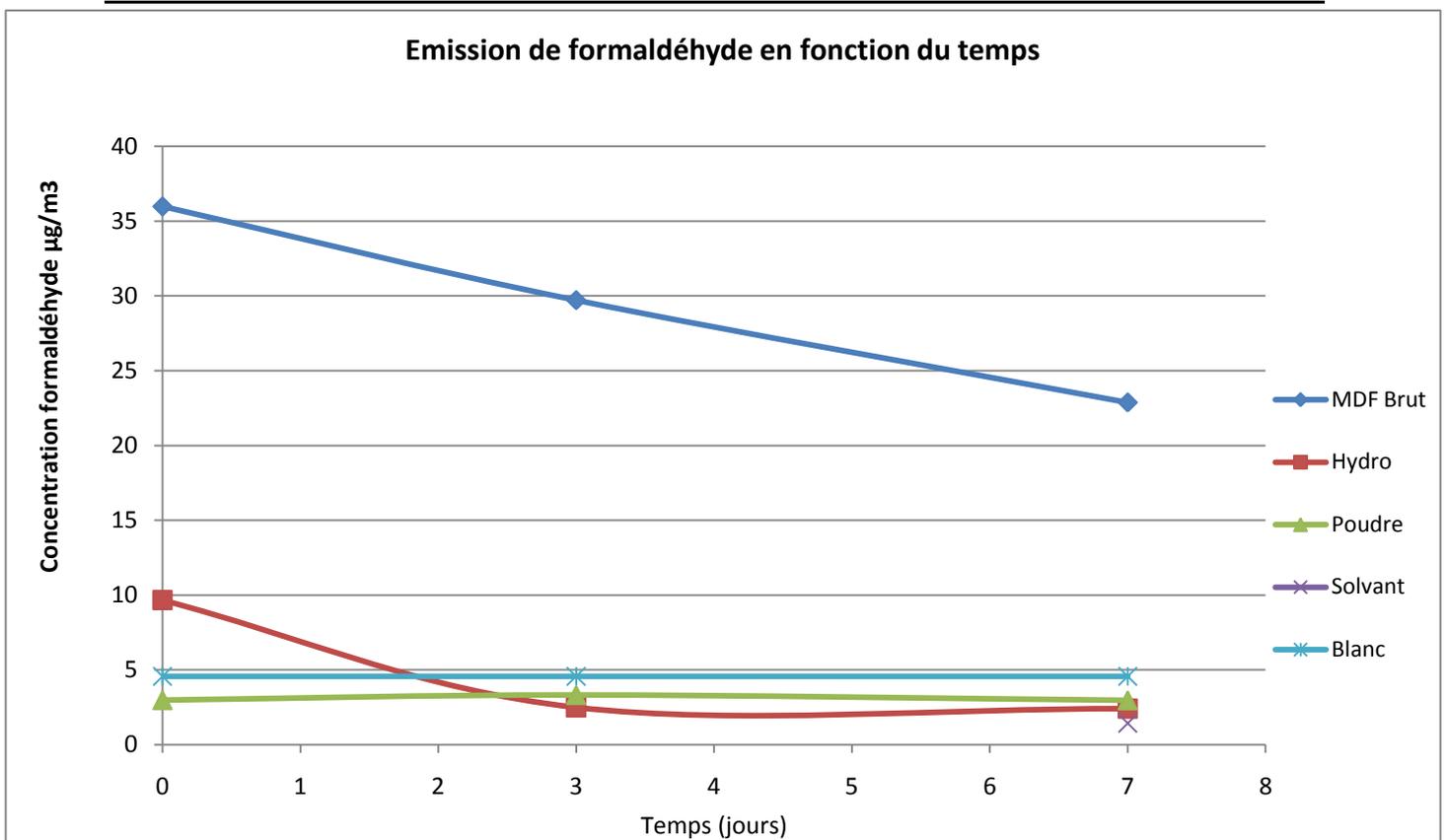


Figure 24 : Comparaison des émissions de formaldéhyde en fonction du temps suivant le système (MDF + Finition) étudié

La première information que donne le graphique est que toutes les finitions étudiées bloquent les émissions de formaldéhyde du MDF puisque toutes les émissions sont inférieures à celles du MDF brut.

Les performances de la finition poudre et de la finition solvant sont équivalentes en terme de barrière.

Au bout d'une heure, apparemment la finition hydrosoluble laisse passer du formaldéhyde à hauteur de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Par contre, les émissions de formaldéhyde en phase solvant sont décelables à l'analyse HPLC uniquement pour le prélèvement effectué à 7 jours (proche de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Cela nous permet d'affirmer que la concentration dans l'air trouvé est bien une pollution et non pas une émission spontanée de la finition.

De plus, sachant que l'essai pour la finition hydrosoluble a été réalisé immédiatement après celui de la finition solvant, les émissions à 1 h de la finition hydrosoluble ne peut-être une pollution.

Pourtant, les émissions diminuent rapidement pour jusqu'à se confondre aux valeurs du prélèvement à blanc, autrement dit à une émission nulle. Il aurait été moins surprenant que les valeurs d'émissions soient constantes, ainsi la finition hydrosoluble aurait le même rôle de barrière que les autres finitions. Cette valeur est donc considérée comme aberrante car il est difficilement concevable que la finition hydrosoluble joue un rôle différent au cours du temps.

En conclusion, à une épaisseur de $100 \mu\text{m}$, les trois finitions étudiées sont des barrières à l'émission du formaldéhyde du MDF.

3.3.2. Emissions d'acétaldéhyde

Le graphique suivant récapitule les émissions en acétaldéhyde au cours du temps des différents systèmes de finitions.

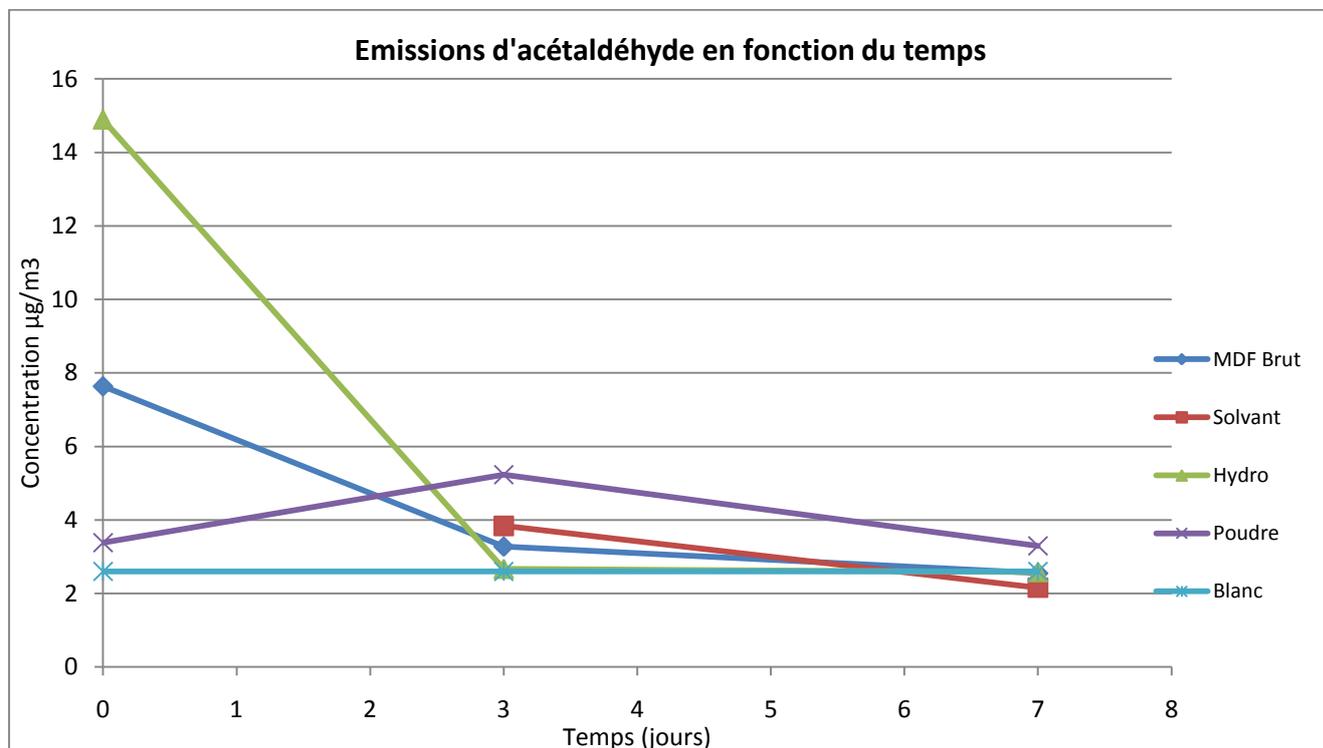


Figure 25 : Comparaison des émissions d'acétaldéhyde en fonction du temps suivant le système (MDF + Finition) étudié

La finition solvant n'émet pas d'acétaldéhyde puisque les concentrations dans l'air trouvées sont semblables à celle du prélèvement à blanc (entre 2 et 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Là encore, pour la finition hydrosoluble, la concentration trouvée pour le premier prélèvement semble aberrante (15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Il y a dû avoir un problème lors de cet essai. Si ce point est en effet aberrant alors la finition hydrosoluble n'émet alors effectivement pas d'acétaldéhydes. A des concentrations aussi faibles, la précision de l'HPLC n'est pas très bonne.

La finition poudre, bien qu'apparemment émettrice d'acétaldéhyde à la vue du graphique (autour de 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ne doit sans doute pas l'être. Une simple pollution avant le conditionnement des éprouvettes dans la chambre d'essai peut être responsable du léger décalage entre les concentrations référence du blanc et les concentrations trouvées pour les poudres. Une deuxième série de conditionnement en chambre d'essai des poudres pourrait confirmer cette hypothèse, mais nous n'avons pas le temps de l'effectuer.

Ainsi, l'étude de l'acétaldéhyde revient finalement à l'étude d'une pollution puisque ni le MDF ni les différentes finitions n'en émettent. Les variations de concentrations d'aldéhydes dans l'air sont en réalité des faibles variations de la pollution de l'air (on raisonne en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui est faible).

3.3.3. Emissions d'acroléine ou d'acétone

Les émissions d'acroléine ou d'acétone en fonction du temps des différents systèmes de finitions sont représentées sur le graphique suivant :

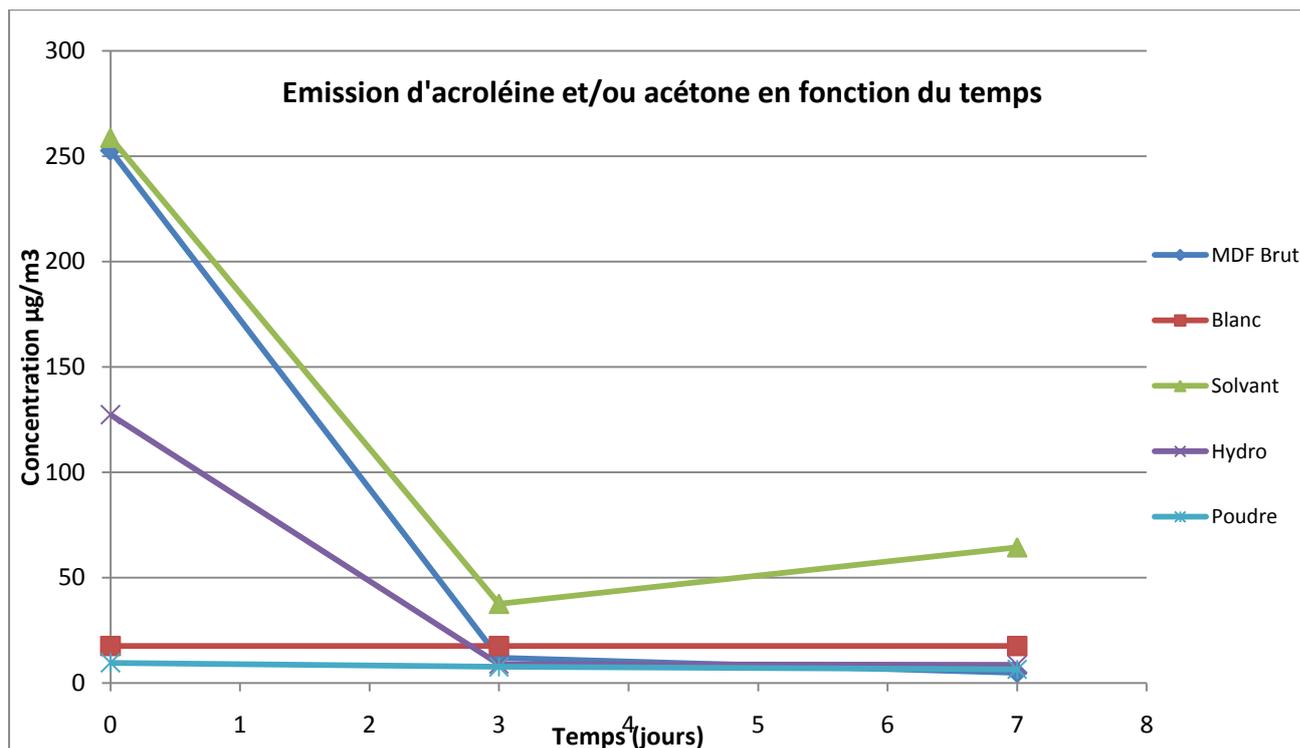


Figure 26 : Comparaison des émissions d'acroléine et/ou acétone en fonction du temps suivant le système (MDF + Finition) étudié.

Les finitions hydrosolubles et solvant semblent être des émetteurs d'acroléine et/ou d'acétone juste après application (respectivement 250 et 235 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Mais les émissions chutent à 35 et 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 3 jours. La finition poudre n'émet absolument pas d'acroléine et/ou d'acétone. Si le MDF est effectivement émetteur d'acroléine et/ou d'acétone, la finition poudre jouerait apparemment un rôle de barrière à ces polluants. On constate que le système (MDF +°solvant) émet de la même manière que le MDF brut, ce qui veut dire que la finition solvant laisse passer les émissions d'acroléine et/ou d'acétone.

3.3.4. Autres émissions d'aldéhydes et cétones

- Emission de 2-butanone par les finitions liquides

Le suivi des émissions en 2-butanone est représenté sur le graphique suivant :

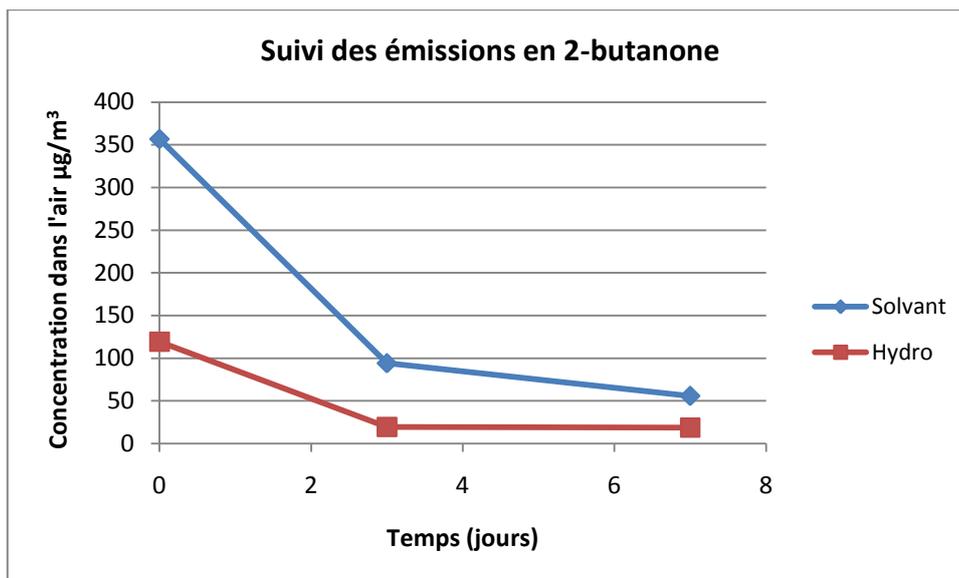


Figure 27 : Emissions de 2-butanone par les finitions liquides

Les deux finitions émettent fortement, en proportion différente, du 2-butanone juste après leur application. Ces émissions diminuent et se stabilisent rapidement au cours du temps mais restent importantes pour la finition en phase solvant ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

- **Emissions de propionaldéhyde par les finitions poudres et hydro**

Le suivi des émissions en propionaldéhyde est représenté sur le graphique ci-dessous :

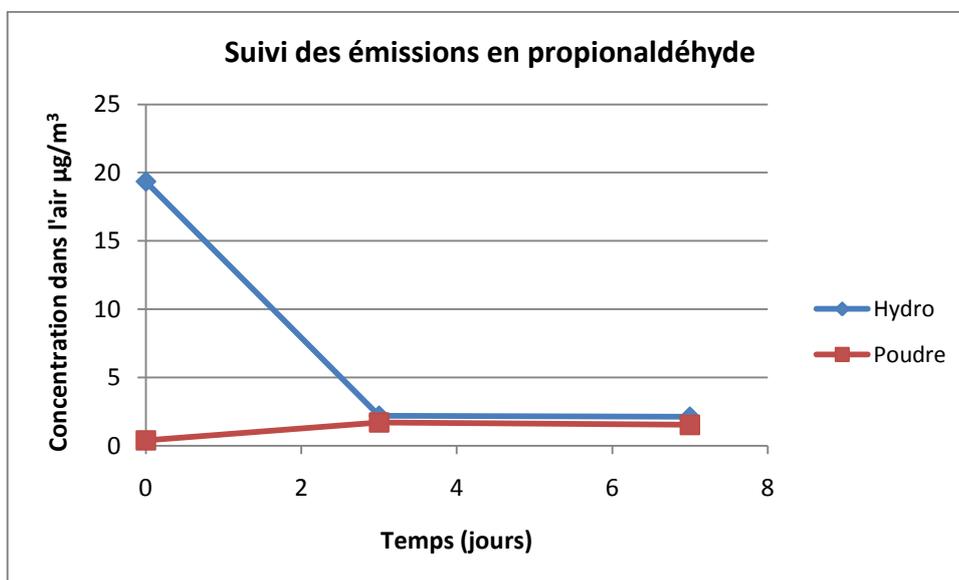


Figure 28 : Emissions de propionaldéhyde par les finitions hydrosolubles et poudres

La finition hydrosoluble émet instantanément du propionaldéhyde après application de la finition, mais cette émission ne dure que peu de temps ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au bout d'une heure, $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au bout de 4 jours).

La finition poudre ne semble pas avoir quant à elle émis du propionaldéhyde. Les valeurs de concentrations sont constantes, cela semble plus être une pollution de l'enceinte de prélèvement.

3.3.5. Les finitions poudres, une barrière contre les émissions de composés aldéhydés et cétonés ?

Comme il a été montré précédemment, la finition poudre jouerait effectivement un rôle de barrière dans les émissions de formaldéhyde du MDF. Pour autant, les autres finitions jouent apparemment ce rôle également, comme le confirme le graphique suivant :

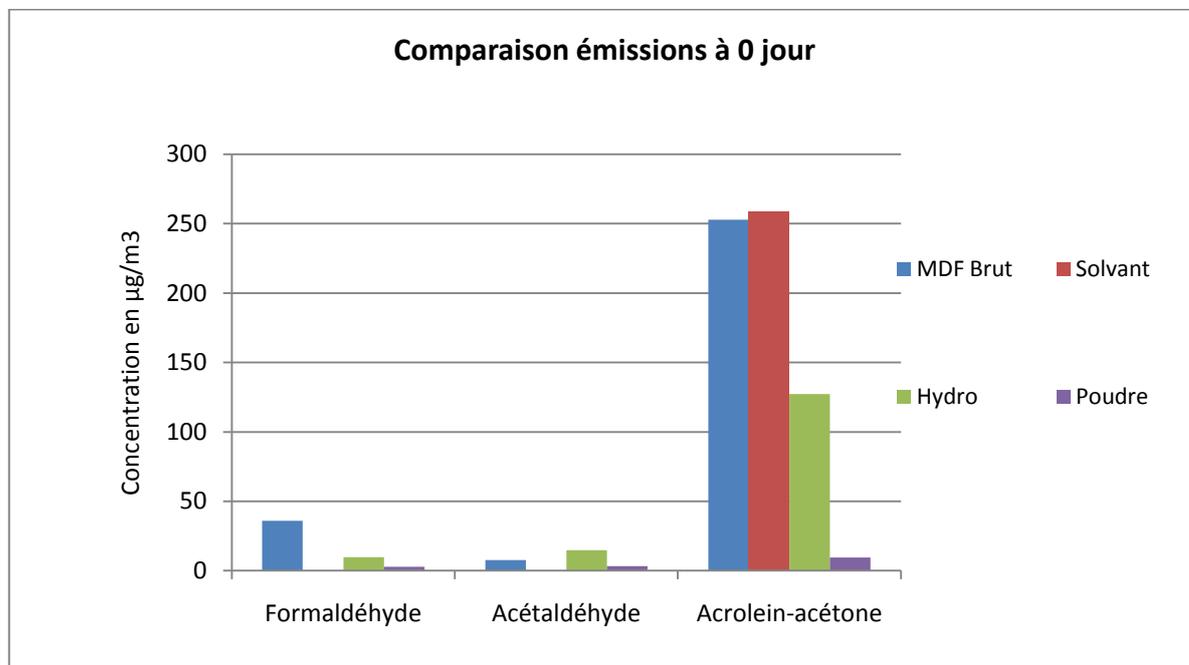


Figure 29 : Comparaison des émissions en différents aldéhydes des différents systèmes de finition au bout d'une heure de conditionnement

Finalement, toutes les finitions jouent un rôle de barrière ce qui s'explique par :

- La structure des vernis choisis (non-poreux).
- La forte épaisseur de finition appliquée (7 couches de finition liquide).

Par contre, le solvant émet de lui-même de l'acroléine et/ou acétone, ce qui est à prendre en compte dans les émissions de COV totaux de la finition.

3.3.6. Conclusion et vérifications des émissions aux taux admissibles

Dans la réalité, une épaisseur de 100 µm est rarement atteinte pour les finitions liquides. Pour l'atteindre, 7 couches de finitions ont été appliquées, tandis que les fiches techniques des finitions préconisent l'application de deux couches seulement. Dans ce cas, l'effet barrière pourrait être amoindri. Il faudrait vérifier avec des épaisseurs plus faibles.

Ce rôle de barrière se dégradera au fil du temps, par la détérioration de la finition par l'eau et la lumière. Néanmoins, dans notre cas, la finition liquide est tellement épaisse qu'il serait surprenant de voir l'effet barrière s'amoindrir avec le temps (à l'échelle de l'étude).

Enfin, notons que les finitions hydrosolubles et solvant, si elles empêchent bien la sortie du formaldéhyde du MDF relâchent tout de même des COV dans l'air. Seule la finition poudre ne relâche pas d'aldéhyde et assurent un impact environnemental nul. Voyons si les émissions des finitions liquides sont supérieures à celle préconisées par l'INERIS :

- Pour le 2-butanone, les VLE et VME préconisées sont de 900 et 600 mg/m³. Pour les deux finitions, les émissions maximales sont largement inférieures : 350 µg/m³ pour la finition solvant, 150 µg/m³ pour la finition hydrosoluble.
- Pour l'acroléine et/ou acétone, nous prendrons les valeurs INERIS de l'acétone. Les VLE et VME sont de 2420 et 1210 µg/m³. Là encore, les émissions des finitions solvant et hydrosolubles sont beaucoup plus faibles (250 µg/m³). Par contre, s'il s'agit d'acroléine, la VLE de 0,25 mg/m³ est atteinte.

3.4. Quantification des émissions en COV

L'étude a montré que le MDF n'émet aucun COV autres que des aldéhydes. L'étude qui suit est donc focalisée sur l'impact environnemental des finitions proprement dit, puisque s'il y a des émissions, elles proviendront uniquement de la couche de finition.

3.4.1. Quantification des émissions de la finition solvant

Grâce à la fiche technique du vernis en phase solvant, nous savons que plusieurs COV composent la finition.

Les résultats de l'analyse GC-MS sont présentés en Annexe L.

Le graphique suivant retrace les émissions de COV de la finition solvant en fonction du temps.

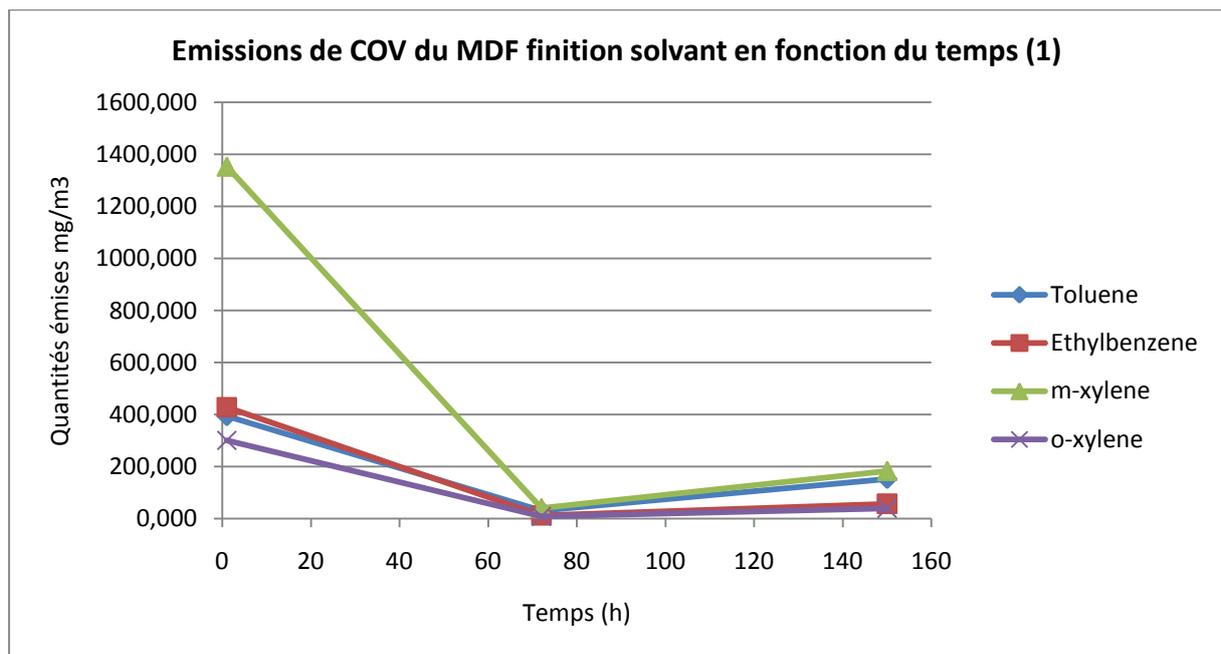


Figure 30 : Suivi des émissions en COV du système (MDF + finition solvant) en fonction du temps.

Ce graphique nous montre que directement après l'application de la finition, le système solvant va émettre spontanément et en forte quantité des COV. La plupart des émissions à t = 1h sont supérieures aux seuils de l'INERIS (voir tableaux 2 et 3). Les émissions au bout de 3 jours sont plus faibles que les émissions à 7 jours, ce qui semble étrange. Pour autant, l'humidité de l'enceinte était constante à 3 jours. Par contre, elle a chuté vers le 5^{ème} jour puis a augmenté pour le dernier prélèvement. Les émissions ont dû donc être favorisées, elles ont été plus importantes durant le prélèvement car l'équilibre n'était pas atteint. Nous considérons donc que les émissions à sept jours sont un peu surestimées.

Globalement, les émissions sont réellement dangereuses le premier jour après l'application car elles sont extrêmement importantes.

D'autres COV sont émis par la finition solvant, mais leur concentration ne peuvent être exprimées qu'en équivalent toluène. Ces émissions sont représentées dans le graphique suivant :

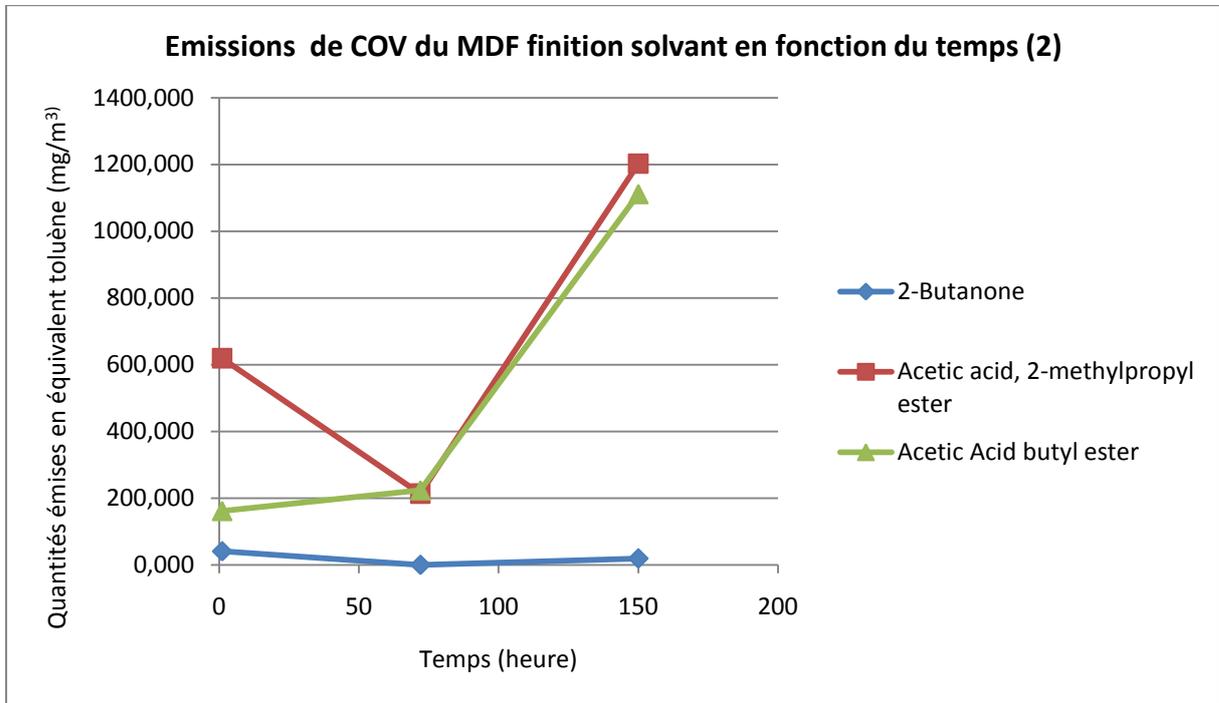


Figure 31 : Autres émissions en COV du système (MDF + finition solvant)

A part ces trois molécules, nous considérons les autres entités chimiques identifiées lors de l'analyse GC-MS comme des pollutions.

Là encore, les concentrations trouvées sont étranges, beaucoup plus fortes le septième jour. Mais cette fois-ci, les émissions sont également plus fortes que celles du premier jour. L'explication précédente ne convient donc plus. Par contre, il est possible que le 2-Butanone et l'ester de 2-méthylpropyl-acide acétique mettent du temps à être rejetés dans l'atmosphère. En effet, les composés de surface les plus volatils seront rejetés en forte quantité instantanément après séchage tandis que des composés moins volatils seront émis plus tard. Par contre, ici, les tensions de vapeurs des ester d'acide acétique sont supérieures à celles du toluène, de l'éthylbenzène et autres composés, il est donc difficile d'exploiter cette courbe.

Dans tous les cas, les deux esters sont irritants et les émissions maximales sont plus fortes que le seuil VLE de l'INERIS (550 mg/m^3).

La finition solvant est donc particulièrement dangereuse les premiers jours après application : elle émet des COV en plus grande quantité que les taux admissibles.

3.4.2. Quantification des émissions de la finition hydrosoluble

Grâce à la fiche technique du vernis hydrosoluble, nous savons que plusieurs COV composent la finition. Aucun des composés toluène/éthylbenzène/xylène ne sont attendus, par contre des alcools devraient être retrouvés.

Les résultats de l'analyse GC-MS sont présentés en Annexe M.

Le graphique suivant retrace les émissions de COV de la finition hydrosoluble en fonction du temps.

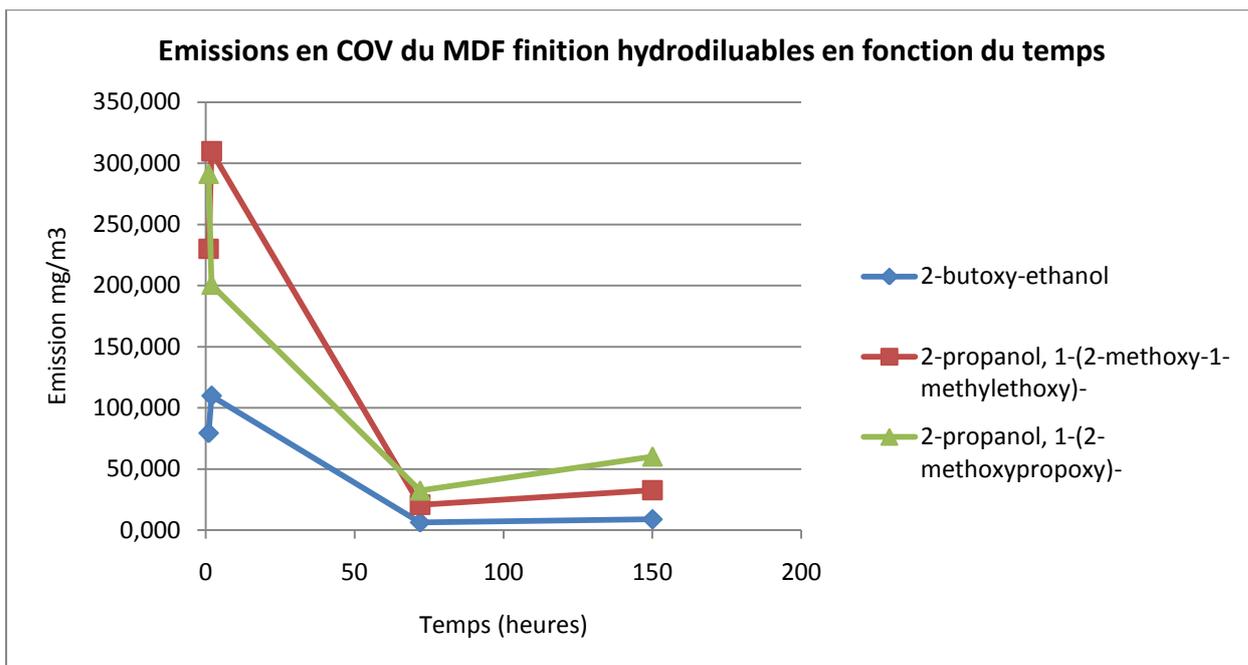


Figure 32 : Suivi des émissions de la finition hydrodiluable en fonction du temps

Pour cette série d'expériences, nous avons effectué deux prélèvements lors du premier jour de mise en conditionnement : un au bout d'une heure, l'autre au bout de deux heures. Nous pouvons voir que l'équilibre n'est pas atteint au bout d'une heure et que les émissions continuent à augmenter. Au bout de deux heures, le maximum des émissions est atteint ainsi que l'équilibre. Les émissions commencent alors à diminuer. Aucune autre molécule n'est émise par la finition hydrodiluable, et la finition émet plus de propanol que d'éthanol. Nous trouvons par contre des traces (des pollutions) des composés émis par la finition solvant, par la pollution des cartouches, par les parois de l'enceinte ou par le fait que les deux vernis ont été appliqués côte à côte.

Vérifions si les seuils prescrits par l'INERIS sont respectés :

Pour le 1-(2-methoxy-1-methylethoxy)-2-propanol, le VME donné est de 308 mg/m³, soit environ l'émission maximale atteinte au bout de 2 jours. Par contre, au bout de 3 jours, les émissions sont vraiment restreintes, et en dessous du seuil.

3.4.3. Quantification des émissions de la finition poudre et comparaison des systèmes de finitions

Les résultats généraux de l'analyse GC-MS sont présentés en Annexe N.

Globalement l'analyse GC-MS ne révèle que des traces, des pollutions. Ainsi, les finitions, qui n'émettaient déjà aucun composés aldéhydes ou cétones, n'émettent pas non plus de COV (dans la limite de détection de nos appareil de mesure).

3.4.4. Conclusion de l'analyse des émissions en COV

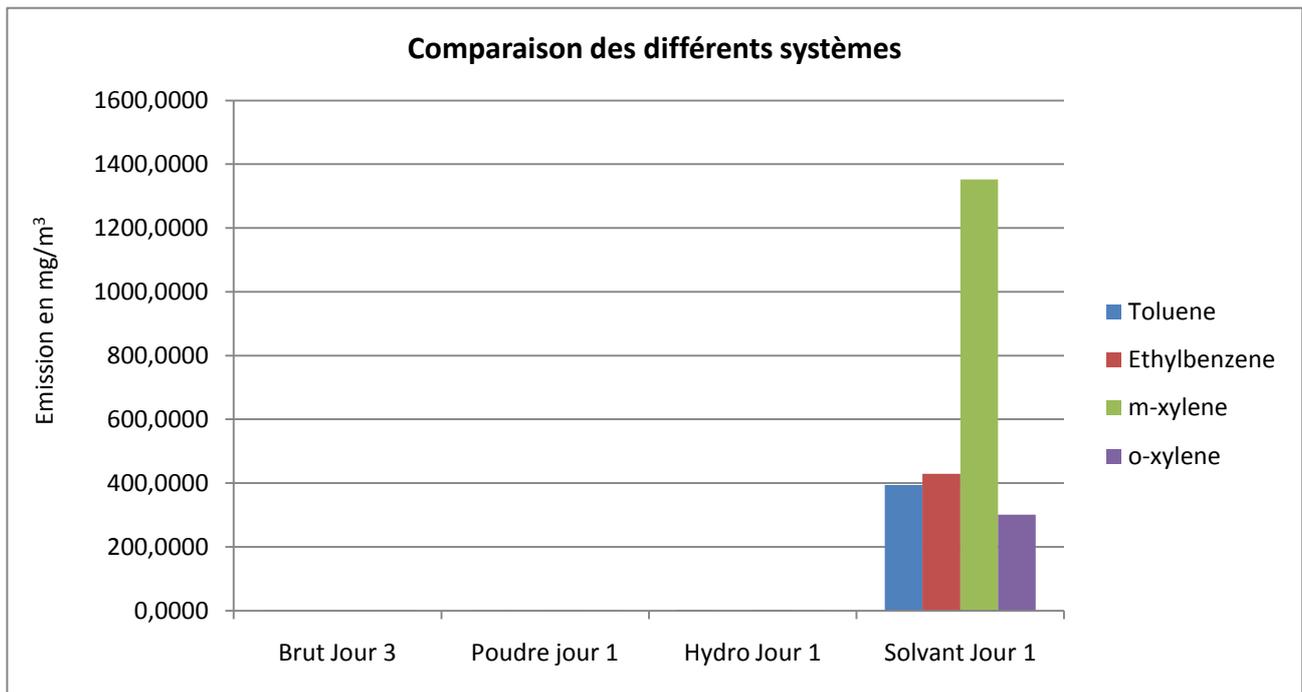


Figure 33 : Comparaisons générales des émissions

Ce graphique nous montre bien l'importance et l'intensité des émissions en COV de la finition en phase solvants. Elles sont largement réduites pour tous les autres systèmes et le MDF brut, voire inexistantes.

Cette étude nous a également montré que les analyses GC-MS sont particulièrement compliquées et délicates à interpréter du fait des nombreuses pollutions de l'air intérieur par de nombreux composés en quantité relativement faible.

En conclusion de cette partie, nous voyons que :

- Les finitions solvant émettent de nombreux COV, en très forte quantité, parfois supérieures aux seuils fixés par l'INERIS (avec nos conditions d'application : 7 couches).
- Les finitions hydrosolubles émettent également des COV mais de nature différente et en quantité moindre, au maximum égale au VME donné par l'INERIS.
- Dans les deux cas, les émissions sont maximales peu de temps après l'application de la finition et sont très rapidement réduites au cours du temps (en quelques heures).
- Les finitions poudres n'émettent absolument aucun COV.

CONCLUSION

L'étude menée dans le cadre du projet de troisième année aura apporté des résultats mitigés concernant la problématique initiale. La méthode de chromatographie en phase gaz couplée à un spectromètre de masse pour l'analyse des COV et la chromatographie en phase liquide à haute performance pour la détection des aldéhydes aura permis de mettre en évidence plusieurs points. En effet, il a pu être démontré que les trois types de finition appliquées (phase solvant, phase aqueuse et poudre) jouent un effet de barrière par rapport aux aldéhydes (dont le formaldéhyde) émis par le panneau MDF. Cependant, ce rôle n'est vérifié que pour l'épaisseur de film appliquée de 100 μm mais cet effet doit être faussé par le fait que :

- l'épaisseur du film appliqué pour les finitions liquides de 100 μm est plus importante que dans les emplois industriels (2 couches en général). Ceci favoriserait sans doute la finition poudre qui est plus épaisse en une seule couche.
- le MDF utilisé est faiblement émetteur à la base car fabriqué certainement longtemps auparavant.

Il aurait été intéressant de pouvoir comparer les émanations des finitions à des épaisseurs différentes et de tester l'influence du type de produit de finition (peinture ou lasure).

Les émanations de COV et d'aldéhydes sont plus importantes pour les finitions classiques que pour les finitions poudres. L'étude des fiches techniques et l'analyse des composés émis ont montré que la finition poudre n'est dangereuse que lors de l'application alors que la phase solvant et l'hydrosoluble dégagent aussi des produits nocifs, irritants ou même toxiques pendant une partie de leur durée de vie. On montre donc bien que les finitions poudres constituent un avantage indéniable concernant l'impact des finitions bois sur l'environnement.

Un commentaire peut être émis sur les normes ; le produit doit être testé dans les 3 jours suivant sa fabrication, ceci ne représente pas les délais réels. Le panneau met généralement plus de temps avant d'être installé sur le chantier et un temps supplémentaire s'écoule avant que le bâtiment ne soit occupé. Donc les valeurs relevées sont plus importantes que celles qu'on relèverait sur le terrain.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages :

- [1] Dören K, Freitag W, Stoye W, Gruninger JC. Peintures en phase aqueuse : une nouvelle approche des revêtements favorables à l'environnement. Librairie de traitements de surface. 1997
- [2] Grandou P, Pastour P, Peintures et vernis [2]. Techniques et industries : types de revêtements, matériaux à peindre, utilisation,... Hermann. 1988
- [3] Grandou P, Pastour P, Peintures et vernis [1]. Les constituants : liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants. Hermann. 1988
- [4] FCBA. Guide d'entretien des ouvrages en bois. FCBA. 2009
- [5] CTBA. Ameublement et produits de finition. CTBA. 2006
- [6] Eisen P, Eymard P. Les finitions dans l'ameublement (étude réalisée par le CRITT Bois). Institut supérieur des métiers. 1995
- [7] Lacaze PC, Revillon A. Manuel de peintures et vernis : des concepts à l'application. I, Constituants des peintures et vernis. Hermann. 2005
- [8] Lacaze PC, Revillon A. Manuel de peintures et vernis : des concepts à l'application. II, Applications. Hermann. 2007
- [9] Brock T, Grotklaes M, Mischke P. Manuel de technologie des peintures et vernis. Eurocol éditions. 2002
- [10] Méar G.. Nos maisons nous empoisonnent : guide pratique de l'air pur chez soi. Edition Terre vivante. 2003
- [11] Biococchi S, Boulinguez M, Diard K, Réseau coopératif de recherches sur les déchets. Les polluants et les techniques d'épuration des fumées : cas des unités de traitement et de valorisation thermique des déchets : état de l'art. Edition Tec & Doc. 2009
- [12] Guy Népoux, BICHON S.A. Les peintures en poudre. Editions Nathan Communication. ISBN : 286479159 5
- [13] Rémi Kieffer, Dupont Powder Coatings France SAS. Les peintures en poudre réticulant sous UV. Euroforum. Paris. 2003
- [14] CTBA. Les finitions poudres : Quelles possibilités pour l'ameublement ?. CTBA. 2006
- [15] CTBA. Ameublement et produits de finition. CTBA. ISBN : 2-85684-063-9
- [16] MDF, Guide d'utilisation. CTBA, CNBD et EMB, 1995. ISBN 2-85684-019-7
- [17] Louise Schriver-Mazzuoli. La pollution de l'air intérieur. Editions Dunod. 2009. ISBN 978-2-10-051606-3
- [18] Qualité de l'air intérieur. Université de La Rochelle Recherche n°142. PUCA. 2001
- [19] Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications, 2ème édition. Editions Lavoisier. 2006. ISBN 2-7430-0576-9
- [20] Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes. Edition DUNOD. 2002. ISBN 2 10 004971 2
- [21] World Health Organization. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. WHO. 2010.

Périodiques :

- [22] Elizabeth Woolfenden. Optimising Analytical Performance and Extending the application Range of Thermal Desorption for Indoor Air Monitoring. Indoor and Built Environment, 2001. Vol10. 222-231.

[23] C.W.F. Yu, D.R. Crump. Testing for Formaldehyde Emission from Wood-Based Products - A Review. Indoor and Built Environment, 1999. Vol8. 280-286.

Rapports de stage :

[24] Alexandre ROUGIE. Mise en place d'une ligne de finition poudre et réalisation d'essais. Ingénieur 3^{ème} année ENSTIB. 2004/2005

Normes :

[25] ISO. Air intérieur, Partie 1 : aspects généraux de la stratégie d'échantillonnage. NF EN ISO 16000-1. Juillet 2006

[26] ISO. Air intérieur, Partie 2 : stratégie d'échantillonnage au formaldéhyde. NF EN ISO 16000-2. Juillet 2006

[27] ISO. Air intérieur, Partie 5 : stratégie d'échantillonnage pour les composés organiques volatils (COV). NF EN ISO 16000-5. Mai 2007

[28] ISO. Air intérieur, Partie 9 : Dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement – Méthode de la chambre d'essai d'émission. NF EN ISO 16000-9. Août 2006

[29] ISO. Air intérieur, Partie 10 : dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement – Méthode de la cellule d'essai d'émission. NF EN ISO 16000-10. Août 2006

[30] ISO. Air intérieur, Partie 11 : dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement – Echantillonnage, conservation des échantillons et préparation d'échantillons pour essai. NF EN ISO 16000-11. Août 2006

[31] ISO. Air intérieur, Partie 12 : stratégie d'échantillonnage des polychlorobinéphyles (PCBs), des polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDDs), des polychlorodibenzofuranes (PCDFs), et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). NF EN ISO 16000-12. Septembre 2006

Autres supports :

[32] Interpon Powder Coatings, AKZO NOBEL. Les peintures en poudre pour supports thermosensibles. Présentation Power Point.

[33] C. Yrieix G. Deroubaix. Journée sur la qualité de l'air intérieur dans les lieux de vie domestiques et collectifs - Outils pour mesurer les émissions des composés organiques volatils (COV) et de formaldéhyde. Conférence FCBA. 18/02/2009

[34] Manuel MDF Spanolux Wood Based Solutions

[35] <http://www.ineris.fr/fr>

[36] http://www.ctba.fr/document_actu/guide_finitions_aqueuses.pdf

[37] http://www.valuetowood.ca/imports/pdf/fr/profil_tech/TP-04-02E_Torsten%20Lihra_Francais.pdf

INDEX DES FIGURES ET TABLEAUX

Tableau 1 :	Valeurs-guides de l'OMS et risques associés aux polluants [21].....	- 5 -
Tableau 2 :	Valeurs seuil de l'INERIS pour les substances présentes dans les finitions liquides [35] - 6 -	
Tableau 3 :	Valeurs seuil de l'INERIS pour les substances présentes dans notre étude [35].....	- 7 -
Tableau 4 :	Concentrations courantes en formaldéhyde dans l'air intérieur [26].....	- 8 -
Figure 1 :	Aspect visuel du MDF – matériau homogène	- 9 -
Figure 2 :	Profil de densité d'un MDF spécial poudre (appareil Grecon DAX5000 Rayons X)...	- 11 -
Tableau 5 :	Caractéristiques de chaque type de finition sur panneau MDF [34].....	- 12 -
Tableau 6 :	Teneur en solvant en fonction du type de finition.....	- 13 -
Figure 3 :	Système pour appliquer les finitions	- 19 -
Figure 4 :	Diagramme de Mollier.....	- 21 -
Figure 5 :	Une partie des équipements de la salle d'analyse.....	- 21 -
Figure 6 :	Cartouches pour HPLC (marque Waters).....	- 22 -
Figure 7 :	Cartouches pour GC-MS (marque Supelio).....	- 22 -
Figure 8 :	Système de pompage	- 23 -
Tableau 7 :	Tableau récapitulatif des durées de prélèvement	- 24 -
Tableau 8 :	Valeurs des débits de prélèvement en fonction de la voie	- 24 -
Figure 9 :	Dispositif d'analyse de la teneur de l'air en COV totaux.....	- 25 -
Figure 10 :	Chromatographe à phase gaz.....	- 26 -
Figure 11 :	Exemple de spectre de masse	- 28 -
Figure 12 :	Exemple de chromatogramme TIC	- 28 -
Figure 13 :	Système de dopage des cartouches GC-MS.....	- 29 -
Figure 14 :	Schématisation de l'étape de dopage	- 30 -
Figure 15 :	Droite d'étalonnage d'un composé A.....	- 30 -
Figure 16 :	Principe d'une analyse HPLC.....	- 32 -
Figure 17 :	Montage de l'élution du contenu des cartouches d'analyse HPLC.....	- 33 -
Figure 18 :	Photo du montage HPLC.....	- 35 -
Figure 19 :	Chromatographe d'une analyse de cartouche vide.....	- 36 -
Tableau 9 :	Concentration de différents aldéhydes dans l'air lors du prélèvement à blanc. ...	- 37 -
Tableau 10 :	Quantification des pollutions de l'air dans l'enceinte de prélèvement	- 38 -
Figure 20 :	Evolution des émissions du MDF brut en Aldéhydes en fonction du temps	- 40 -
Figure 21 :	Comparaison des émissions du MDF brut à 7jours de conditionnement et des concentrations de pollution du prélèvement à blanc.....	- 40 -
Figure 22 :	Evolution de la concentration en toluène au cours du temps pour le MDF brut ...	- 41 -
Figure 23 :	Teneur en COV totaux de l'air de l'enceinte climatique lors du conditionnement de différents systèmes (MDF + Finition).....	- 42 -
Tableau 11 :	COV entrant dans la composition du vernis en phase solvant et leur toxicité.....	- 43 -
Tableau 12 :	COV entrant dans la composition du vernis hydrosoluble et leur toxicité.....	- 43 -
Tableau 13 :	Légende des figures 34 et 35	- 44 -
Figure 24 :	Comparaison des émissions de formaldéhyde en fonction du temps suivant le système (MDF + Finition) étudié	- 45 -
Figure 25 :	Comparaison des émissions d'acétaldéhyde en fonction du temps suivant le système (MDF + Finition) étudié	- 46 -
Figure 26 :	Comparaison des émissions d'acroléine et/ou acétone en fonction du temps suivant le système (MDF + Finition) étudié.....	- 47 -
Figure 27 :	Emissions de 2-butanone par les finitions liquides.....	- 48 -
Figure 28 :	Emissions de propionaldéhyde par les finitions hydrosolubles et poudres.....	- 48 -
Figure 29 :	Comparaison des émissions en différents aldéhydes des différents systèmes de finition au bout d'une heure de conditionnement.....	- 49 -
Figure 30 :	Suivi des émissions en COV du système (MDF + finition solvant) en fonction du temps.	- 50 -
Figure 31 :	Autres émissions en COV du système (MDF + finition solvant).....	- 51 -
Figure 32 :	Suivi des émissions de la finition hydrosoluble en fonction du temps	- 52 -
Figure 33 :	Comparaisons générales des émissions.....	- 53 -

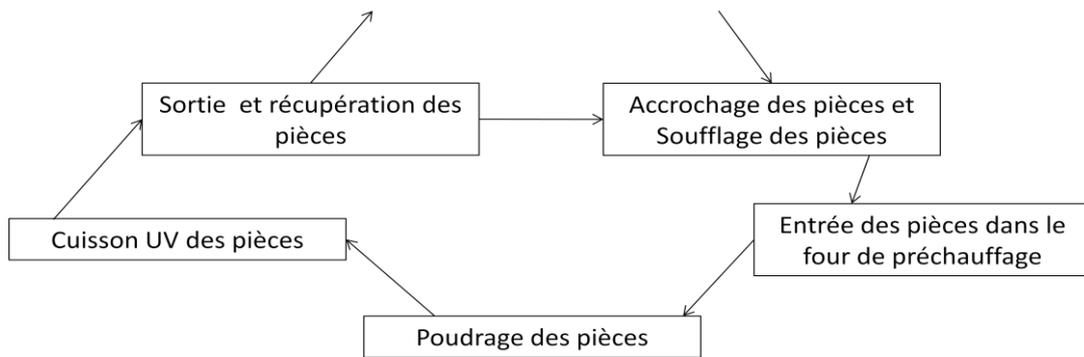
ANNEXE A : LA SOCIETE ECOFIA®

PRESENTATION DE LA SOCIETE

La société Ecofia® est une société d'éco-finition. Elle propose de laquer, vernir et teinter des bois composites ou massifs par finitions poudre. Cette société se situe à Raves dans les Vosges (88520) et a été créée en 2006 par Nicolas Mailly. La société emploie 4 personnes.

LIGNE DE PRODUCTION

L'outil de production a été conçu avec des professionnels de la peinture par poudrage. Cette ligne permet d'appliquer des poudres polymérisant à basse température ou sous rayonnement ultraviolet. Nous schématisons la ligne de production ci-dessous :



Soufflage des pièces



Préchauffage des pièces



Poudrage



Cuisson UV

Sortie des pièces



ANNEXE B : EXEMPLE DE CALCUL D'ETALONNAGE DE LA GCMS

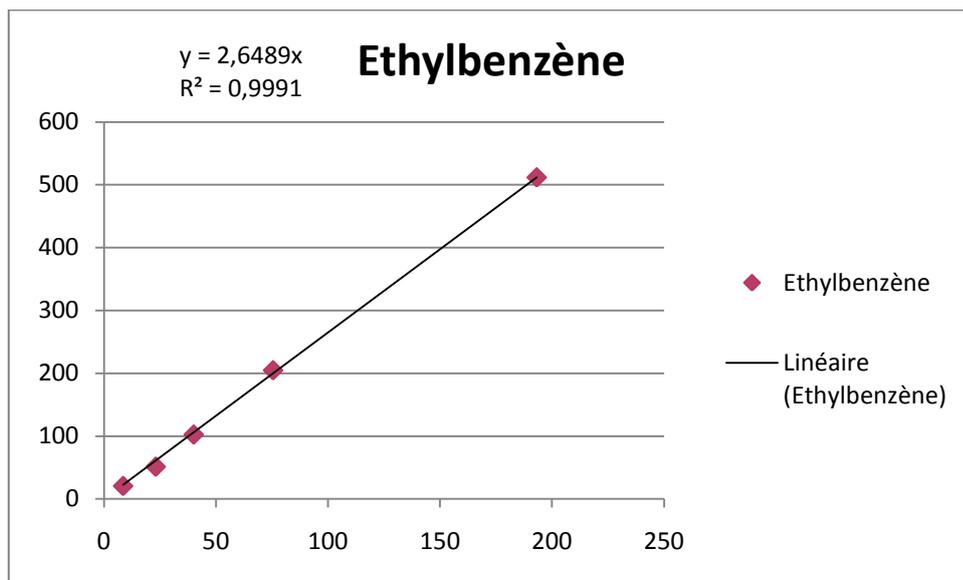
- Calcul du facteur de réponse de l'éthylbenzène par rapport au toluène D8, c'est-à-dire calcul du facteur $k_{\text{ethylbenzene/TolD8}}$ pour l'étalon à 0,1 mg/mL.

	Volume Eex Prélevé (µL)	Masse (µg)	Masse (ng)	Aire	Abscisse/T D8	A	R ²
Ethylbenzene	0,2	20,48	20480	1382	48,12785194	2,6489	0,9991
	0,5	51,2	51200	4691	86,28906187		
	1	102,4	102400	6957	75,25464639		
	2	204,8	204800	16845	271,5803127		
	5	512	512000	32132	653,0251256		

Avec $Abscisse = \frac{m_{TolD8} \times Aire_{Ethylbenzene}}{Aire_{TolD8}}$

La masse de toluène D8 injectée est égale à 97,6 ng.

On trace Abscisse = f($m_{\text{Ethylbenzene}}$) et la pente vaut le facteur $k_{\text{ethylbenzene/TolD8}}$ recherché.



- Ensuite, lors de l'étude des prélèvements, nous relevons l'aire qui correspond à l'éthylbenzène, et nous pouvons calculer la masse d'éthylbenzène qui correspond à cette aire par la formule suivante :

$$m_{\text{ethylbenzène}} = \frac{m_{\text{TolD8 injectée dans l'échantillon}} * Aire_{\text{ethylbenzene}}}{Aire_{\text{TolD8 sur la courbe}}} \times k_{A/TolD8}$$

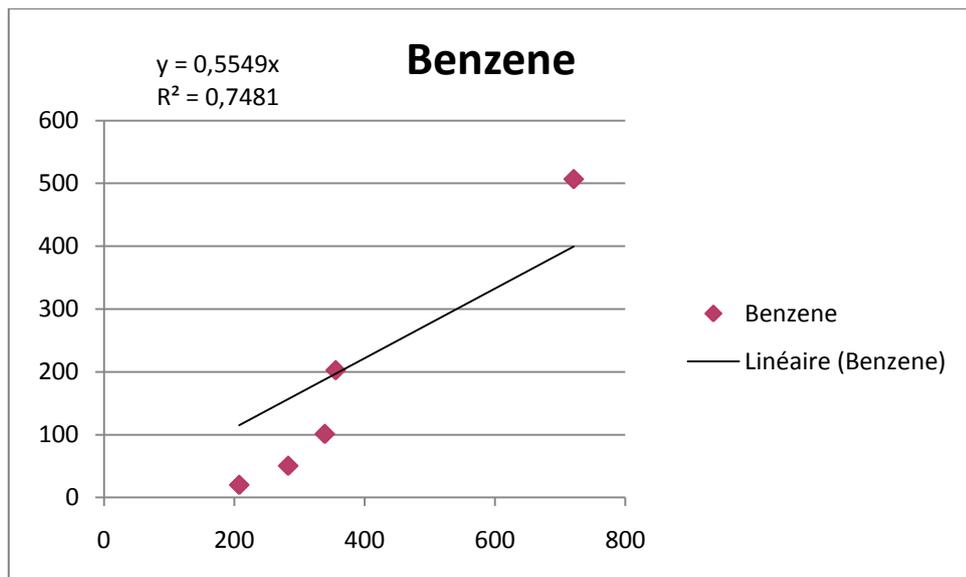
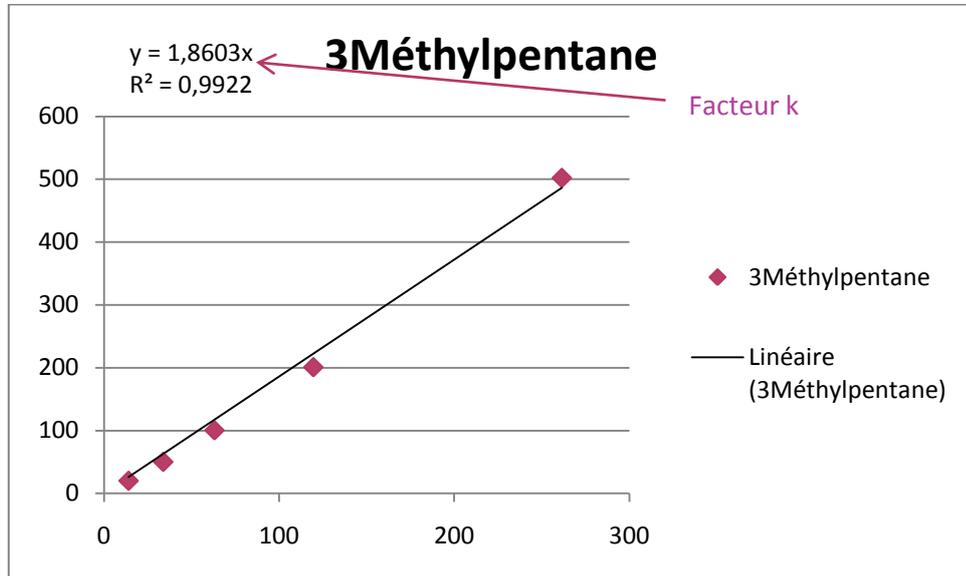
Ensuite, pour calculer l'émission totale d'éthylbenzène, nous appliquons la formule suivante :

$$Concentration_{\text{Ethylbenzene dans l'air}} = \frac{m_{\text{ethylbenzene}}}{Volume_{\text{Air prélevé}}}$$

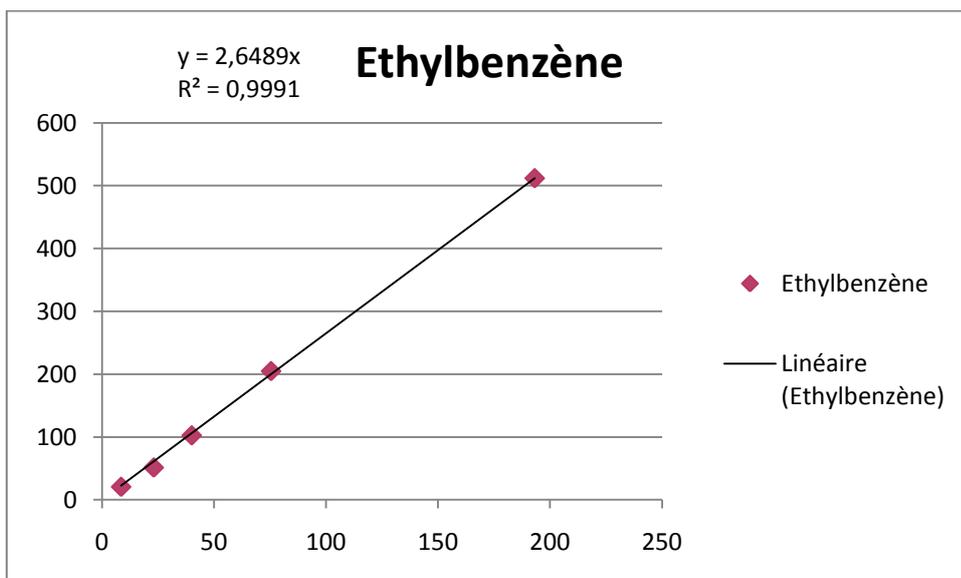
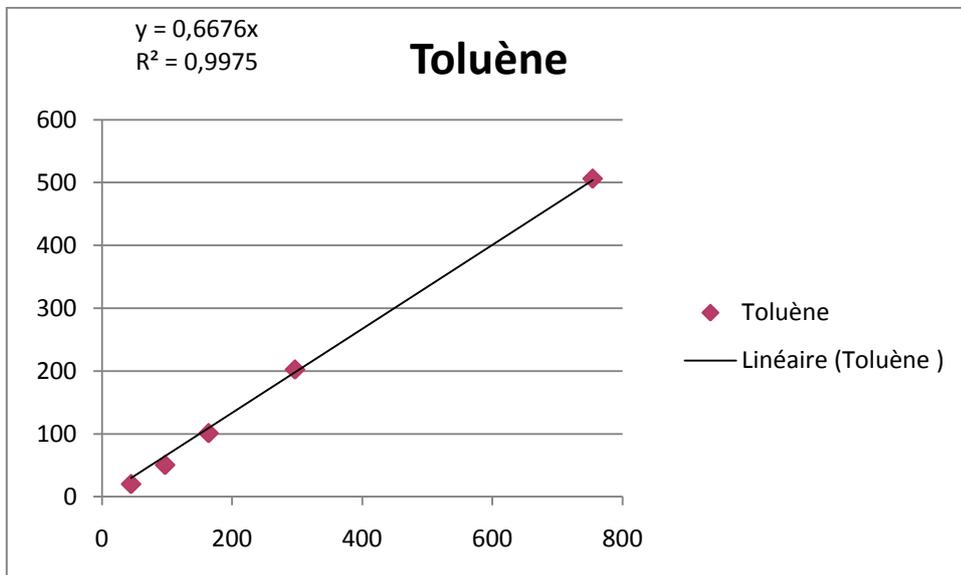
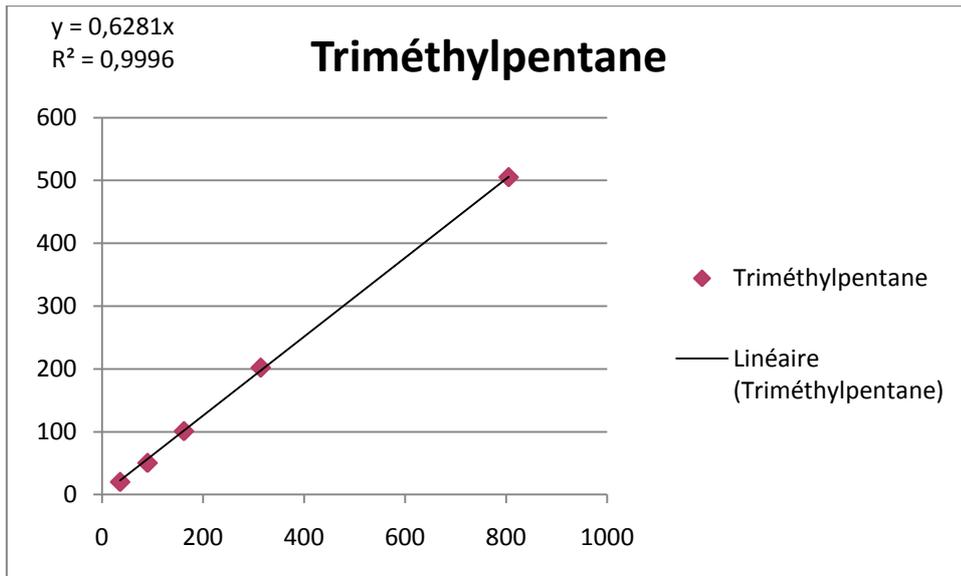
Ainsi, nous pouvons calculer les concentrations des COV dont nous connaissons le facteur k.

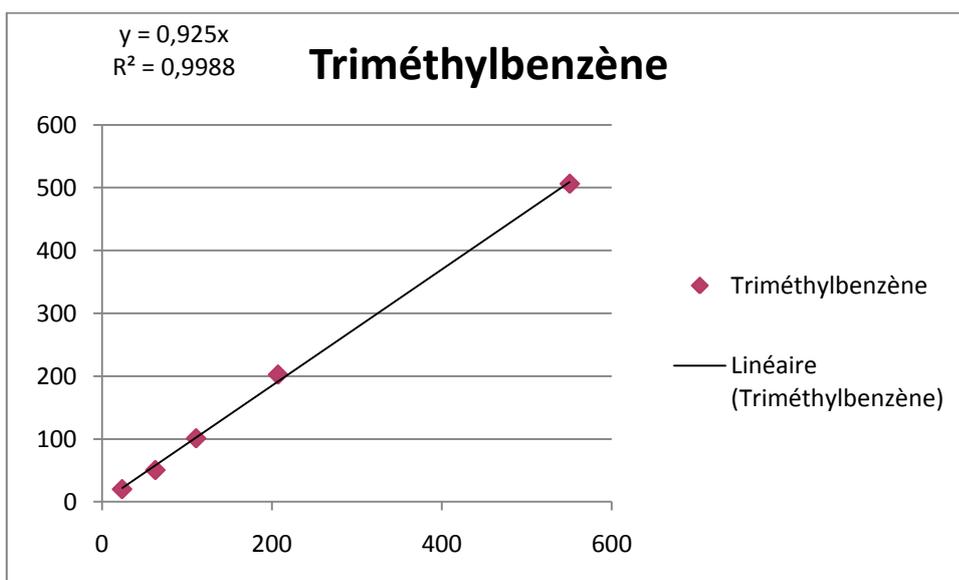
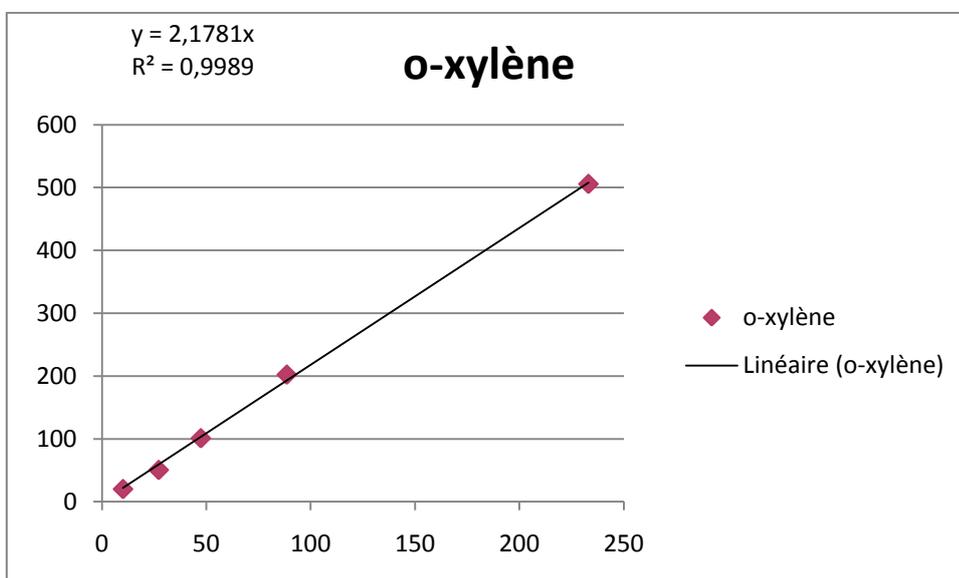
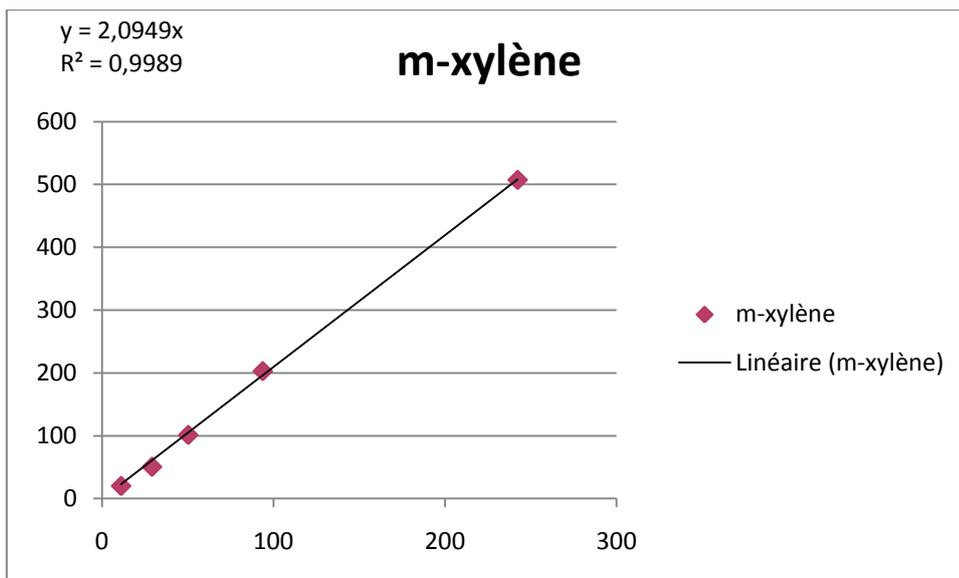
ANNEXE C : DROITES D'ETALONNAGE PAR RAPPORT AU TOLUENE D8 DE LA METHODE GCMS

Etalonnage pour l'étalon interne à 0,1 mg/mL :



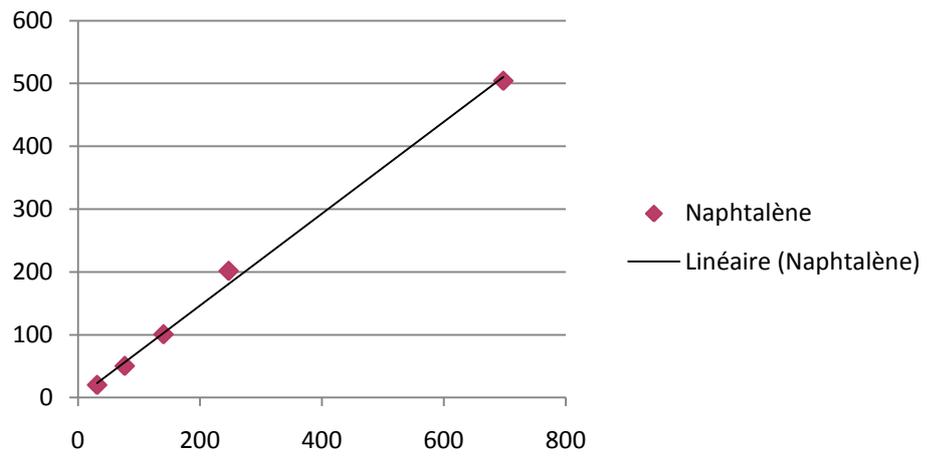
On remarque que l'étalonnage du benzène ne donne pas de résultat cohérent, on ne pourra donc pas le doser correctement lors des analyses.





$y = 0,7316x$
 $R^2 = 0,9966$

Naphtalène

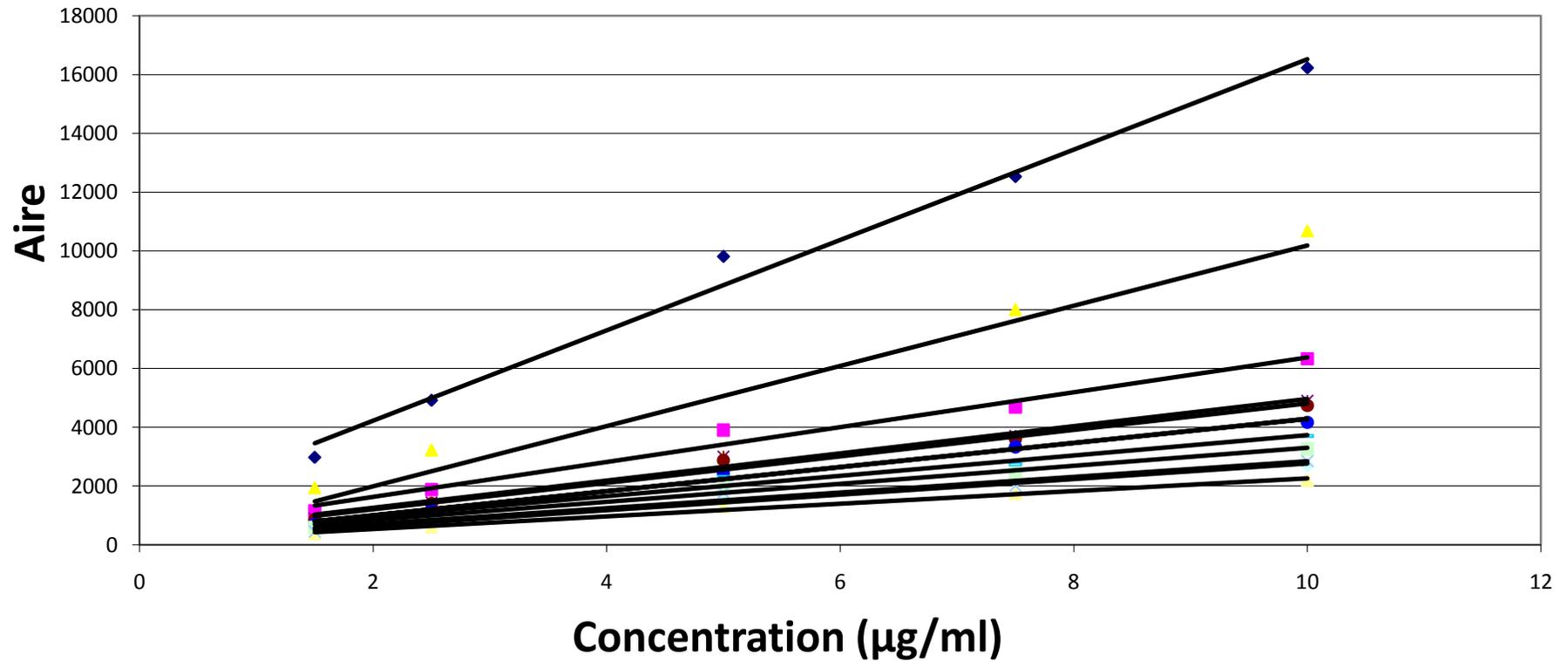


ANNEXE D : ETALONNAGE DE L'HPLC

Aldéhyde	Tr	Concentration (µg/ml)	Aire	Coefficient
Formaldéhyde-2,4-DNPH	4,5	1,5	2978,35	1766,6
	4,58	2,5	4918	
	4,51	5	9811,78	
	4,51	7,5	12531,5	
	4,56	10	16230,07	
Acétaldéhyde-2,4-DNPH	5,97	1,5	1154,71	675,37
	6,08	2,5	1880,84	
	5,97	5	3899,93	
	5,97	7,5	4688,27	
	6,05	10	6332,33	
Acrolein-2,4-DNPH Acetone-2,4-DNPH	8,14	1,5	1946,42	933,61
	8,32	2,5	3230,3	
	8,16	5	2996,79	
	8,13	7,5	8007,03	
	8,26	10	10681,2	
Propionaldehyde-2,4-DNPH	9,11	1,5	885,14	528,02
	9,32	2,5	1444,55	
	9,12	5	2996,79	
	9,11	7,5	3703,71	
	9,25	10	4893,23	
Crotonaldehyde-2,4-DNPH	11,6	1,5	851,43	512,12
	11,91	2,5	1401,71	
	11,61	5	2877,04	
	11,59	7,5	3613,26	
	11,82	10	4736,64	
Methacrolein-2,4-DNPH	12,63	1,5	706,66	456,91
	12,98	2,5	1174,44	
	12,65	5	2426,75	
	12,63	7,5	3327,73	
	12,86	10	4166,66	
2-Butanone-2,4-DNPH	13,17	1,5	739,15	436,12
	13,51	2,5	1272,95	
	13,19	5	2632,57	
	13,17	7,5	2870,9	
	13,38	10	3966,37	
Butyraldehyde-2,4-DNPH	13,64	1,5	684,42	396,05
	14,01	2,5	1091,64	
	13,66	5	2308,09	
	13,64	7,5	2733,72	
	13,87	10	3699,82	
Benzaldehyde-2,4-DNPH	15,79	1,5	460,31	294,87
	16,3	2,5	742,47	
	15,82	5	1576,38	
	15,79	7,5	2139,89	
	16,14	10	2688,1	

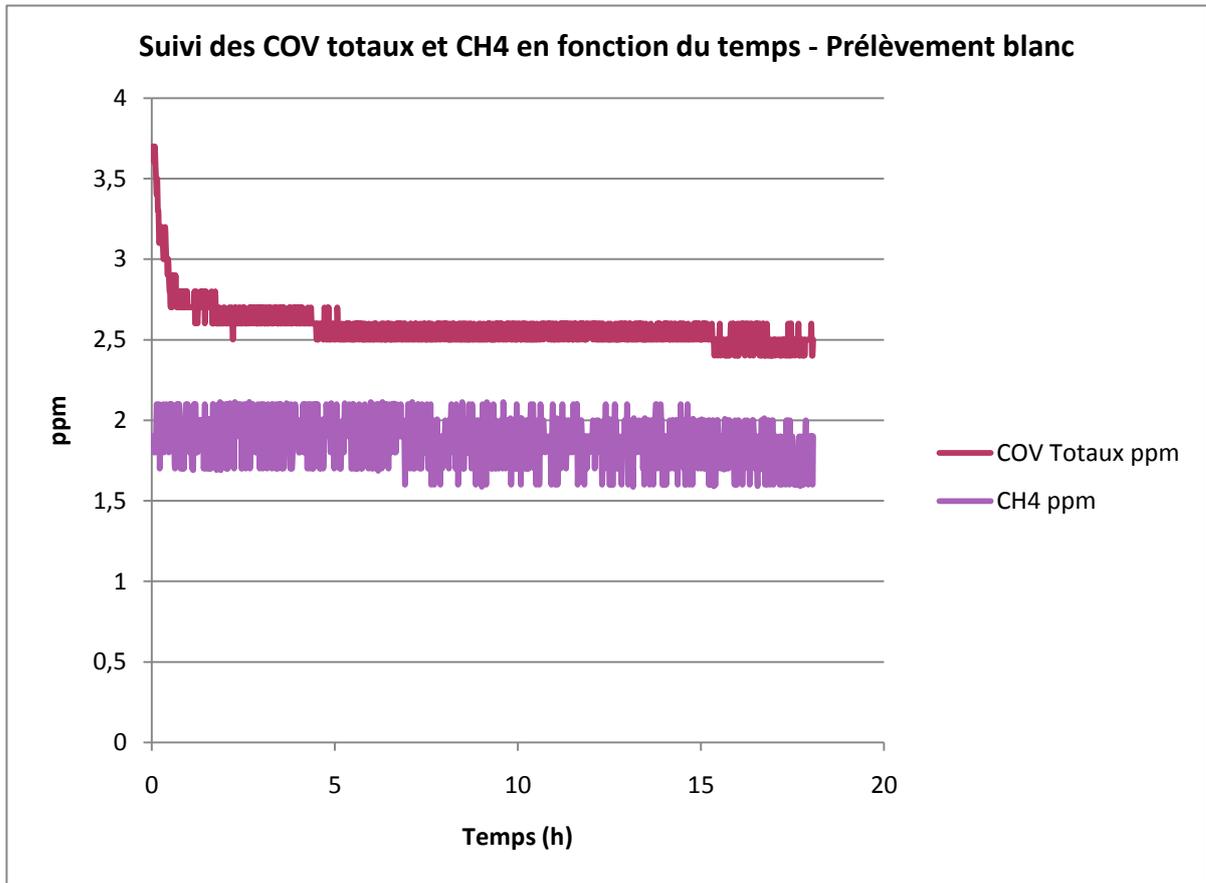
Valeraldehyde-2,4-DNPH	21,01	1,5	592,21	352,29
	21,66	2,5	968,41	
	21,04	5	2054,7	
	21,02	7,5	2433,9	
	21,39	10	3255,25	
p-Tolualdehyde-2,4-DNPH	24,8	1,5	378,83	241,4
	25,72	2,5	604,17	
	24,86	5	1303,88	
	24,82	7,5	1742,62	
	25,45	10	2192,71	
Hexaldehyde-2,4-DNPH	33	1,5	449,28	295,74
	34,16	2,5	861,75	
	33,08	5	1786,04	
	33,05	7,5	2012,03	
	33,69	10	2846,16	

Droites d'étalonnage HPLC

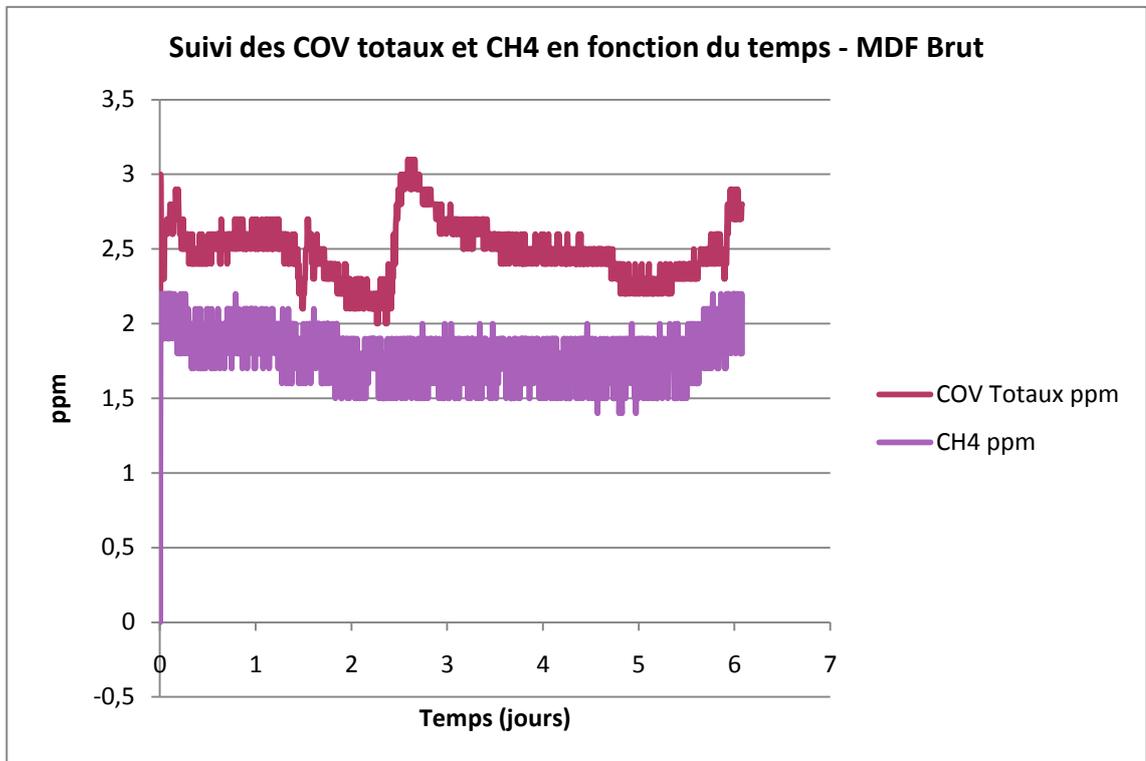


- ◆ Formaldéhyde-2,4-DNPH
- ▲ Acrolein-2,4-DNPH
- Acetone-2,4-DNPH
- Acétyaldéhyde-2,4-DNPH
- Propionaldéhyde-2,4-DNPH
- Méthacrolein-2,4-DNPH
- Butyraldéhyde-2,4-DNPH
- Benzaldéhyde-2,4-DNPH
- Valéraldéhyde-2,4-DNPH
- Crotonaldéhyde-2,4-DNPH
- 2-Butanone-2,4-DNPH

ANNEXE E : SUIVI DES COV TOTAUX LORS DU
PRELEVEMENT A BLANC



ANNEXE F : SUIVI EN COV TOTAUX LORS DU CONDITIONNEMENT DU MDF BRUT



ANNEXE G : TABLEAU RECAPITULATIF DE LA
 QUANTIFICATION DES EMISSIONS EN ALDEHYDES DU MDF
 BRUT

C en [$\mu\text{g.m}^{-3}$]	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Acroléine-acétone
1h	35,98	7,63	252,75
3jours	29,71	3,27	11,9
7jours	22,88	2,55	4,82

C en [$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$]	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Acroléine-acétone
1h	0,81	0,17	5,69
3jours	0,67	0,074	0,27
7jours	0,51	0,057	0,11

ANNEXE H : TABLEAUX RECAPITULATIFS DE LA QUANTIFICATION DES EMISSIONS EN COV DU MDF BRUT

Les résultats sont ici présentés en quantité de COV par unité de volume.

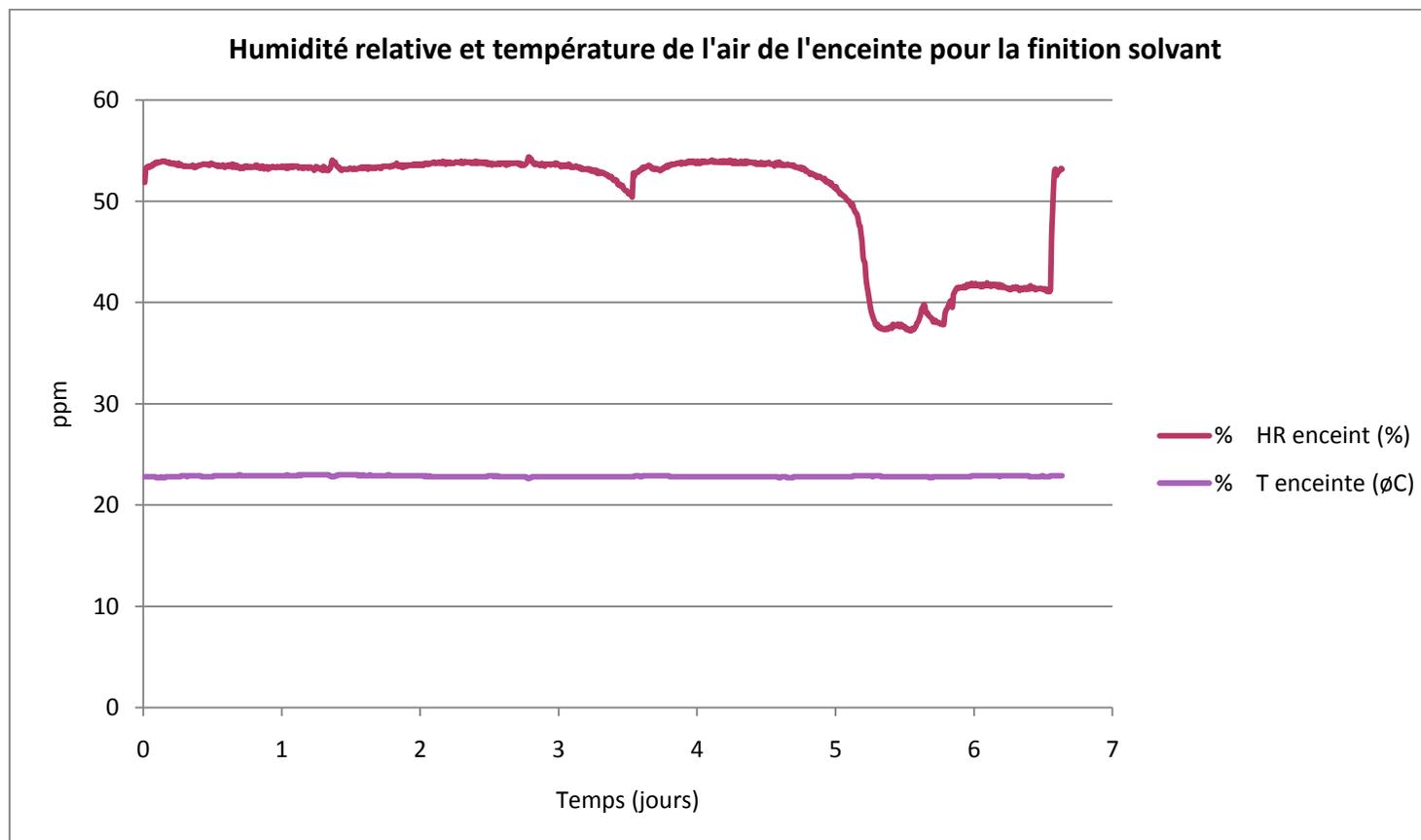
	Brut Jour 3	Brut Jour 7
-	<u>Proportion (mg/m3)</u>	<u>Proportion (mg/m3)</u>
Toluene	0,0719	0,0124
Ethylbenzene	0,0635	0,0075
m-xylene	0,2288	0,0273
o-xylene	0,0721	0,0057
1,2,3-triméthylbenzene	0,3028	0,0037
Naphtalène	0,0150	0,00050
-	<u>Proportion équivalent toluene (mg/m3)</u>	<u>Proportion équivalent toluene (mg/m3)</u>
Acetone	1,8508	Négligeable
Methylene Chloride	6,2488	Négligeable
Acide Acétique	0,6737	Négligeable
Toluene	0,0719	Négligeable
Hexanal	0,0823	Négligeable
Alpha Pinene	0,2734	Négligeable
1ethyl 2methyl benzere	0,1429	Négligeable
1,2,3-triméthylbenzene	0,2971	Négligeable
Tetradecane	0,0964	Négligeable
Nonadécane	0,0841	Négligeable
Squalene	0,0730	Négligeable
1,2,4,5-tetramethylbenzene	0,0096	Négligeable
o-cymene	0,0145	Négligeable
m-cymene	0,0064	Négligeable
Benzene	0,1347	Négligeable

Les émissions sont présentées ici en quantité émise par unité de surface du panneau et par unité de temps d'émission.

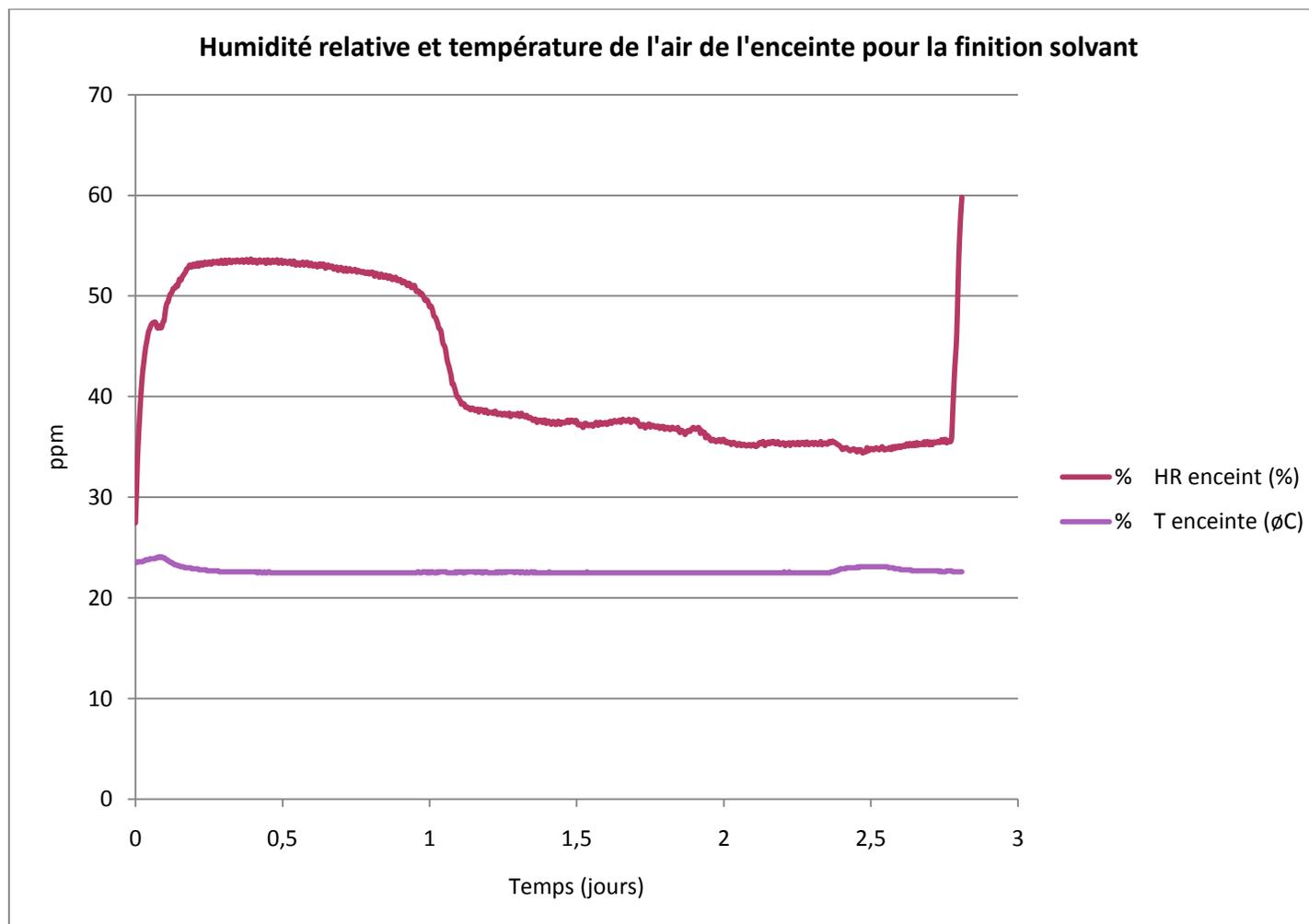
	Brut Jour 3	Brut Jour 7
	<u>Emissions ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)</u>	<u>Emissions ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)</u>
Toluene	1,630	0,283
Ethylbenzene	1,438	0,172
m-xylene	5,187	0,620
o-xylene	1,635	0,130
1,2,3-triméthylbenzene	6,862	0,085
Naphtalène	0,341	0,011
	<u>Emissions en équivalent toluène($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)</u>	<u>Emissions en équivalent toluène($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)</u>
Acetone	41,951	Négligeable
Methylene Chloride	141,640	Négligeable
Acide Acétique	15,271	Négligeable
Toluene	1,630	Négligeable
Hexanal	1,865	Négligeable
Alpha Pinene	6,198	Négligeable
1ethyl 2methyl benzene	3,239	Négligeable
1,2,3-triméthylbenzene	6,735	Négligeable
Tetradecane	2,186	Négligeable
Nonadécane	1,907	Négligeable
Squalene	1,654	Négligeable
1,2,4,5-tetramethylbenzene	0,218	Négligeable
o-cymene	0,329	Négligeable
m-cymene	0,146	Négligeable
Benzene	3,054	Négligeable

ANNEXE I : SUIVI DE L'HUMIDITE ET DE LA TEMPERATURE EN FONCTION DU TEMPS LORS DU CONDITIONNEMENT DES DIFFERENTS SYSTEMES

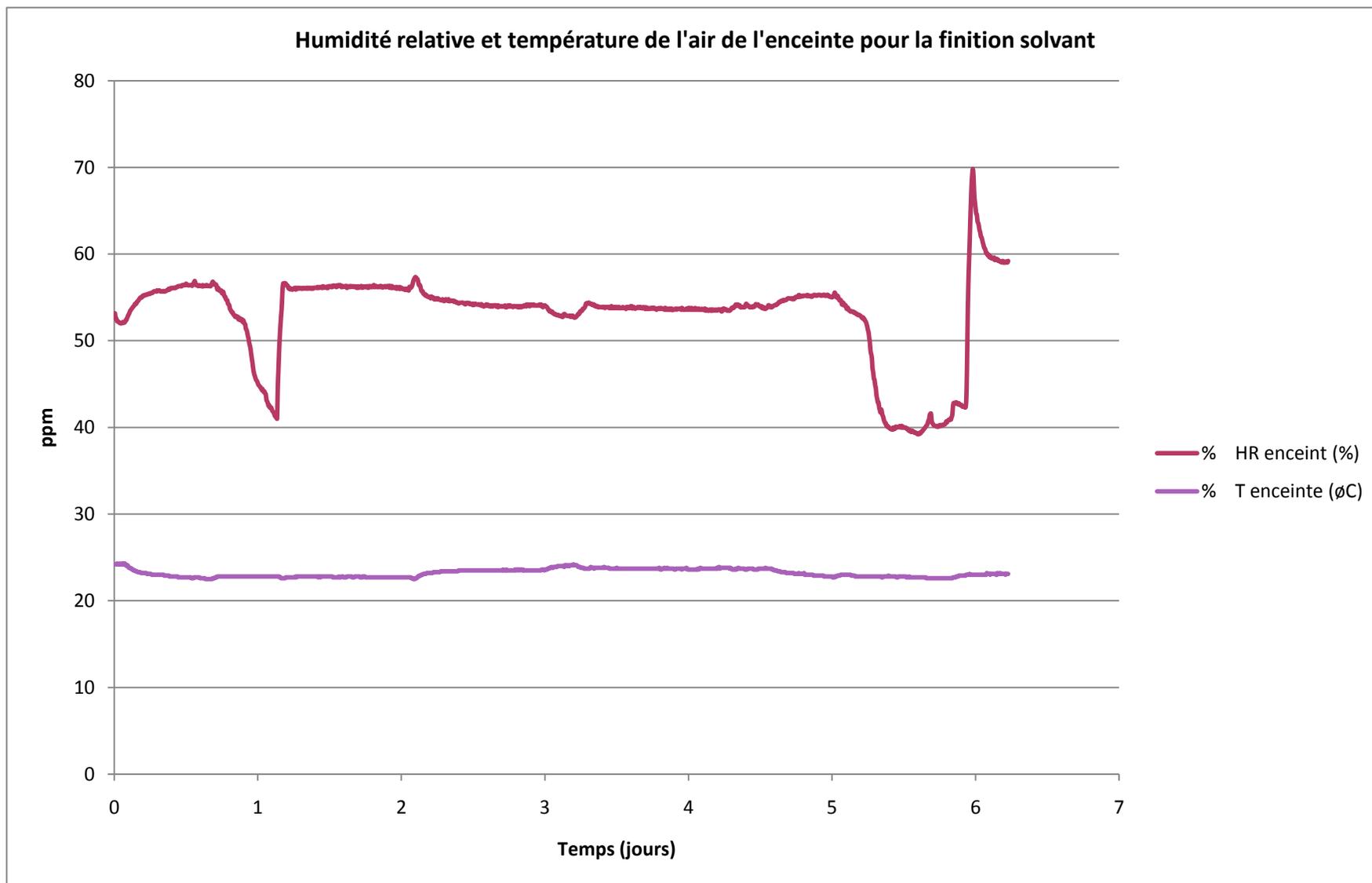
1. SYSTEME (MDF + FINITION PHASE SOLVANT)



2. SYSTEME (MDF + FINITION HYDROSOLUBLE)



3. SYSTEME (MDF + FINITION POUVRE)



**ANNEXE J : CLASSIFICATION DES MOLECULES ENTRANT
DANS LA COMPOSITION DES FINITIONS EN PHASE SOLVANT
ET HYDROSOLUBLES EN FONCTION DE LEUR TENSION DE
VAPEUR**

Nom	S	Famille	Point d'ébullition (°C)	Tension de vapeur (kPa) à 25°C	COV si Tension > 5,33kPa (10mmHg) Sinon COSV
Substances apportant un danger					
Acétate de N-butyle	Xn F				
Présentes à une concentration inférieure au seuil minimal de danger					
Toluène	Xn F	Hydrocarbures aromatiques	110	2,9	COSV
Xylène	Xn	Hydrocarbures aromatiques	139/138 /144	0,67 à 0,87	COSV
Ethylbenzène	Xn F	Hydrocarbures aromatiques	136	0,93	COSV
Propane-2-ol	Xi F	Alcool	82	32	COV
Méthyléthylcétone	Xi F	Cétone	80	10,3	COV
Acétate d'éthyle	Xi F	Ester	77	9,7	COV
Méthacrylate de méthyle	Xi F	Ester	100,5	4 à 20°C	COSV

**ANNEXE K : TABLEAUX RECAPITULATIFS DE LA
QUANTIFICATION DES EMISSIONS EN ALDEHYDES DES
DIFFERENTS SYSTEMES (MDF + FINITION)**

SYSTEME (MDF + FINITION EN PHASE SOLVANT)

C en [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Acroléine-acétone	2-butanone
1h			258,74	356,92
3 jours		3,83	37,52	94,04
7 jours	1,42	2,15	64,35	55,70

SYSTEME (MDF + FINITION HYDROSOLUBLE)

C en [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Acroléine-acétone	Propionaldéhyde	2-butanone
1h	9,66	14,90	127,30	19,34	119,21
3 jours	2,49	2,67	8,89	2,20	19,29
7 jours	2,40	2,58	8,60	2,13	18,65

SYSTEME (MDF + FINITION POUVRE)

Nombre de jours	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Acrolein-acétone	Propionaldéhyde
1h	2,97	3,38	9,55	0,40
3 jours	3,31	5,23	7,60	1,71
7 jours	2,96	3,29	6,43	1,53

ANNEXE L : RESULTAT DES ANALYSES GCMS DES FINITIONS SOLVANTS

Solvant	Jour 1	Jour 3	Jour 7
	<u>Proportion (mg/m3)</u>	<u>Proportion (mg/m3)</u>	<u>Proportion (mg/m3)</u>
Toluène	394,584	31,168	153,152
Ethylbenzène	428,774	12,819	57,521
m-xylène	1352,521	40,658	183,528
o-xylène	301,233	9,039	39,924
	<u>Proportion équivalent toluene (mg/m3)</u>	<u>Proportion équivalent toluene (mg/m3)</u>	<u>Proportion équivalent toluene (mg/m3)</u>
Acétone	194,414	79,556	778,090
Methylene Chloride	25,406	75,078	821,665
2-Butanone	40,621	Négligeable	19,208
Toluène	394,584	31,168	153,152
Acetic acid, 2-methylpropyl ester	619,268	213,562	1202,232
Acetic Acid butyl ester	161,325	223,311	1111,760
2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl	119,480	Pas de données	Pas de données
Éthylbenzène	273,160	Pas de données	Pas de données
1,3-dimethylbenzene	763,772	Pas de données	Pas de données
p-xylène	328,095	Pas de données	Pas de données
Decanedioic dibutyl ester	Pas de données	6,721	Négligeable
Squalene	Pas de données	6,787	20,699
1,2,3-triméthylbenzene	0,812	0,225	0,610
1,2,4,5-tetraméthylbenzene	1,199	0,714	0,511
o-cymène	Négligeable	0,019	Négligeable
m-cymène	Négligeable	0,005	Négligeable
Naphtalène	0,082	0,022	Négligeable
Benzène	4,049	3,380	24,216

Solvant	Jour 1	Jour 3	Jour 7
	<u>Emissions (mg/m²/h)</u>	<u>Emissions (mg/m²/h)</u>	<u>Emissions (mg/m²/h)</u>
Toluène	8,944	0,706	3,471
Éthylbenzène	9,719	0,291	1,304
m-xylène	30,657	0,922	4,160
o-xylène	6,828	0,205	0,905
	<u>Emissions en toluène équivalent (mg/m²/h)</u>	<u>Emissions en toluène équivalent (mg/m²/h)</u>	<u>Emissions en toluène équivalent (mg/m²/h)</u>
Acétone	4,407	1,803	17,637
Methylene Chloride	0,576	1,702	18,624
2-Butanone	0,921	Négligeable	0,435
Toluène	8,944	0,706	3,471
Acetic acid, 2-methylpropyl ester	14,037	4,841	27,251
Acetic Acid butyl ester	3,657	5,062	25,200
2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl	2,708	Négligeable	Négligeable
Éthylbenzène	6,192	Négligeable	Négligeable
1,3-dimethylbenzene	17,312	Négligeable	Négligeable
p-xylène	7,437	Négligeable	Négligeable
Decanedioic dibutyl ester	Négligeable	0,152	Négligeable
Squalene	Négligeable	0,154	0,469
1,2,3-triméthylbenzene	0,018	0,005	0,014
1,2,4,5-tetraméthylbenzene	0,027	0,016	0,012
o-cymène	Négligeable	0,000	Négligeable
m-cymène	Négligeable	0,000	Négligeable
Naphtalène	0,002	0,000	Négligeable
Benzène	0,092	0,077	0,549

ANNEXE M : RESULTAT DES ANALYSES GCMS DES FINITIONS HYDROSOLUBLES

Hydro	Jour 1 - court	Jour 1 long	Jour 3	Jour 7
<u>Composés</u>	<u>Proportion (mg/m3)</u>	<u>Proportion (mg/m3)</u>	<u>Proportion (mg/m3)</u>	<u>Proportion (mg/m3)</u>
Toluene	1,234	0,892	0,075	0,188
Ethylbenzene	0,682	0,122	0,018	0,159
m-xylene	2,394	0,520	0,089	0,594
o-xylene	0,519	0,109	0,019	0,137
1,2,3-triméthylbenzene	0,224	0,080	0,023	0,164
Naphtalène	Négligeable	Négligeable	Négligeable	Négligeable
<u>Composés</u>	<u>Proportion équivalent toluene (mg/m3)</u>			
Acetone	3,381	1,290	0,074	0,148
Methylene Chloride	4,500	Négligeable	Négligeable	Négligeable
2-Butanone	0,830	1,374	0,031	0,068
Acide Acétique	2,779	2,954	0,102	0,019
Toluène	1,234	0,892	0,075	0,188
2-methylpropyl ester acide acétique	3,851	6,565	0,531	0,907
Butylester acide acétique	4,100	6,361	0,567	0,950
2-butoxy-ethanol	79,330	109,811	6,435	8,938
2-propanol, 1-(2-methoxy-1-methylethoxy)-	230,108	309,792	20,810	32,730
2-propanol, 1-(2-methoxypropoxy)-	291,249	200,632	32,351	60,152
M-pyrol	40,868	41,471	6,826	7,852
Decanedioic acid, dibutyl ester	10,283	Traces	Traces	Traces
Eicosane	1,115	Traces	Traces	Traces
Pentacosane	2,837	Traces	Traces	Traces
Tetracosane	5,007	Traces	Traces	Traces
Idem	0,652	Traces	Traces	Traces
Squalene	3,696	Traces	Traces	Traces

Hexatriacontane	2,287	Traces	Traces	Traces
Benzene	1,538	0,757	0,057	0,211
2-propanol, 1-(2-methoxy-1-methylethoxy)-	1,248	0,856	0,040	0,103
2-propanol, 1-(2-methoxypropoxy)-	1,821	0,548	0,098	0,054
1,2,4,5-tetramethylbenzene	0,048	0,033	0,010	0,019

	Jour 1 - court	Jour 1 long	Jour 3	Jour 7
<u>Composés</u>	<u>Emissions (µg/m²/h)</u>	<u>Emissions (µg/m²/h)</u>	<u>Emissions (µg/m²/h)</u>	<u>Emissions (µg/m²/h)</u>
Toluene	27,962	20,211	1,694	4,266
Ethylbenzene	15,449	2,762	0,417	3,593
m-xylene	54,258	11,784	2,006	13,470
o-xylene	11,767	2,470	0,427	3,109
1,2,3-triméthylbenzene	5,081	1,810	0,522	3,710
Naphtalène	Négligeable	Négligeable	Négligeable	Négligeable
<u>Composés</u>	<u>Emissions en équivalent toluène(µg/m²/h)</u>			
Acetone	76,639	29,234	1,670	3,364
Methylene Chloride	101,994	Négligeable	Négligeable	Négligeable
2-Butanone	18,806	31,134	0,695	1,550
Acide Acétique	62,985	66,966	2,301	0,429
Toluène	27,962	20,211	1,694	4,266
2-methylpropyl ester acide acétique	87,280	148,797	12,036	20,564
Butylester acide acétique	92,933	144,186	12,855	21,533
2-butoxy-ethanol	1798,149	2489,051	145,852	202,593
2-propanol, 1-(2-methoxy-1-methylethoxy)-	5215,789	7021,946	471,691	741,889
2-propanol, 1-(2-methoxypropoxy)-	6601,653	4547,651	733,295	1363,450

M-pyrol	926,344	940,015	154,723	177,969
Decanedioic acid, dibutyl ester	233,070	Négligeable	Négligeable	Négligeable
Eicosane	25,277	Négligeable	Négligeable	Négligeable
Pentacosane	64,306	Négligeable	Négligeable	Négligeable
Tetracosane	113,488	Négligeable	Négligeable	Négligeable
Idem	14,778	Négligeable	Négligeable	Négligeable
Squalene	83,768	Négligeable	Négligeable	Négligeable
Hexatriacontane	51,842	Négligeable	Négligeable	Négligeable
Benzene	34,867	17,166	1,285	4,780
2-propanol, 1-(2-methoxy-1-methylethoxy)-	28,299	19,409	0,915	2,341
2-propanol, 1-(2-methoxypropoxy)-	41,276	12,414	2,213	1,219
1,2,4,5-tetramethylbenzene	1,089	0,741	0,224	0,429

ANNEXE N : RESULTAT DES ANALYSES GCMS DES FINITIONS POUFRE

	Jour 1	Jour 3	Jour 7
	<u>Proportion (mg/m3)</u>	<u>Proportion (mg/m3)</u>	<u>Proportion (mg/m3)</u>
Toluene	0,257	0,375	0,302
Ethylbenzene	0,335	0,530	0,468
m-xylene	1,242	2,058	1,696
o-xylene	0,262	0,436	0,360
Naphtalène	0,026	0,051	0,033
<u>Composés</u>	<u>Proportion équivalent toluene (mg/m3)</u>	<u>Proportion équivalent toluene (mg/m3)</u>	<u>Proportion équivalent toluene (mg/m3)</u>
Acetaldehyde	0,244	0,553	0,467
Acetic acid, hydrazyde	0,281	0,320	0,635
Methylene chloride	0,173	0,756	0,847
2-Butanone	0,128	0,263	0,000
Benzene	0,385	0,777	0,632
Toluene	0,257	0,375	0,302
Acetic acid, 2 methylpropylester	1,400	1,557	1,908
Hexanal	0,336	0,415	0,504
Acetic acid, butyl ester	1,405	1,844	1,908
alpha Pinene	0,847	0,889	0,724
2-propanol, 1-(2-methoxy-1-methylethoxy)-	1,254	0,305	0,952
IDEM	1,703		1,062
Alpha Pinene	0,853	1,156	0,920
2-propanol,1-(2-methoxypropoxy)-	2,963	0,305	2,420
1-methyl-2-Pyrrolidinone	1,232	1,395	1,206
Undecane	0,226	0,373	0,337
Nonanal	0,308	0,540	0,561

Cyclopentasiloxne, decamethyl	0,636	0,922	0,615
Dodecane	0,275	0,464	0,393
Dipropylene glycol	1,454	1,800	1,235
Idem	2,191	2,980	1,823
Cyclohexailoxane, dodecamethyle	0,136	0,141	0,137
2,6-dimethylheptadecane	0,170	0,159	0,190
Tetradecane	0,254	0,419	0,300
(+) Longifolene	0,147	0,149	0,197
Pentadecane	0,230	0,470	0,327
Hexadecane	0,194	0,401	0,302
Docosane	0,318	0,338	0,458
Decanedioic acid, dibutylester	1,576	28,620	12,864

	Jour 1	Jour 3	Jour 7
	<u>Emissions ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)</u>	<u>Emissions ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)</u>	<u>Emissions ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)</u>
Toluene	0,582	0,851	0,685
Ethylbenzene	0,759	1,201	1,060
m-xylene	2,814	4,665	3,844
o-xylene	0,595	0,988	0,817
Naphtalène	0,059	0,116	0,074
	<u>Emissions en équivalent toluène($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)</u>	<u>Emissions en équivalent toluène($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)</u>	<u>Emissions en équivalent toluène($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)</u>
Acetaldehyde	0,553	1,252	1,059
Acetic acid, hydrazyde	0,637	0,726	1,440
Methylene chloride	0,393	1,713	1,919
2-Butanone	0,290	0,597	0,000
Benzene	0,873	1,761	1,432

Toluene	0,582	0,851	0,685
Acetic acid, 2 methylpropylester	3,174	3,529	4,325
Hexanal	0,761	0,940	1,141
Acetic acid, butyl ester	3,184	4,181	4,325
alpha Pinene	1,921	2,015	1,641
2-propanol, 1-(2-methoxy-1-methylethoxy)-	2,843	0,690	2,158
IDEM	3,861	0,000	2,406
Alpha Pinene	1,934	2,619	2,086
2-propanol,1-(2-methoxypropoxy)-	6,715	0,690	5,484
1-methyl-2-Pyrrolidinone	2,792	3,162	2,733
Undecane	0,513	0,845	0,763
Nonanal	0,698	1,223	1,271
Cyclopentasiloxne, decamethyl	1,441	2,089	1,393
Dodecane	0,623	1,051	0,891
Dipropylene glycol	3,296	4,080	2,799
Idem	4,967	6,754	4,133
Cyclohexailoxane, dodecamethyle	0,308	0,319	0,311
2,6-dimethylheptadecane	0,384	0,361	0,432
Tetradecane	0,575	0,949	0,679
(+) Longifolene	0,334	0,338	0,447
Pentadecane	0,521	1,065	0,741
Hexadecane	0,440	0,908	0,683
Docosane	0,721	0,765	1,039
Decanedioic acid, dibutylester	3,572	64,872	29,158

RESUME

Mots clés: air intérieur - pollution et santé – formaldéhyde – COV – MDF – finition poudre

L'image du MDF employé dans l'ameublement des habitats est ternie par les émanations de COV et de formaldéhyde dans l'air intérieur. Ces rejets proviennent à la fois des adhésifs constituant le MDF et des finitions habituellement appliquées : finitions en phase solvant, et plus récemment les finitions hydrosolubles.

Aujourd'hui une alternative émerge : les finitions poudres. Les technologies actuelles permettent une mise en œuvre efficace et performante de ces finitions sur le bois et ses matériaux dérivés, spécialement sur le MDF. Ces finitions répondent particulièrement à la Directive Européenne 1999/13/CEE sur la réduction des émissions de COV. Elles pourraient également jouer un effet « barrière » face aux émissions du MDF : notre objectif est de le vérifier.

L'étude menée consiste à quantifier et analyser les émissions de MDF brut, de MDF avec vernis hydrosoluble, vernis en phase solvant et vernis poudre. L'étude se déroule en deux temps. La première phase est mise en place à partir des normes NF EN ISO 16 000-1 à 11, relatives au contrôle de la pollution de l'air intérieur ; elle consiste en des prélèvements d'air et un suivi des émissions des systèmes étudiés dans une enceinte climatisée. Dans un deuxième temps, nous analysons les prélèvements par chromatographie en phase gaz couplée à une spectroscopie de masse (GC-MS) pour les COV et une chromatographie liquide en phase inverse (HPLC) pour les aldéhydes afin de doser les polluants en présence suivant le type de finition choisi.

ABSTRACT

Keywords : Indoor air - health and pollution - formaldehyde – VOC – MDF – Coating powder

The image of MDF used in furniture habitat is tarnished by the VOCs and formaldehyde emanation in indoor air. These emissions come from both adhesives component of MDF and from coatings usually applied: solvent-based coatings, and more recently water-soluble coatings.

Nowadays an alternative emerges: coatings powder. Current technologies allow efficient implementation and performance of these coatings on wood and wood-based materials, especially on the MDF. Those coatings particularly fit to the European Directive 1999/13/EC on the reduction of VOC emissions. They could also function as an effective "barrier" against the MDF emissions: our objective is to check it.

The study consists in quantifying and analyzing emissions from raw MDF, MDF with soluble varnish, solvent-based varnish and varnish powder. The study takes place in two stages. The first step is implemented using norm NF EN ISO 16 000-1 to 11 focus on the control of indoor air pollution and consists of samples of air and emission monitoring systems studied in a conditioning chamber. In a second step, we analyze the samples by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) for VOCs and a reverse phase liquid chromatography (HPLC) for aldehydes in order to measure the quantity of pollutants in each type of coating chosen.