



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 projet fin d'étude
- Promotion 2011 -**

**Qualité de l'air intérieur en présence d'éco-
panneaux de particules**

**Kebbi Zineb
Michenot Fanny
2010 / 2011**

Enseignants responsables : Mme Caroline Rogaume et Mr Antonio Pizzi

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier les personnes qui nous ont aidées tout au long du projet.

Mme Caroline Rogaume qui a toujours été disponible pour nous écouter.

Mlle Paola Navarrete qui a été d'une aide précieuse que ce soit pour la fabrication des panneaux ou pour surveiller le déroulement des prélèvements lorsque nous étions en cours.

Mr Eric Masson sans qui nous n'aurions jamais pu maîtriser rapidement le fonctionnement des chromatographes.

Mr Stéphane Aubert qui a nous a aidées à régler les soucis techniques auxquels nous avons été confrontées pendant le déroulement du projet.

Mme Marie – Laure Antoine sur qui on a pu compter pour passer les commandes de matériels nécessaires au plus tôt possible.

SOMMAIRE

PRINCIPALES NOTATIONS.....	1
INTRODUCTION.....	2
- PARTIE 1 - LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	3
1. PREPARATION DES EPROUVETTES D'ESSAI.....	3
1.1. <i>La colle à base de tanins de mimosa.....</i>	3
1.2. <i>La colle à base de lignine et de tanins.....</i>	5
1.3. <i>La fabrication des panneaux de particules</i>	8
2. LA CHAMBRE DE TEST D'EMISSIONS.....	10
2.1. <i>Réglages des conditions dans la chambre d'émissions.....</i>	11
2.1.1. La température et l'humidité relative.....	11
2.1.2. Le débit d'air	12
2.2. <i>Le prélèvement des émissions des panneaux</i>	12
2.2.1. La fixation des composés dans les cartouches	12
2.2.2. La durée de prélèvement	13
2.2.3. Les intervalles de prélèvement.....	14
- PARTIE 2 - LES OUTILS D'ANALYSE DES PRELEVEMENTS.....	15
1. HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY	15
1.1. <i>Le principe de fonctionnement de la HPLC.....</i>	15
1.1.1. Introduction de l'échantillon liquide.....	16
1.1.2. La colonne de partage liquide – liquide.....	16
1.1.3. Détection des composés.....	16
1.2. <i>L'étalonnage de la HPLC</i>	17
1.3. <i>L'analyse des prélèvements effectués dans la chambre</i>	19
1.3.1. La dilution des composés fixés dans la cartouche.....	19
1.3.2. Les précautions d'utilisation de la HPLC	20
1.3.3. Calculs des émissions des aldéhydes et cétones	20
2. GAS CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROMETRY	21
2.1. <i>Le principe de fonctionnement de la TD/GC – MS</i>	21
2.1.1. L'introduction des échantillons.....	22
2.1.2. La chromatographie en phase gazeuse.....	22
2.1.3. La spectrométrie de masse	22
2.2. <i>La première étape du projet.....</i>	23
2.2.1. L'identification des composés	23
2.2.2. Choix de la méthode pour la quantification	24
2.3. <i>La seconde étape du projet</i>	25
2.3.1. Le dopage des cartouches	25
2.3.2. L'étalonnage de la GC – MS	26
2.3.3. Calculs des émissions des COV	28
3. L'ANALYSEUR DE COV TOTAUX	29
- PARTIE 3 - RESULTATS ET INTERPRETATIONS.....	30
1. EMISSION D'ALDEHYDES	30
1.1. <i>Le formaldéhyde</i>	30
1.1.1. Résultats et commentaires	30
1.1.2. Interprétation des résultats	31
1.2. <i>L'acétaldéhyde.....</i>	33
1.2.1. Résultats et commentaires	33
1.2.2. Interprétation des résultats	33
1.3. <i>Acétone – Acroléine</i>	35
1.3.1. Résultats et commentaires	35
1.3.2. Interprétation des résultats	36
2. EMISSION DE COV	36
2.1. <i>Les hydrocarbures aromatiques.....</i>	36
2.1.1. Résultats et commentaires	37
2.1.2. Interprétation des résultats	38
2.2. <i>Les terpènes</i>	39

SOMMAIRE

2.3. <i>Autres pistes de réflexion</i>	40
3. L'ANALYSEUR COV TOTAUX	42
CONCLUSION	44
BIBLIOGRAPHIE.....	45
ANNEXE 1 – PROFIL DE DENSITE PANNEAU COLLE UF	47
ANNEXE 2 - PROFIL DE DENSITE PANNEAU COLLE TANINS HEXAMINE	48
ANNEXE 3 - LES METHODES DE QUANTIFICATION DU FORMALDEHYDE	49
ANNEXE 4 – DESCRIPTION DES COMPOSES DOSES	51
ANNEXE 5 – CHROMATOGRAMME D'UN PRELEVEMENT D'ALDEHYDES ET DE CETONES ..	58
ANNEXE 6 – RESULTATS DES EMISSIONS DES ALDEHYDES ET CETONES.....	59
ANNEXE 7 – RESULTATS DES EMISSIONS DES COV	61
RESUMÉ	65
ABSTRACT	65

PRINCIPALES NOTATIONS

GC-MS : *Chromatographie en phase gazeuse associée à un spectromètre de masse*

HPLC : *Chromatographie en phase liquide*

COV : *Composés Organiques Volatils*

UF : *Colle Urée Formaldéhyde*

MOE : *Module d'élasticité*

DNPH : *2,4 – dinitrophénylhydrazine*

GRO : *Gazoline Range Organics. Il s'agit de la solution utilisée pour étalonner la GC – MS.*

SIR : *Selected Ion Recording. Il s'agit de la méthode utilisée par la GC – MS pour doser les composés.*

Dans la suite les expressions

« Climpack » : *nom commercial de la chambre de test d'émissions.*

« Le panneau UF » désigne *le panneau fabriqué avec la colle UF.*

« Le panneau tanins» est *le panneau fabriqué par la colle à base de tanins*

« Le panneau lignine/tanins» est *le panneau fabriqué avec le mélange collant constitué de lignine et de tanins.*

INTRODUCTION

L'utilisation massive de composites à base de bois fabriqués avec des colles synthétiques dans les habitats soulève de plus en plus la problématique des émissions de formaldéhyde. En effet, ce composé paraît comme essentiel dans la fabrication des colles à base d'urée, de mélamine ou de phénol. Mais il est aussi toxique et dangereux pour la santé.

Depuis peu, un observatoire de la qualité de l'air intérieur a été mis en place en France pour étudier cet aspect souvent négligé dans le passé par rapport à l'air extérieur qui demeure moins pollué que l'air intérieur.

Ce sont ces émissions de formaldéhyde mais aussi de COV, en général, qui conduisent à la formulation de nouvelles résines naturelles. Des composés tels que les tanins ou la lignine peuvent être utilisés pour fabriquer des colles sans formaldéhyde. Les panneaux fabriqués avec ces colles répondent parfaitement aux exigences mécaniques.

Depuis la validation de la loi portant sur l'étiquetage des produits de construction à partir du 1^{er} Janvier 2012, il est nécessaire de procéder à l'évaluation des émissions de tout produit avant sa mise sur le marché. C'est dans cette perspective que le présent projet a été mis en place.

Il s'agit d'évaluer les émissions de formaldéhyde et de COV de panneaux fabriqués avec plusieurs formulations de colles. Ces produits sont toxiques et dangereux pour la santé humaine, dont la présence dans les habitats peut susciter des inquiétudes.

- PARTIE 1 - LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1. PREPARATION DES EPROUVETTES D'ESSAI

1.1. La colle à base de tanins de mimosa

Les tanins sont en provenance de Tanzanie et commercialisés par l'entreprise Silva, S.Michele Mondovi, en Italie [1]. Les tanins ont aussi été utilisés en faible proportion dans les colles industrielles à base d'urée ou de mélamine dans le but de diminuer les émissions de formaldéhyde [2].

Ce sont les tanins condensés à base de polyphénols qui sont utilisés, par opposition aux tanins hydrolysables à base de phénols simples. Le motif de base est de type flavonoïde constitué de deux cycles. L'anneau A est de type résorcine, l'anneau B peut être de type pyrogallol (présence du groupe hydroxyle au niveau de C_{5'}) ou de type catéchol (absence du groupe hydroxyle sur C_{5'}) comme représenté ci-dessous.

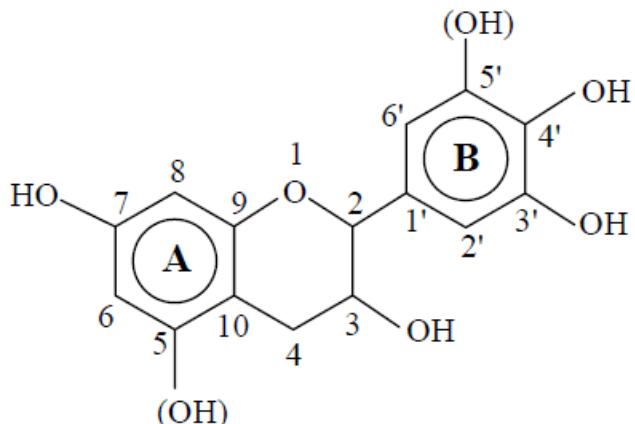


Figure 1: Structure d'un monoflavonide (Pizzi 1983).

Les tanins de mimosa sont constitués de 65 à 80 % [3] par des monoflavonoïdes représentés sur la Figure 2. Ces tanins sont préférés aux tanins de pin car ces derniers sont extrêmement réactifs. Il arrive que le mélange collant ait réticulé avant même d'avoir été appliqué sur le bois.

Les motifs sont : pyrogallol (I), le catéchol (II), le Phloroglucin – pyrogallol (III) et le Phloroglucin – Catéchol (IV). Les sites les plus réactifs (C₆ et C₈) flavonoïdes sont mis en évidence sur la figure ci-dessous.

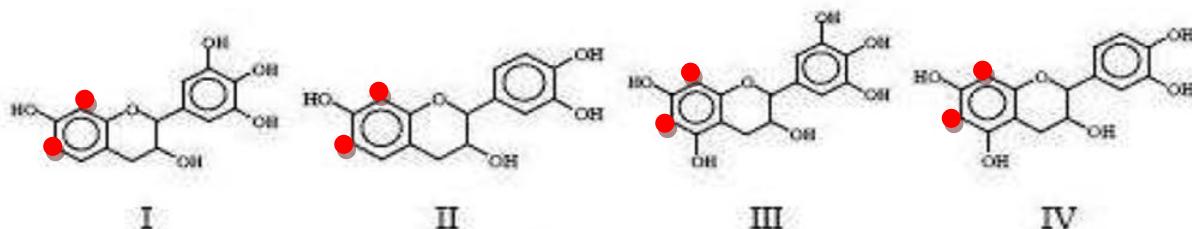


Figure 2 : Les principaux constituants des polymères de tanins de mimosa.

Pour la fabrication de la colle, les réactifs et les quantités utilisés sont listés ci-dessous :

- 100 g de tanins de mimosa
- 83 g d'eau distillée
- 19 g de soude à 33%
- 20 g d'hexamine à 30%

Les réactifs, hormis l'hexamine, sont mélangés avec un agitateur magnétique dans un bêcher de 500 mL. Il faut contrôler le pH de la solution en permanence. En cas de diminution, il faut ajouter autant de soude que nécessaire pour augmenter le pH jusqu'à 10. L'agitation se poursuit jusqu'à dilution de la poudre de tanins et stabilisation du pH à 10.

A ce stade, la solution peut être conservée telle quelle pendant une journée maximum avant d'ajouter l'hexamine qui agit en tant que durcisseur peu de temps avant la fabrication du panneau. Les 20 g d'hexamine sont ajoutés à 91 g du mélange collant préparé précédemment.

Les tanins établissent des ponts di- et tribenzylamine ($\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2$) et ($\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2) - \text{CH}_2$) avec l'hexamine (Figure 3).

Dans le cas d'utilisation du formaldéhyde ou du paraformaldéhyde, les tanins de mimosa sont activés et ont tendance à autocondenser au lieu de réagir avec le durcisseur. Dans ce cas, ces tanins n'auraient pas un pouvoir adhésif [4]

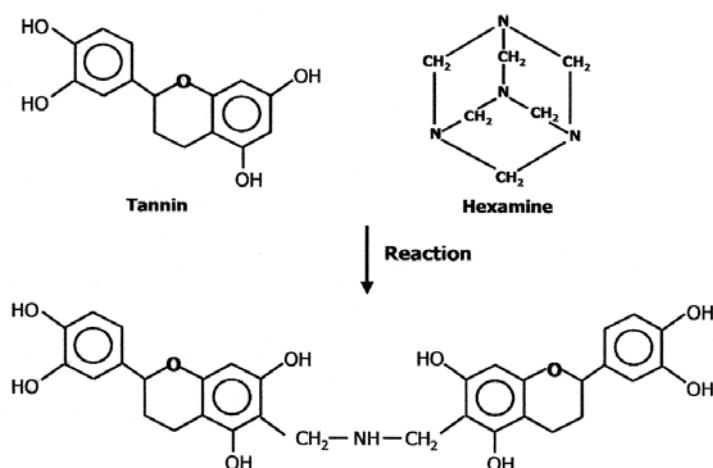


Figure 3 : Réaction des tanins avec l'hexamine.

1.2. La colle à base de lignine et de tanins

La lignine est le produit naturel et renouvelable le plus abondant sur terre après la celluloses. C'est un polymère à base de phénols dont la structure complexe et la proportion varient d'un végétal à un autre. Figure 4.

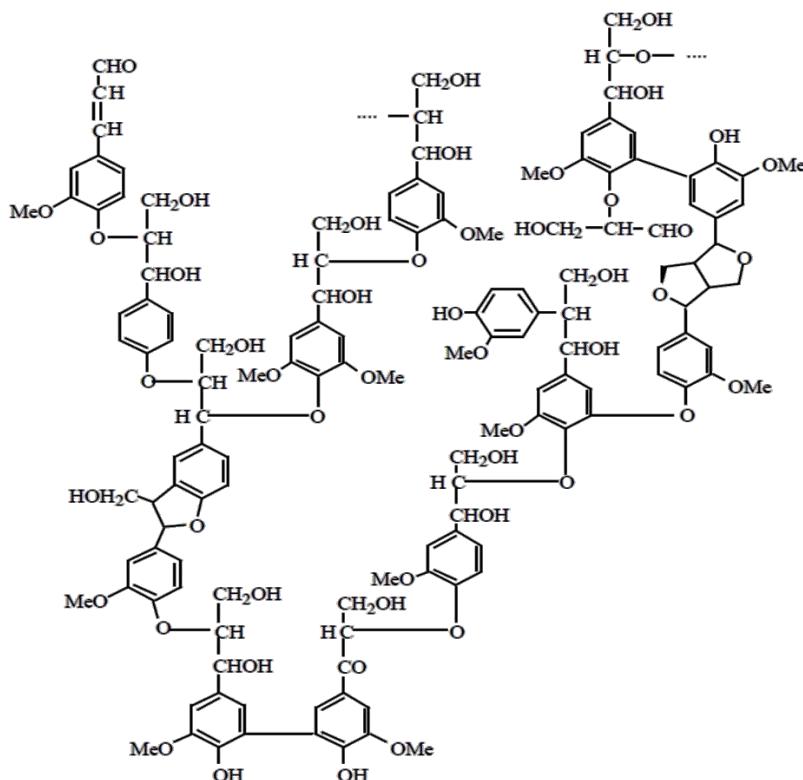


Figure 4 : Structure de la lignine d'épicéa (selon Alder) [5].

La lignine utilisée provient de la paille de blé, elle est commercialisée par la Compagnie industrielle de la Matière Végétale, Reims en France [1].

La lignine étant peu réactive, il est nécessaire de la mélanger avec le glyoxal (CHO_2). Ce mélange permet de créer des groupes méthylols (CH_2OH) plus réactifs. Cependant, la lignine glyoxalée ne réagit pas aussi bien et aussi rapidement que le complexe tanins de mimosa – hexamine. Pour cette raison, le mélange collant à base de lignine est renforcé avec la solution de tanins/hexamine dans les proportions massiques 50/50. Ce mélange final se fait juste avant l'encollage des particules.

Les réactifs et les quantités utilisés sont listés ci-dessous :

100 g de lignine de paille de blé

132 g d'eau distillée

60 g de glyoxal à 40%

117 g de soude à 30%

La soude est ajoutée en petites quantités au mélange lignine – eau distillée jusqu'à stabilisation du pH entre 12 et 12.5. Un pH aussi élevé et une agitation vigoureuse du mélange permettent la dissolution de la lignine. La solution est ensuite versée dans un ballon de 2 L maintenu dans un bain marie réglé à 60 °C pendant environ 1 heure. Le glyoxal est ensuite versé dans le ballon et le mélange reste sous agitation magnétique pendant 8 heures supplémentaires. Le complexe tanins/hexamine utilisé à la fin pour le mélange est le même que préparé précédemment.

La colle ainsi fabriquée se réticule comme présenté ci-dessous.

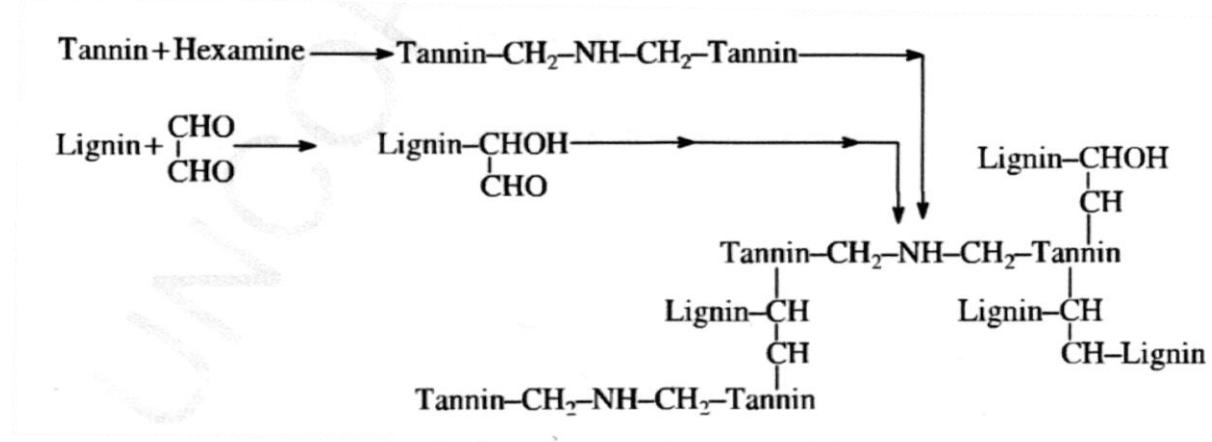


Figure 5 : Formation du réseau réticulé de la colle lignine - tanins de mimosa [1].

La colle UF achetée a été utilisée avec ajout de sulfate d'ammonium comme catalyseur. Très peu d'informations sont données par le fournisseur concernant la préparation de la résine, notamment les proportions molaires U : F et la présence d'additifs (capteur de formaldéhyde par exemple).

La colle UF est un aminoplaste dont les monomères sont reliés par des ponts méthylène (CH₂) et méthylol (CH₂OH). (Figure 6)

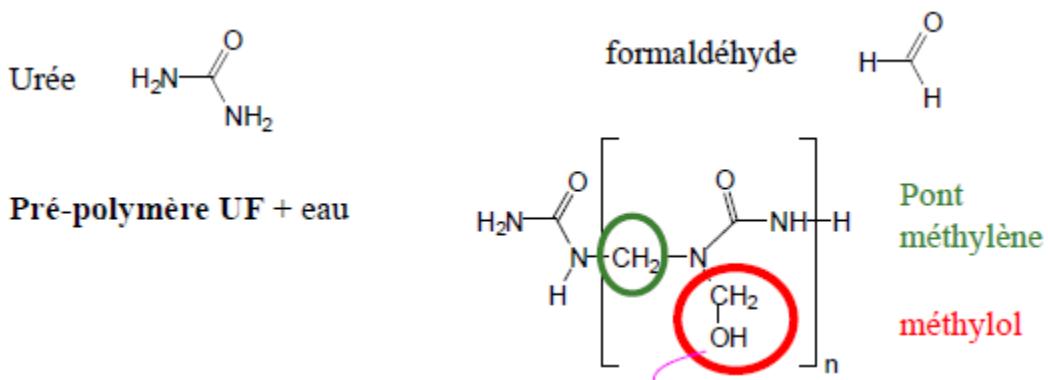


Figure 6 : Formation du monomère de la colle UF [6]

- PARTIE 1 - LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les tests habituels ont été réalisés sur les trois colles utilisées. Les résultats sont présentés ci-dessous.

Colle	pH	Extrait sec (%)	Viscosité (25°C ; spin 27 ; 20 rpm*)	Temps de gel (s)	MOE (MPa)**	Température réticulation (°C)***
Tanins de mimosa	10	45	1100	15	3052	125
Lignine/Tanins	12.6	33	4200	13	3455	142
Urée – Formol	7.8	67	150	57	4009	149

Tableau 1 : Tests physiques pratiqués sur les colles.

*Rpm : rotation par minute

** Valeur maximale relevée par le TMA (analyse thermomécanique)

*** Température correspondant au module d'élasticité annoncé

L'extrait sec des colles naturelles est plus faible que la colle UF à cause de l'utilisation d'une grande quantité d'eau et de soude lors de la préparation de ces deux colles.

Le temps de gel quant à lui est plus faible pour ces deux colles à cause de l'extrême réactivité des tanins vis-à-vis de l'hexamine. La formation du réseau réticulé est donc très rapide

La viscosité des colles « vertes » est élevée à cause de cette tendance qu'ont les colles vertes à polymériser rapidement. Elle s'explique aussi par la présence de carbohydrates simples, de gommes hydrocolloïdales (carbohydrates polymérisés) dans les tanins utilisés. Ce sont ces gommes qui expliquent la viscosité élevée des tanins [5].

Les colles à base de composés naturels ont un module d'élasticité comparable à celui de la colle UF (Figure 7). De plus, la réticulation des deux colles se produit à une température légèrement inférieure à celle de réticulation de la colle UF. Ceci est dû à la polymérisation de la résine qui est amorcée avant d'avoir commencé à la chauffer étant donnée la réactivité de ses constituants. Ces deux colles sont donc satisfaisantes du point de vue de la résistance mécanique et de l'économie d'énergie lors du pressage.

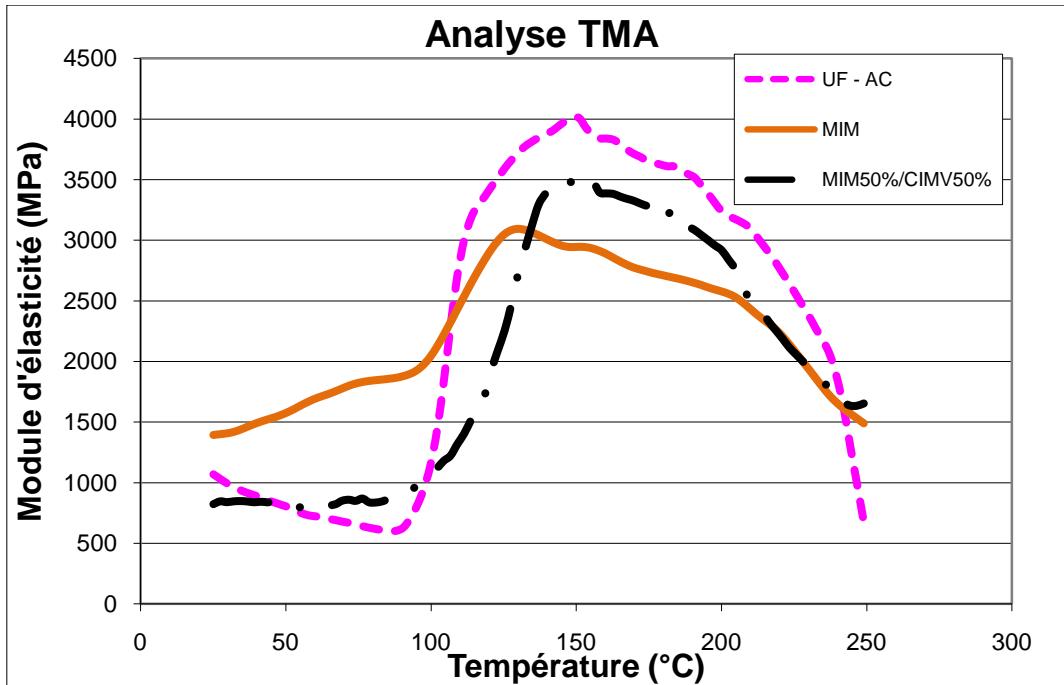


Figure 7 : Analyse par TMA des trois colles utilisées.

UF AC : colle UF avec catalyseur

MIM : colle à base de tanins de Mimosa

MIM50%/CIMV50% : colle à base de lignine et de tanins.

1.3. La fabrication des panneaux de particules

Les particules utilisées pour la fabrication des panneaux sont issues de l'épicéa et sont à une humidité comprise entre 2 et 3 %. Paola fabriquait le panneau à tester 4h à 6h avant l'heure programmée pour mettre les échantillons dans la chambre.

Dans le cadre de ce projet, 928.2 g de plaquettes sont imprégnées par 132.35 g de colle ; soit un taux d'encollage de 14 %. Les particules encollées sont introduites dans un malaxeur automatique pendant 1 min 30 pour homogénéiser la répartition de la colle entre les particules d'Épicéa. Après ce mélange, les particules sont réparties de façon régulière dans un moule pour former un mat de 4 cm d'épaisseur. Le panneau est ensuite mis en presse.

Les réglages de la presse suivent 3 paliers de durées différentes pendant lesquels seule la pression du pressage diffère (Tableau 2).

Les durées (s)	120	150	180
Pression (kg.cm ⁻²)	35	24	7
Température (°C)	195	195	195

Tableau 2 : Conditions de pressage du panneau de particules.

- PARTIE 1 - LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les panneaux monocouches ainsi fabriqués sont de dimensions 350*310*14 mm³. Les panneaux n'ont subi aucun traitement de surface.

L'humidité des panneaux à la sortie de la presse est de 3 %.

Les densités des panneaux fabriqués sont de 680, 681 et 665 kg.m⁻³ avec les colles lignine/tanins ; tanins - hexamine et UF respectivement.

Le profil de densité de chaque panneau a aussi été déterminé. Les trois panneaux ont des densités voisines car fabriqués en utilisant les mêmes quantités de particules de bois et de colle ; et en appliquant les mêmes paramètres de pressage. Les profils des autres panneaux sont en ANNEXES 1 et 2.

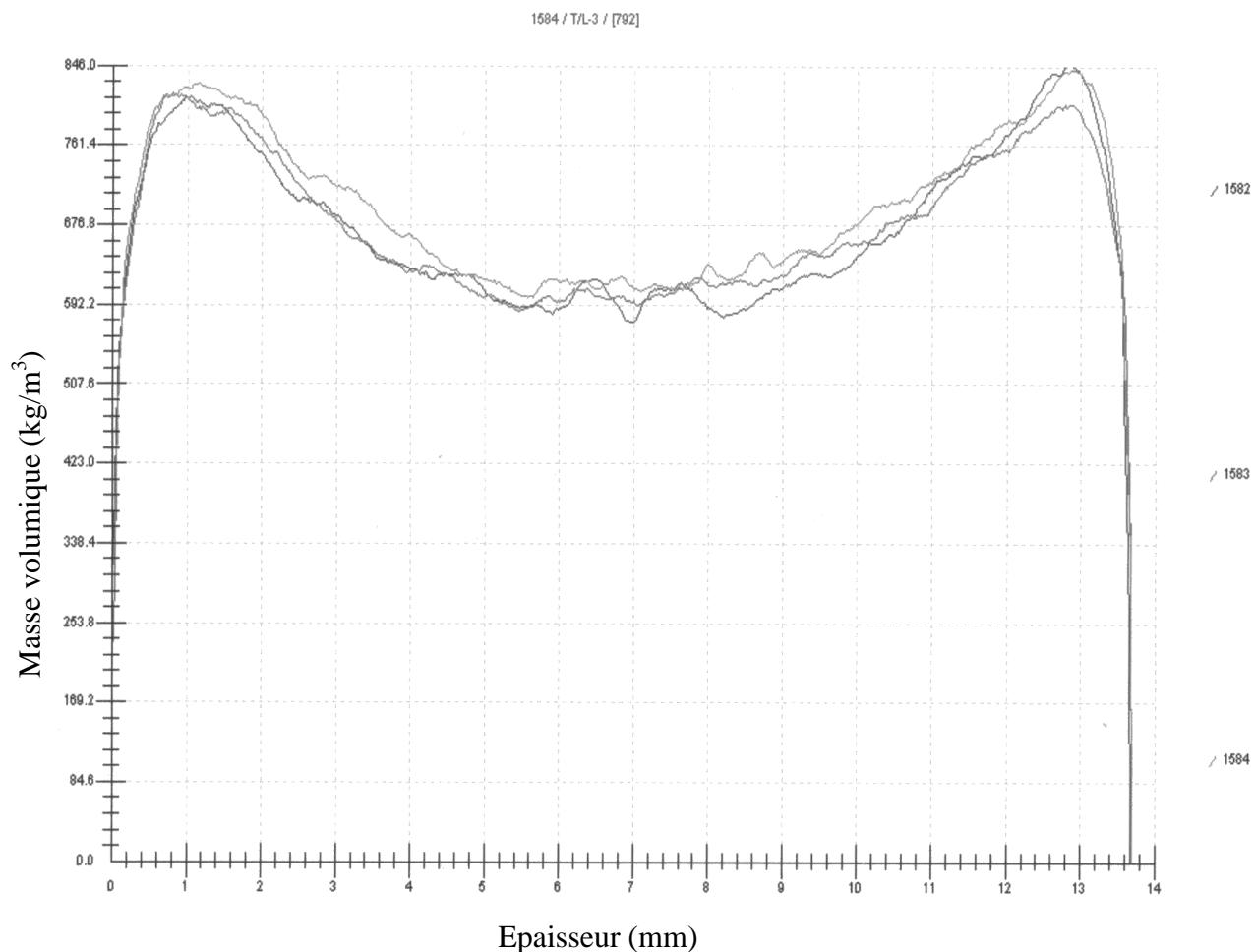


Figure 8 : Profil de densité de panneaux fabriqués avec la colle lignine/tanins.

Ce sont les profils habituels des panneaux de particules. Les densités des surfaces supérieures et inférieures sont plus élevées à cause du pressage plus important de ces zones.

Les conditions de pressages dures sont nécessaires pour évacuer l'eau présente surtout dans les colles vertes.

Le panneau doit se refroidir et se stabiliser avant de procéder au découpage des échantillons à mettre dans la chambre de test d'émissions

- PARTIE 1 - LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les échantillons découpés aux dimensions de $120*100*14 \text{ mm}^3$ sont mis dans un sac plastique fermé de manière étanche pour éviter qu'ils ne dégagent les substances cibles en dehors de la chambre d'émissions. L'emballage hermétique et sombre sert aussi à éviter toute réaction entre le panneau et l'environnement dans lequel il se trouve (vapeur d'eau, oxygène, lumière).

La chambre ayant un volume de 50 L, il a été préféré de mettre deux échantillons de $120*100*14 \text{ mm}^3$ à chaque extrémité de la chambre au lieu d'un seul qui serait grand et au contact des parois de la « Climpack ».

Les deux morceaux de panneau sont placés dans la chambre d'émissions moins de 24 heures après leur fabrication. Ceci satisfait la norme NF EN 16000 – 9 qui exige un premier prélèvement 72 heures maximum après le début de l'essai.

2. LA CHAMBRE DE TEST D'EMISSIONS

Il s'agit d'une enceinte en verre de 50 L dans laquelle sont déposés les échantillons pour effectuer les prélèvements de gaz. La « Climpack » est connectée à un ordinateur qui relève en continu l'humidité et la température à l'intérieur.



Figure 9 : Chambre de test d'émissions.

1. *Eprouvettes en cours de test d'émissions*
2. *Entrée d'air*
3. *Voies de prélèvements*
4. *Débitmètre*
5. *Sortie d'air*

2.1. Réglages des conditions dans la chambre d'émissions

2.1.1. *La température et l'humidité relative*

La chambre « Climpack » se trouve dans une salle climatique réglée à une température de 23 °C et une humidité relative de 40 %.

La température à l'intérieur de la chambre « Climpack » est maintenue à 23 °C (± 2 °C) et l'humidité à 50 % ($\pm 5\%$). Ces conditions climatiques sont imposées par la norme NF EN 16000 – 9.

L'air qui circule dans la « Climpack » est prélevé dans la salle climatique puis filtré sur du charbon actif. Avant de circuler dans la chambre de prélèvements, l'air barbotte dans un réfrigérant et par conséquent se sature en eau.

L'utilisation du diagramme psychométrique (Figure 10) indique que la température de l'eau doit être à 12 °C pour avoir une humidité de 50 % à une température de 23 °C à l'intérieur de la chambre.

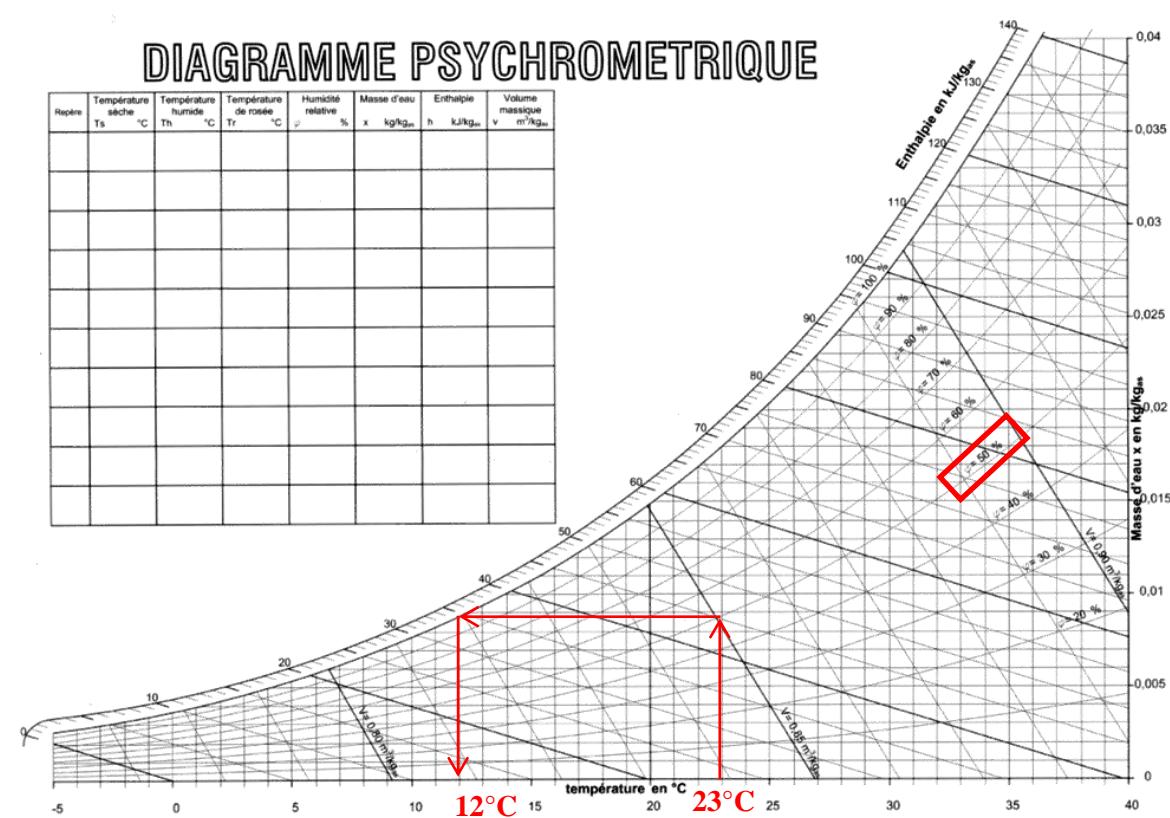


Figure 10 : Détermination de la température de l'eau dans le réfrigérant.

A la sortie de la chambre maintenue dans ces conditions, les panneaux ont une humidité de 8 %.

2.1.2. *Le débit d'air*

Le débit d'air circulant dans la chambre doit être suffisant pour les prélèvements et permettre le renouvellement nécessaire. Ce débit est maintenu à 2 L.min⁻¹.

Au début, un montage réalisé par un technicien permettait de régler le débit du flux d'air manuellement avec une vanne de réglage en amont. Par la suite, un débitmètre a été ajouté à l'installation permettant un réglage précis et constant.

Le renouvellement de l'air est prévu pour éviter l'accumulation des émissions dans la chambre. Il s'agit en plus de se rapprocher le plus possible des conditions réelles d'utilisation des panneaux dans les bâtiments. Dans le cadre de ce projet, le taux de renouvellement est de 2.4 fois par heure.

2.2. Le prélèvement des émissions des panneaux

Après avoir placé les échantillons dans la chambre de prélèvements, il faut attendre la stabilisation de la température et surtout de l'humidité qui chute après chaque introduction de panneaux neufs. En effet, les panneaux étant secs absorbent l'humidité environnante. L'équilibre est atteint entre 2 et 3 heures après l'introduction des échantillons. Toutefois, le début du test correspond au moment où les échantillons ont été introduits dans la chambre « Climpack ».

2.2.1. *La fixation des composés dans les cartouches*

Le mode de prélèvement est différent entre les deux sortes de cartouches utilisées (Figure 11).

Le piégeage des aldéhydes et des cétones se fait par réaction chimique, l'analyse se fait par la suite par chromatographie liquide.

Les cartouches utilisées sont à usage unique. Elles sont remplies de silice imprégnée de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH). Lorsque l'air circule dans la cartouche, les aldéhydes et les cétones réagissent avec le DNPH pour former des dérivés de type 2,4-dinitrophénylhydrazone qui restent piégés dans la cartouche. Le piégeage des aldéhydes et des cétones se fait par chimisorption.

Le piégeage des COV se fait par adsorption ; leur analyse se fait par TD/GC – MS.

Les cartouches utilisées pour prélever les COV contiennent un adsorbant de type Tenax GR. Il s'agit d'un produit composé d'un polymère poreux à base d'hydroxyde de 2,6-diphényle et de 30 % de carbone graphitisé. Lorsque l'air circule dans la cartouche, les composés sont piégés dans les pores de différentes tailles du polymère.

Les cartouches adsorbantes sont utilisables plusieurs fois. Il suffit de procéder à leur conditionnement après chaque analyse. Le conditionnement s'effectue avec le désorbeur

- PARTIE 1 - LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL

thermique présent dans la TD/GC – MS. Il consiste à nettoyer la cartouche des éventuels restes non évacués lors de l'analyse par chauffage à 350 °C pendant 2 heures.

Les cartouches remplies doivent être placées dans le congélateur jusqu'au moment de procéder aux analyses. Les cartouches de la HPLC doivent être analysées 15 jours, au plus tard après le prélèvement alors que les cartouches adsorbantes peuvent être conservées durant 1 mois.

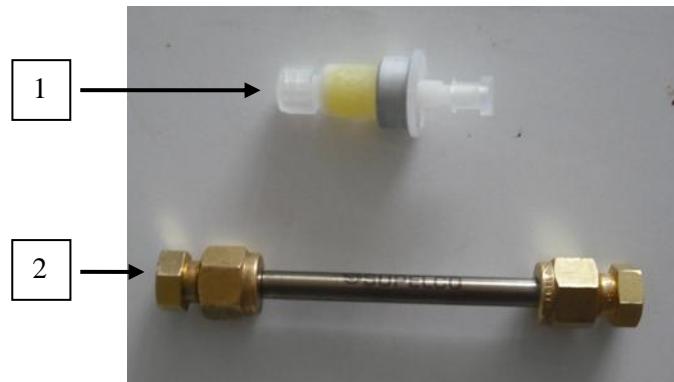


Figure 11 : Cartouches de prélèvements.

1. *Cartouche de chimisorption pour les aldéhydes et les cétones*
2. *Cartouche adsorbante pour fixer les COV*

2.2.2. La durée de prélèvement

Le prélèvement des émissions se fait grâce à une pompe de type Sympac pilotée par ordinateur. Cette pompe a 2 entrées d'air permettant chacune 3 prélèvements indépendants. La pompe prélève de l'air depuis la chambre « Climpack » qu'elle fait circuler dans les cartouches ; les composés présents dans l'air y sont alors retenus. Dans le cadre de ce projet, les prélèvements ont été réalisés en simultané sur deux cartouches : une pour les aldéhydes et les cétones et l'autre pour les COV.

La durée de prélèvement peut aussi être différente pour chacune des voies. Les débits et les temps de prélèvement dépendent de plusieurs paramètres tels que la capacité maximale des cartouches et la concentration des composés à doser. Le risque est de prélever trop d'air pollué et d'arriver à saturation des cartouches.

Dans un premier temps, la durée de prélèvement a été fixée à 1 heure. Cependant, il s'est révélé que les concentrations des molécules ne sont pas élevées. Par conséquent, les pics des composés étaient très faibles et se confondaient avec les impuretés présentes dans l'air. Par la suite, la durée des prélèvements a été fixée de telle sorte que les cartouches soient remplies par l'air sans risque de perte de composés.

Cartouche	Capacité (L)	Débit de prélèvement (mL/min)	Durée de prélèvement (heure)	Volume d'air prélevé (L)
HPLC	100	0.511	3	91.98
GC – MS	10	0.0511	3	9.198

Tableau 3 : Conditions des prélèvements des émissions.

2.2.3. Les intervalles de prélèvement

Le pic d'émission est supposé être atteint 24 à 72 heures après l'introduction des échantillons dans la chambre. La norme NF EN ISO 16000 – 9 requiert des prélèvements à $72(\pm 2)$ heures et $28(\pm 3)$ jours après le début de l'essai. Pour des raisons pratiques, ces délais n'ont pas pu être respectés.

En effet, le partage de la chambre de test d'émissions avec un autre groupe, les délais entre les prélèvements trop espacés, et un nombre réduit de cartouche adsorbantes ont imposé le raccourcissement de la durée d'un test à 3 jours. Les prélèvements initiaux se faisaient aux intervalles suivants : 24, 48 et 72 heures après avoir placé les panneaux dans la chambre.

Ces intervalles se sont révélés insuffisants pour suivre avec précision l'évolution des émissions des panneaux. Il était donc nécessaire de faire des prélèvements quotidiens, et ce pendant 7 jours consécutifs.

Les panneaux fabriqués uniquement à base de tanins de mimosa ont servi à la prise en main des appareils (chambre de test d'émissions, chromatographes) et le réglage des paramètres (débits, intervalles et durées des prélèvements). Malheureusement, il en sort peu de résultats chiffrés. Par conséquent, dans la - PARTIE 3 - Interprétation des résultats, seuls quelques éléments seront évoqués quant aux émissions de ce panneau. Les résultats finaux seront présentés à l'évaluation orale.

- PARTIE 2 - LES OUTILS D'ANALYSE DES PRELEVEMENTS

Les deux méthodes principales utilisées pour analyser les émissions des panneaux sont des chromatographies. Elles procèdent à la séparation des composés constitutifs des gaz retenus dans les cartouches. Chaque composé pur sort alors après un intervalle de temps bien spécifique plus ou moins court. Les appareils détectent la variation de la concentration des composés et en rendent compte au travers d'un chromatogramme avec autant de pics que de molécules détectées.

1. HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Les méthodes couramment utilisées pour doser le formaldéhyde sont présentées brièvement dans l'ANNEXE 3.

1.1. Le principe de fonctionnement de la HPLC

La HPLC est une méthode de séparation en phase liquide. L'appareil est composé de 3 éléments principaux : le circuit d'introduction de l'échantillon, la colonne de séparation et le détecteur UV. (Figure 12).



Figure 12 : La chromatographie phase liquide.

1. Injecteur
2. Réglage de la température du four où se trouve la colonne.
3. Pompe d'entraînement de liquides et de régulation du débit.
4. Enceinte chauffée contenant la colonne
5. Détecteur UV réglé à 360 nm.

1.1.1. *Introduction de l'échantillon liquide*

La HPLC a deux circuits indépendants de circulation des liquides, la boucle d'échantillonnage pour l'introduction de la solution à analyser et la boucle de circulation du solvant vecteur. Le solvant utilisé est un mélange acétonitrile/eau dont la proportion volumique est 60/40. La circulation du solvant se fait à un débit de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ grâce à une pompe possédant deux pistons qui ont des mouvements transversaux alternatifs pour éviter les sauts de débits

Après l'introduction de l'échantillon, il suffit de basculer l'injecteur pour « connecter » les deux circuits et le solvant entraîne alors l'échantillon dans la colonne. L'introduction des solutions se fait avec une seringue d'une capacité de $100 \mu\text{L}$ dans laquelle toute bulle d'air est à exclure pour ne pas perturber le déroulement de l'analyse. La boucle d'échantillonnage a une capacité de $20 \mu\text{L}$.

1.1.2. *La colonne de partage liquide – liquide*

La colonne utilisée est dite en phase inverse, ce qui signifie que lors du passage de l'échantillon, les composés polaires ne sont pas retenus par la phase stationnaire et sortent avant les composés apolaires qui sont plus retenus.

La phase stationnaire dans la colonne est constituée d'un gel de silice sur lequel sont greffées des chaînes aliphatiques octadécylique (C_{18}). La colonne se trouve dans un four réglé à 28°C .

1.1.3. *Détection des composés*

La détection des composés est directe et se base sur l'absorptivité du soluté. L'absorptivité est calculée avec la loi de Beer – Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon l c$$

I_0 est l'intensité du faisceau incident et I est l'intensité du faisceau transmis ;

ε est le coefficient d'extinction molaire du composé ;

C est la concentration molaire du composé ;

l est le chemin optique parcouru lors de la traversée de l'échantillon.

L'évolution de la concentration du composé pur est retranscrite sous forme d'un pic caractérisé par une aire et un temps de rétention. L'aire de chaque pic est proportionnelle à la concentration du composé « i » correspondant : $C_i = \text{Aire}_i \times k_i$.

Le détecteur ne donne aucun renseignement sur la nature chimique des composés séparés. Par conséquent, il faut commencer par l'injection et l'analyse d'une solution étalon

dont la composition est parfaitement connue pour repérer les temps de rétention de chaque composé.

Il suffit de superposer les deux chromatogrammes pour identifier les composés de la solution inconnue. Ceci signifie qu'il est nécessaire de savoir par avance quels sont les composés susceptibles d'être dans la solution pour choisir le meilleur étalon. Etant donné qu'il s'agissait de doser le formaldéhyde émis par les panneaux, il n'y a eu aucune difficulté pour trouver un étalon satisfaisant. Une description non exhaustive des aldéhydes et cétones quantifiés se trouvent en ANNEXE 4.

1.2. L'étalonnage de la HPLC

L'étalon utilisé pour ce projet est commercialisé et contient 13 dérivés DNPH appartenant à la famille des aldéhydes et des cétones. Les différentes molécules sont présentes à la même concentration de $20 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$ dans l'étalon, sauf le formaldéhyde - DNPH qui est à $40 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$.

L'étalon a été dilué pour obtenir 5 solutions de concentrations différentes ($1.5 ; 2.5 ; 5 ; 7.5$ et $10 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$). L'analyse de ces solutions filles permet d'établir les droites d'équation $C_i = Aire_i \times k_i$ pour chaque composé « i » présent dans l'étalon. La détermination du coefficient de réponse k_i permet par la suite de calculer la concentration des composés présents dans les prélèvements des émissions des panneaux.

La Figure 13 représente un exemple de courbe d'étalonnage. Pour les autres composés, les coefficients de détermination (R^2) sont très satisfaisants.

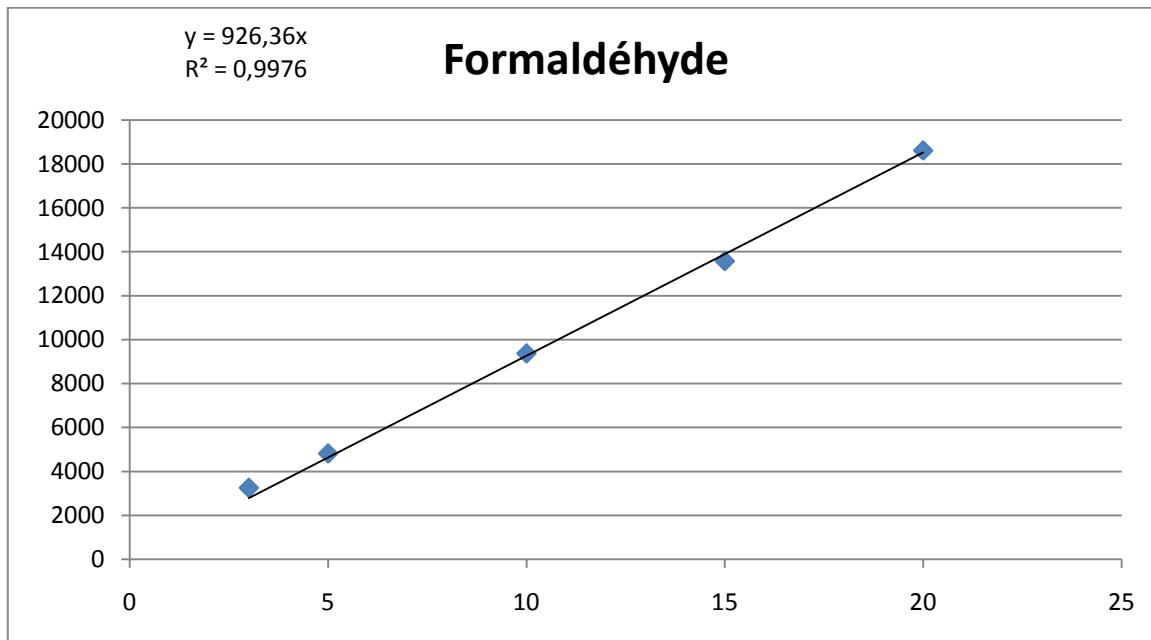


Figure 13 : Courbe d'étalonnage du Formaldéhyde - DNPH.

Une notice est fournie avec l'étalon reproduisant la courbe des pics de l'étalon avec l'ordre de sortie des composés. Le fournisseur recommande de régler la longueur d'onde du détecteur UV à 360 nm et d'utiliser le mélange acétonitrile/eau comme liquide vecteur.

- PARTIE 2 - LES OUTILS D'ANALYSE DES PRELEVEMENTS

Toutefois, l'acétone et l'acroléine ne sont pas séparées de manière efficace et sortent donc au même temps.

Numéro du pic	Composé carbonylé	Formule chimique	Temps de rétention (min)	Coefficient de réponse k_i (mL/µg)
1	Formaldéhyde	CH ₂ O	4.5	843.39
2	Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O	5.97	653.46
3	Acroléine et Acétone	C ₃ H ₄ O et C ₃ H ₆ O	8.14	552.92
4	Propionaldéhyde	C ₃ H ₆ O	9.11	508
5	Crotonaldéhyde	C ₄ H ₆ O	11.6	492.89
6	Méthacrylaldéhyde	C ₈ H ₁₆ O ₄	12.63	435.2
7	2 – Butanone	C ₄ H ₈ O	13.17	410.67
8	Butyraldéhyde	C ₄ H ₈ O	13.67	382.8
9	Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	15.79	281.17
10	Valéraldéhyde	C ₅ H ₁₀ O	21.01	340.21
11	p – Tolualdéhyde	C ₈ H ₈ O	24.08	231.78
12	Héxaldéhyde	C ₆ H ₁₂ O	33	286.65

Tableau 4 : Liste des composés carbonylés présents dans l'étalon.

Les temps de rétention sont donnés à titre indicatif puisqu'ils varient légèrement d'une analyse à une autre.

Ci-dessous le chromatogramme d'une solution étalon à 10 µg/mL. Les composés sortent dans l'ordre établi dans le Tableau 4. En ANNEXE 5 se trouve le chromatogramme du prélèvement des émissions du panneau lignine – tanins du premier jour de test.

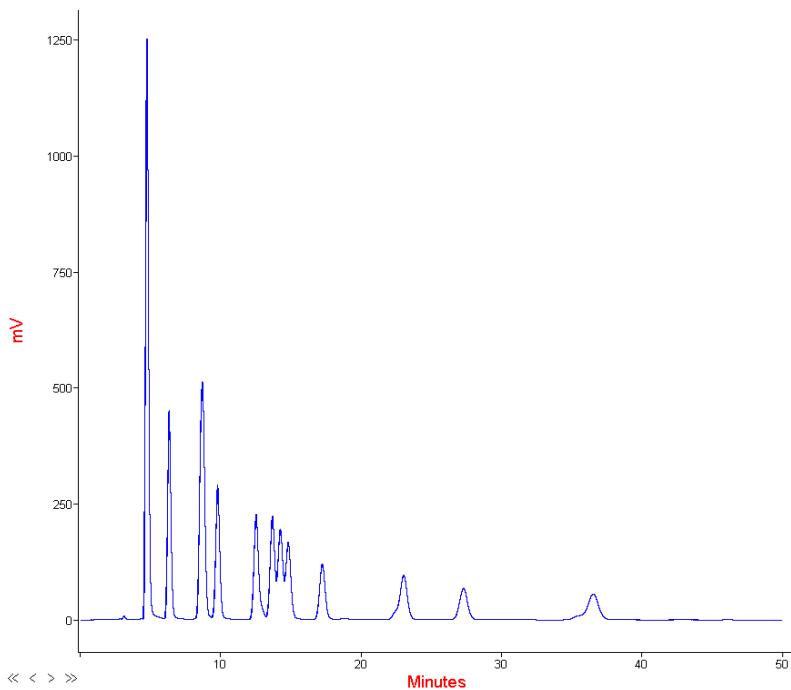


Figure 14 : Chromatogramme des étalons DNPH analysés par HPLC.

1.3. L'analyse des prélevements effectués dans la chambre

1.3.1. La dilution des composés fixés dans la cartouche

Les composés prélevés dans la chambre sont fixés chimiquement dans la cartouche, il faut donc procéder à une dilution avec un solvant. (Figure 15). Il s'agit d'entrainer les composés piégés dans la cartouche par un volume de 3 mL d'acétonitrile pur à un débit de 1 mL.min⁻¹ (goutte à goutte).

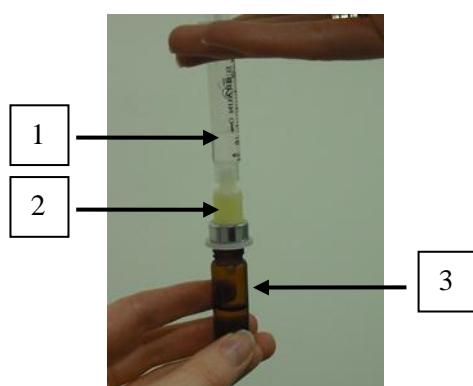


Figure 15 : Dilution des dérivés DNPH par l'acétonitrile.

1. Acétonitrile
2. Cartouche remplie de dérivés DNPH
3. Flacon récupérant les composés dilués

Le premier pic observable sur un chromatogramme HPLC est celui du DNPH qui n'a pas réagi avec les aldéhydes. Ceci est un bon indicateur de la non saturation de la cartouche.

1.3.2. *Les précautions d'utilisation de la HPLC*

Pour la préparation du solvant vecteur, le flacon contenant le mélange acétonitrile – eau doit être placé dans un appareil à ultra – sons pour dégazer la solution et éviter toute bulle dans le solvant pendant son utilisation.

La HPLC a un inconvénient majeur qui est la sensibilité aux conditions environnementales dans lesquelles se trouve l'appareil. En effet, il est nécessaire de placer la colonne dans une enceinte thermostatique pour assurer la répétabilité des essais.

Toutefois, même en maintenant la colonne à la même température, il y a des décalages au niveau des temps de rétention des composés entre deux analyses consécutives.

Il est donc conseillé de regrouper toutes les solutions et de les analyser les unes après les autres pour espérer être dans les mêmes conditions de stabilisation de la colonne.

Il est préférable de mettre en route la HPLC une demi-journée avant le début des analyses afin de stabiliser la colonne et le détecteur et de réguler parfaitement le débit du solvant.

1.3.3. *Calculs des émissions des aldéhydes et cétones*

Données nécessaires :

- k_i Le facteur de réponse de chaque composé déterminé après étalonnage (mL/ μ g)
- V_{Ac} Le volume d'acétonitrile ayant servi à diluer les composés fixés dans la cartouche (mL)
- V_{air} Le volume d'air vicié prélevé dans la chambre d'émissions (m³)
- S La surface totale émettrice des deux échantillons placés dans la chambre (m²)*
- V_{ch} Le volume de la chambre d'émissions (m³)
- D_{air} Débit de l'air dans la chambre (m³/h)
- n Taux de renouvellement de l'air (/h)
- L Facteur de charge du produit (m²/m³)**

Le détail des calculs

La concentration du composé « i » ($C_{(i)cart}$) dans la cartouche :

$$C_{(i)cart} = \frac{\text{Aire } (i)}{k_i} \text{ } (\mu\text{g/mL})$$

La masse du composé « i » (m_i) prélevée dans la cartouche :

$$m_i = C_{(i)cart} \times V_{Ac} \text{ } (\mu\text{g})$$

Concentration du composé « i » (C_i) dans la chambre :

$$C_i = \frac{m_i}{V_{air}} \text{ (\mu g/m}^3\text{)}$$

Emissions du composé « i » par le panneau :

$$E_i = \frac{C_i \times n}{L} \text{ (\mu g/m}^2\text{/h)}$$

*Il s'agit de la somme de la surface des faces supérieure et inférieure ainsi que celle des chants du panneau

**Ce facteur est le rapport entre la surface totale émettrice et le volume de la chambre

2. GAS CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROMETRY

2.1. Le principe de fonctionnement de la TD/GC – MS

Il s'agit d'une méthode de séparation en phase gazeuse qui associe un désorbeur thermique, une chromatographie, pour la séparation des composés d'un mélange gazeux donné, et une spectrométrie de masse pour l'identification de ces composés. (Figure 16).

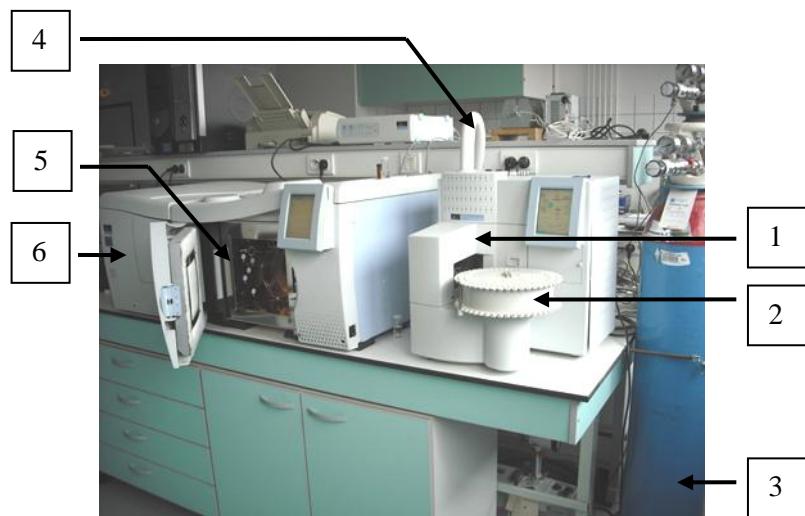


Figure 16 : LaTD/GC - MS.

1. Injecteur (désorption thermique)
2. Porte échantillon
3. Bouteille d'hélium : gaz vecteur
4. Ligne de transfert
5. Colonne dans le four
6. Spectromètre de masse

2.1.1. L'introduction des échantillons

Contrairement aux cartouches utilisées pour le prélèvement des composés carbonylés, les cartouches adsorbantes sont directement analysables par l'appareil sans procéder à une extraction par solvant. Il suffit de placer la cartouche sur le porte échantillon et de lancer le programme d'analyse. Le contenu subit une désorption thermique, avant d'être injecté dans le chromatographe.

La désorption est effectuée en deux étapes avec un système de désorption thermique automatique :

La désorption primaire : purge du tube pendant 1 min, puis chauffage du tube à 330 °C pendant 20 min avec condensation sur piège froid à -25 °C contenant un support adsorbant de type TENAX TA.

La désorption secondaire : injection dans la GC par chauffage du piège froid passant de -25 °C à 330 °C avec une rampe de 99 °C/s. Cette température est maintenue pendant 10 min.

2.1.2. La chromatographie en phase gazeuse

Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium dont le débit est de 0.8 mL.min⁻¹. La colonne a une longueur de 60 m et un diamètre capillaire interne de 250 µm. La phase stationnaire à l'intérieur a une épaisseur de 0.25 µm, elle est composée de 5 % de Diphényl et de 95 % de Diméthylpolysiloxane.

La colonne se trouve dans un four dont la température reste égale à 35 °C pendant 7 min, puis augmente à 7.5 °C/min jusqu'à 185 °C, la température continue à augmenter à 15 °C/min jusqu'à 335 °C qui reste maintenue pendant 6 min.

Dans le cadre du projet l'analyse se fait en mode splitless, ce qui signifie que tout le contenu du prélèvement est analysé.

2.1.3. La spectrométrie de masse

Après séparation des composés dans la colonne, les molécules sont toujours entraînées par l'hélium vers le spectromètre de masse. La température de la ligne de transfert est de 330 °C.

Au niveau de la source à ionisation électronique, les molécules séparées heurtent un faisceau d'électrons et se trouvent ainsi en excès d'énergie qu'il faut évacuer. Les molécules se fragmentent alors en différents ions caractérisés par un rapport masse/charge que l'appareil filtre et analyse. L'énergie d'ionisation est de 70 eV et la température de la source est à 225 °C.

Les ions sont repoussés vers des lentilles pour focaliser le flux et le diriger vers un quadripôle porté à une certaine tension électrique. Pour une combinaison de potentiels donnée, tous les ions de rapport m/z correspondant peuvent traverser le quadripôle sur toute sa longueur. Pendant un temps extrêmement court, le spectromètre balaye l'ensemble des

rapports m/z et comptabilise le nombre de détections de chaque rapport sur un spectre de masse.

2.2. La première étape du projet

La méthode d'analyse avec la GC – MS est relativement différente de celle avec la HPLC. En effet, il est nécessaire de procéder en deux étapes : identification et quantification des substances chimiques.

2.2.1. L'identification des composés

Pendant la première étape, les prélèvements analysés avec la GC – MS n'ont servi qu'à identifier les composés présents dans les émissions des panneaux afin de choisir les étalons à utiliser. Malheureusement, une fois la cartouche analysée, elle est vidée de son contenu et ne peut être analysée une seconde fois pour quantifier les composés identifiés. C'est pour cette raison qu'il a fallu procéder à une deuxième série de prélèvements pour chaque type de colle utilisée.

La Figure 17 permet de visualiser l'allure des pics correspondant aux composés prélevés dans la chambre. Il s'agit d'une simple identification pour avoir un aperçu de ce que rejette un panneau de particules. La hauteur des pics n'est pas proportionnelle à la concentration des composés correspondants.

Les temps de rétention sont indiqués sur le chromatogramme, la nature des composés est donnée dans le Tableau 5.

Les composés sont sensiblement les mêmes que ce soit un panneau fabriqué avec une colle synthétique ou verte. C'est pour cette raison qu'il faut procéder au dosage des composés pour pouvoir faire une comparaison plus précise.

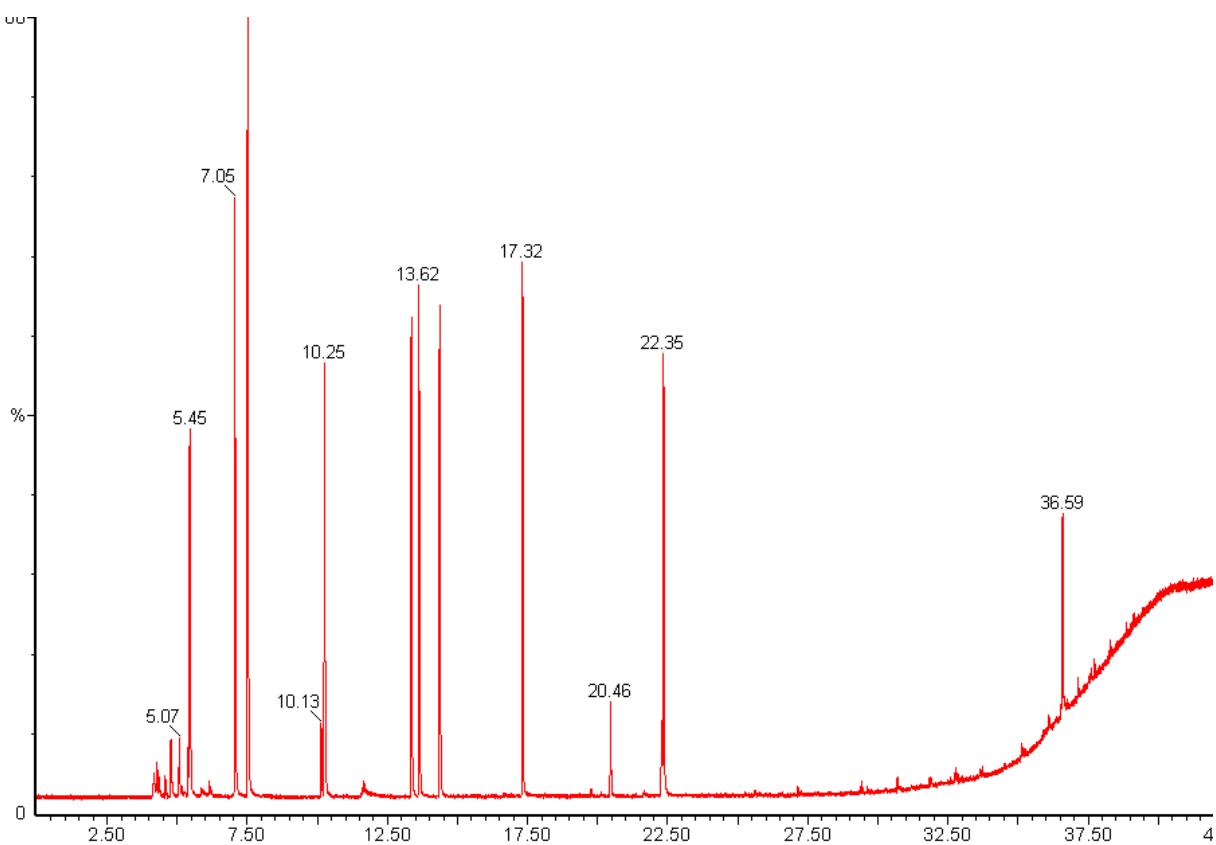


Figure 17 : Principaux composés organiques identifiés.

2.2.2. Choix de la méthode pour la quantification

Etant donné la richesse d'un chromatogramme, il était inenvisageable de quantifier la totalité des molécules. Il a fallu choisir quelques composés intéressants pour la comparaison des émissions de panneaux à base de colles synthétique et naturelles.

Les composés choisis sont ceux pour lesquels des données sont disponibles. Ce sont, par exemple, ceux dont la concentration dans l'air est réglementée, car présentant des risques sanitaires. Enfin, le choix s'est porté sur certaines molécules présentes naturellement dans le bois et par conséquent dans les colles vertes à base de tanins et de lignine.

Une présentation non exhaustive de ces substances se trouve en ANNEXE 4.

Finalement 13 composés ont été quantifiés et sont présentés dans le Tableau 5.

Chaque composé pur détecté par la spectrométrie de masse se caractérise par son temps de rétention et possède un ion majoritaire avec un rapport m/z spécifique. Pour quantifier les composés finalement choisis, il faut relever ces deux informations et programmer l'appareil pour qu'il soit plus sensible à ces composés lors de leur passage dans le détecteur.

Dans le Tableau 5, les temps de rétention sont donnés à titre indicatif puisqu'ils peuvent varier légèrement

Composé	T _R (min)	Intervalle de détection		(m/z)
		Début (min)	Fin (min)	
3 - Méthylpentane	5.45	5	6.5	57
Benzène	7.05	6.5	8	78
Triméthypentane	7.51	6.6	8.1	57
Toluène	10.25	9.6	11.1	91
Ethylbenzène	13.35	12.3	14.3	106
m - xylène	13.62	13.2	14.7	106
o - xylène	14.36	14	15.5	106
α pinène	15.39	15	16.2	93
β pinène	16.73	16.4	17.3	93
Triméthylbenzène	17.32	17	18	105
3-Carène	17.57	17.3	18	93
Limonène	18.70	17.8	19	68
Naphtalène	22.35	22.10	23.6	128

Tableau 5 : Composés organiques volatils quantifiés.

2.3. La seconde étape du projet

2.3.1. *Le dopage des cartouches*

Pour cette deuxième série d'analyses, il faut injecter une solution étalon liquide dans la cartouche, or seul un flux gazeux peut la traverser.

Pour ce faire, la solution est injectée avec une seringue dans une ampoule en verre portée à 250 °C pour provoquer l'évaporation des composés. (Figure 18). L'ampoule est reliée à une bouteille d'azote grâce à un débitmètre qui permet de fixer le flux d'azote à 50 mL.min⁻¹. Ce flux traverse l'ampoule et entraîne les vapeurs qui se fixent dans la cartouche adsorbante placée à l'autre bout de l'ampoule.

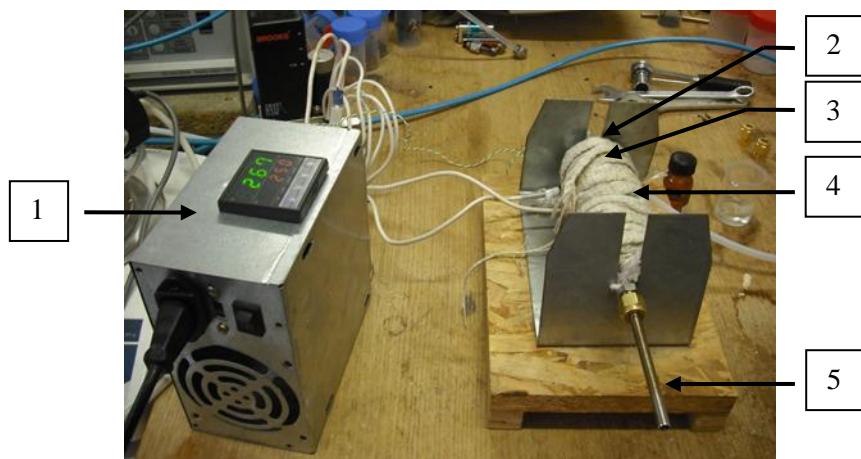


Figure 18 : Montage de dopage des cartouches adsorbantes.

1. Thermostat
2. Entrée d'azote à 50 mL. Min^{-1}
3. Ampoule chauffée
4. Septum pour l'introduction de l'étalon
5. Cartouche en cours de dopage

2.3.2. L'étalonnage de la GC – MS

Deux sortes de solutions étalons sont utilisées pour étalonner la GC – MS. Dans le cadre du projet, la première solution, nommée GRO, est un mélange des 9 substances chimiques identifiées précédemment (Tableau 5) qui sont à la même concentration de $2000 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$. Cette solution GRO a été achetée et diluée pour obtenir une solution fille de $100 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$.

La deuxième solution, nommée étalon interne, contient du toluène D8, du naphtalène D8 et du 1,2,4,5-tétraméthylbenzène. Ces trois composés ont été choisis car ils appartiennent à la même famille chimique que les COV choisis pour être quantifiés. Les caractéristiques de ces composés sont présentées ci-dessous.

Composé	T_R (min)	Intervalle de détection		(m/z)
		Début (min)	Fin (min)	
Toluène D8	10.14	9.50	11	98
1,2,4,5-tétraméthyl-benzène	20.51	20	21.5	119
Naphtalène D8	22.28	22	23.5	136

Tableau 6: Caractéristiques des étalons internes utilisés.

Cet étalon interne a été préparé dans le laboratoire dans lequel les concentrations du toluène D8, du naphtalène D8 et du 1,2,4,5-tétraméthylbenzène sont respectivement de 97.6 ; 106.8 ; $102 \text{ ng.} \mu\text{L}^{-1}$.

- PARTIE 2 - LES OUTILS D'ANALYSE DES PRELEVEMENTS

L'étalonnage consiste alors à injecter dans une même cartouche un volume choisi de GRO et 1 μL de l'étalon interne pour déterminer le facteur de réponse d'un composé « i » par rapport à chacun des trois composés présents dans l'étalon interne.

5 cartouches ont été utilisées et remplies de 0.2 ; 0.5 ; 1 ; 2 et 5 μL de GRO respectivement.

La relation reliant les concentrations d'un composé « i » de GRO et du toluène D8 est la suivante :

$$\frac{C_{i \text{ GRO}}}{A_{i \text{ GRO}}} = k_{i \text{ GRO}/_{Td8}} \frac{C_{Td8}}{A_{Td8}}$$

A_{GRO} et A_{Td8} sont respectivement les aires des pics du composé GRO et celle du toluène D8.

$k_{i \text{ GRO}/_{Td8}}$ est le coefficient de réponse du composé « i » présent dans GRO par rapport au toluène D8.

La détermination des facteurs de réponse par rapport aux deux autres étalons se fait de manière identique.

Dans le souci de simplifier les calculs par la suite, la courbe d'étalonnage représente la masse d'un composé « i » présent dans la solution GRO en fonction de la masse de chaque composé de l'étalon interne.

Ci-dessous, le graphique d'étalonnage du toluène. La masse du toluène présent dans le GRO est tracée en fonction de $A = \frac{\text{Masse de toluène D8} \times \text{Aire du pic de toluène de GRO}}{\text{aire du toluène D8}}$

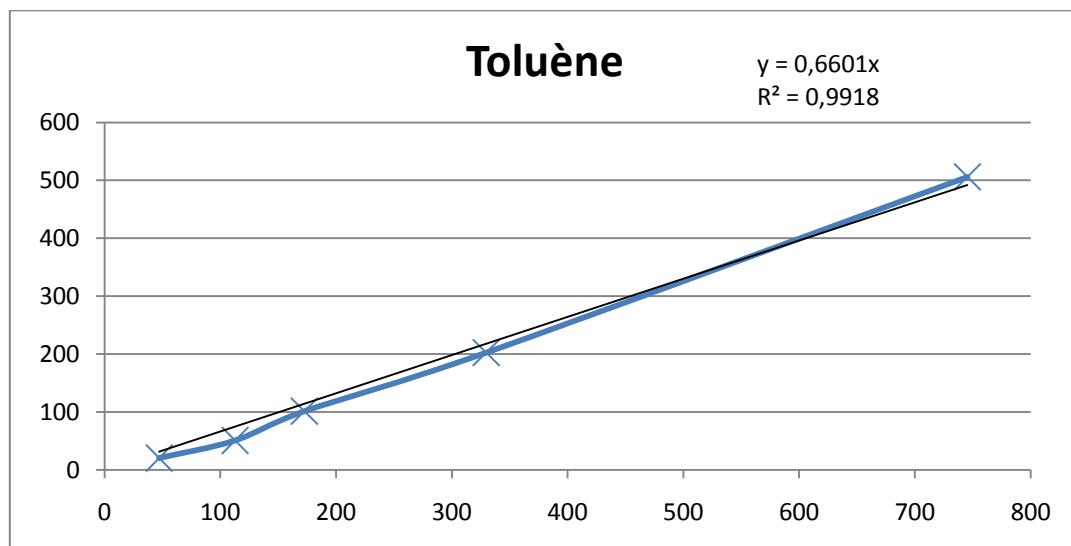


Figure 19 : Courbe d'étalonnage du toluène.

Après avoir établi le facteur de réponse de chaque composé, il faut procéder à la quantification des prélèvements effectués dans la chambre. Pour cela, un volume de 1 µL de l'étalon interne est injecté dans chaque cartouche déjà remplie par les émissions des panneaux.

La volatilité du toluène D8 modifie considérablement les valeurs d'émissions des COV. Dans la suite, les résultats ont été calculés en utilisant les facteurs de réponse des composés par rapport au naphtalène D8 et au 1,2,4,5-tétraméthylbenzène.

2.3.3. Calculs des émissions des COV

Données nécessaires

L'etalonnage

m_{Td8} Masse de toluène D8 injectée dans la cartouche (µg)

$m_{i\ GRO}$ Masse de chaque composé présent dans l'étalon GRO (µg)

Tracer la courbe $m_{i\ GRO} = f\left(\frac{m_{Td8} \times aire_{i\ GRO}}{aire_{Td8}}\right)$ pour déterminer le facteur de réponse $k_{i\ GRO/Td8}$

Le calcul des émissions des panneaux :

V_{air} Le volume d'air vicié prélevé dans la chambre d'émissions (m³)

S La surface totale émettrice des deux échantillons placés dans la chambre (m²)*

V_{ch} Le volume de la chambre d'émissions (m³)

D_{air} Débit de l'air dans la chambre (m³/h)

n Taux de renouvellement de l'air (/h)

L Facteur de charge du produit (m²/m³)**

Le détail des calculs

Masse du composé « i » dans la cartouche :

$$m_i = k_{i\ GRO/Td8} \times \frac{m_{Td8} \times aire_i}{m_{Td8}} \text{ (µg)}$$

Concentration du composé « i » (C_i) dans la chambre :

$$C_i = \frac{m_i}{V_{air}} \text{ (µg/m}^3\text{)}$$

Emissions du composé « i » par le panneau :

$$E_i = \frac{c_i \times n}{L} \text{ (\mu g/m}^2\text{/h)}$$

*Il s'agit de la somme de la surface des faces supérieure et inférieure ainsi que celle des chants du panneau

**Ce facteur est le rapport entre la surface totale émettrice et le volume de la chambre.

3. L'ANALYSEUR DE COV TOTAUX

La chambre « Climpack » est reliée à une bouteille d'hydrogène qui permet de suivre l'évolution de la quantité de COV totaux et de méthane en continu. (Figure 20). Ce suivi se base sur l'analyse effectuée par un détecteur à ionisation de flamme (FID).

L'appareil prélève des molécules depuis la chambre « Climpack » qu'il ionise et procède à la comptabilisation du nombre total de carbones libérés lors de cette ionisation. En réalité, l'appareil comptabilise l'ensemble des composés organiques hormis le méthane. Par conséquent, aucune reconnaissance de la nature des composés n'est possible.

La courbe établie par l'ordinateur est continue pendant les 7 jours de test. Cela permet de visualiser l'évolution de la concentration des COV et de repérer les pics d'émissions pour faire des prélèvements concluants.

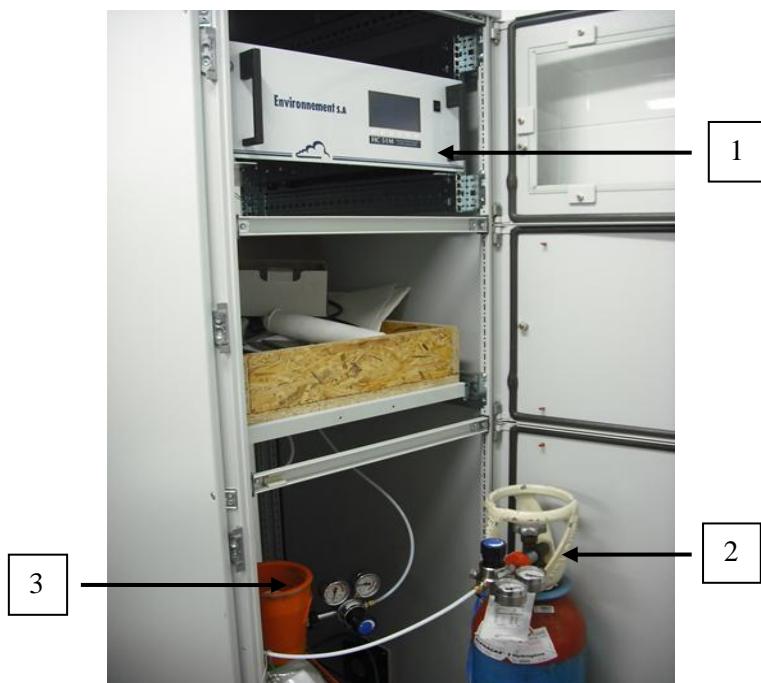


Figure 20 : Analyseur de COV totaux.

1. Appareil d'analyse
2. Bouteille d'hydrogène
3. Bouteille contenant du propane et du méthane

- PARTIE 3 - RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Le détail des calculs et des résultats se trouvent en ANNEXES 6.

1. EMISSION D'ALDEHYDES

Pour les panneaux préparés avec la colle à base de lignine/tanins, le dernier prélèvement n'a pas été effectué étant donné une erreur lors de la livraison des cartouches. C'est pour cette raison qu'il n'y a pas de valeurs pour cette colle à 144 heures.

1.1. Le formaldéhyde

1.1.1. Résultats et commentaires

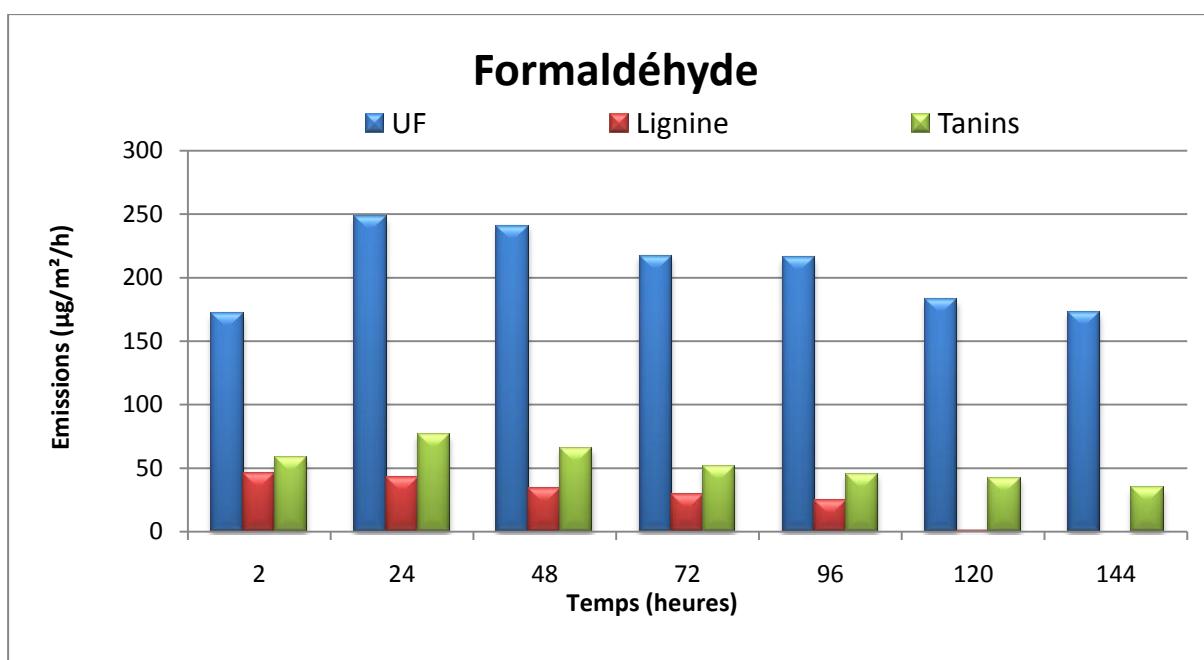


Figure 21 : Emissions de formaldéhyde.

Le formaldéhyde faisant partie de la composition de la colle UF, il n'est pas surprenant que le panneau UF émet beaucoup plus de formol que les panneaux lignine et tanins.

Les émissions des panneaux UF et tanins présentent une courbe en cloche alors que celles du panneau à base de lignine/tanins suivent une tendance linéaire et constamment en baisse.

Au plus fort des émissions, le panneau UF émet cinq fois plus de formaldéhyde que le panneau lignine/tanins.

Le panneau UF a son pic d'émissions de formaldéhyde au bout de 24 heures après avoir commencé le test d'émissions. Au bout de 7 jours de test, les émissions de ce panneau ont diminué mais restent excessivement élevées en comparaison avec le panneau lignine/tanins. Il est difficile de prévoir au bout de combien de temps le panneau UF aurait atteint le niveau d'émissions du panneau lignine/tanins. Ce dernier n'émet plus de formaldéhyde au-delà du 6^{ème} jour de test ($< 0.9 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

Le panneau fabriqué avec la colle à base de tanins de mimosa a des émissions de formaldéhyde comprises entre les deux autres panneaux. Ces émissions peuvent être dues à l'hexamine qui se décompose en milieu acide en libérant du formaldéhyde et de l'ammonium ; et en formaldéhyde et triméthylamine en milieu alcalin [7].

1.1.2. Interprétation des résultats

Les panneaux sont placés dans la « Climpack » 4 à 6 heures après leur fabrication, il est donc tout à fait envisageable que la colle UF ait continué à polymériser une fois le panneau placé dans la chambre d'émissions. Cette polymérisation tardive conduit inévitablement le panneau à larguer un certain nombre de composés dont le formaldéhyde. Le formaldéhyde libre non utilisé par la colle constitue le gros de ces émissions dans la chambre.

Dans les colles aminoplastes, à chaque accroche d'une nouvelle molécule urée au pré-polymère UF, le pont méthylol est éliminé sous forme d'une molécule de formol, comme représenté sur la Figure 22 : Action du durcisseur de la colle UF.[5]

La décroissance de l'émission de formaldéhyde par le panneau UF est moins prononcée que le panneau lignine/tanins à cause de la poursuite de l'hydrolyse de la colle urée formaldéhyde [8].

Il est donc possible que le panneau UF continue à rejeter du formaldéhyde sur une longue période puisque ces émissions varient considérablement avec les conditions environnantes d'humidité et de température.

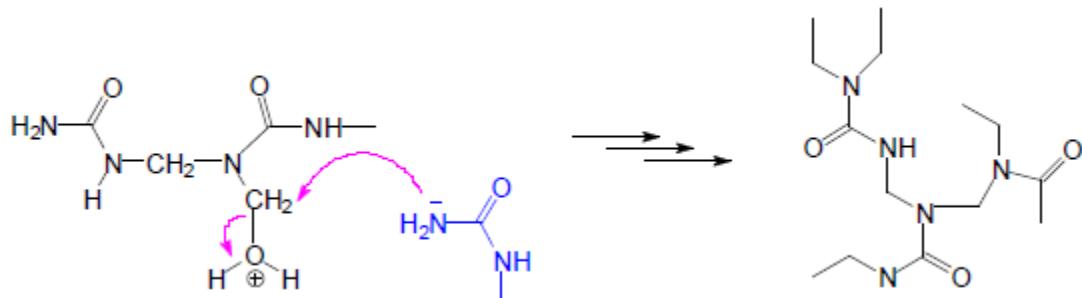


Figure 22 : Action du durcisseur de la colle UF.

Inversement, la stabilité thermique des ponts di et triméthylbenzylamine établis entre les tanins et l'hexamine explique le fait qu'ils ne se décomposent pas en formaldéhyde.

Cependant, les émissions de formaldéhyde ne peuvent être imputées uniquement à la colle puisque la préparation de la résine lignine/tanins n'utilise absolument pas de formaldéhyde mais émet tout de même une petite quantité. (- PARTIE 1 - 1.2 La colle à base de lignine et de tanins). Par conséquent, une partie du formaldéhyde provient nécessairement des particules de bois utilisées.

La libération du formaldéhyde par le bois provient du départ du groupement γ de la lignine. Figure 23. Cette libération est catalysée en milieu acide.

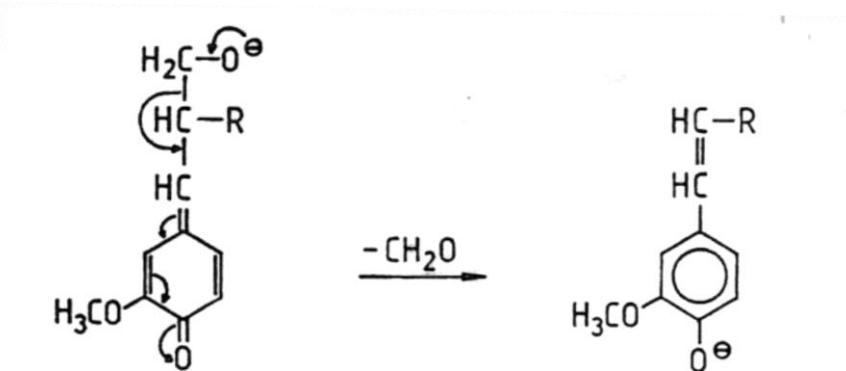


Figure 23 : Libération d'une unité formol à partir de la lignine. (Selon Gierer 1970) [5]

Dans ce cas, la lignine se trouve non seulement dans les particules d'épicéa mais aussi dans la colle fabriquée avec la lignine de paille de blé. Il n'est donc pas surprenant que le panneau lignine/tanins émet une faible quantité de formaldéhyde [9].

La vanilline et la catéchine ont prouvé leur efficacité quant à la fixation de formaldéhyde dans le bois [10] or ces produits sont issus de la dégradation de la lignine. Le pressage à 190 °C pendant 8 min et à des pressions élevées peuvent causer cette dégradation de la lignine. La présence de vanilline et de catéchine dans le panneau fabriqué peut expliquer en partie pourquoi le panneau lignine/tanins émet moins de formaldéhyde.

1.2. L'acétaldéhyde

1.2.1. Résultats et commentaires

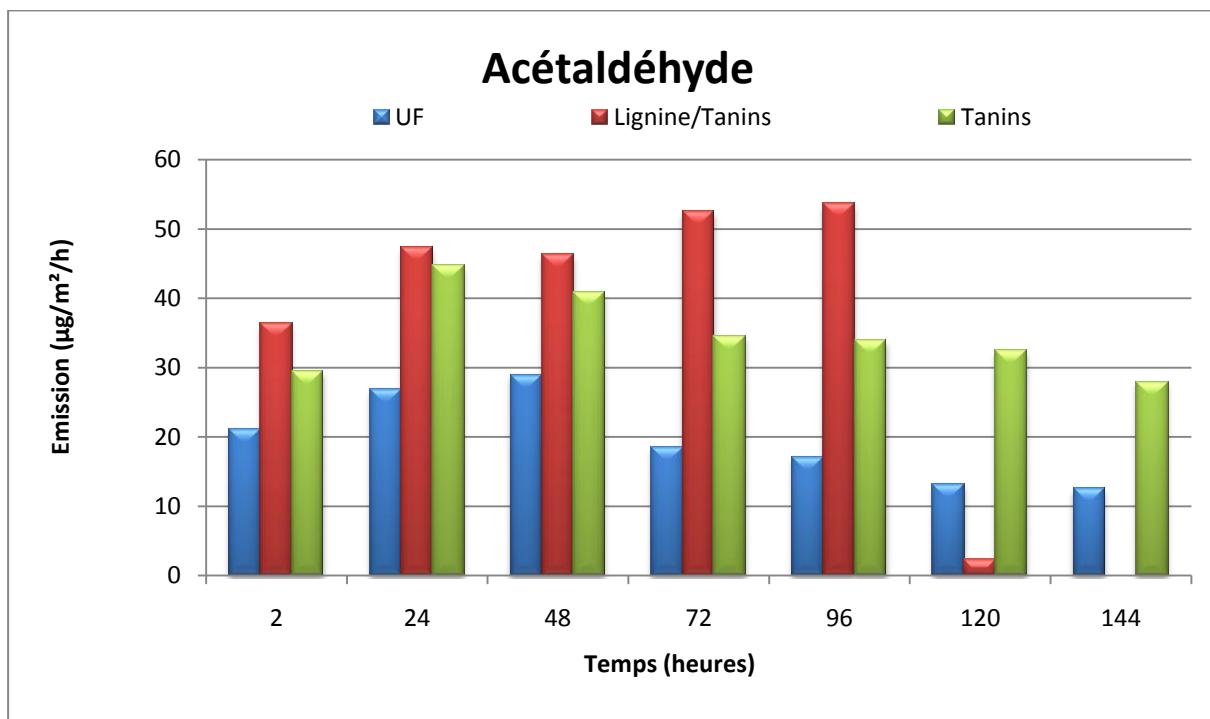


Figure 24 : Emissions d'acétaldéhyde.

L'allure des émissions d'acétaldéhyde est très différente de celles du formaldéhyde (Figure 21). Le panneau fabriqué avec la colle lignine/tanins émet plus d'acétaldéhyde que le panneau UF. Pour ce dernier, le pic d'émission de l'acétaldéhyde se situe à 48 heures et non plus à 24 heures comme ce fut le cas avec le formaldéhyde.

Les valeurs d'émissions du panneau lignine/tanins augmentent progressivement dans les premiers jours de l'essai mais chutent brusquement au 6^{ème} jour de la même façon que le formaldéhyde (Figure 21). Le panneau UF quant à lui semble aussi se stabiliser en fin de test mais la valeur finale est plus importante.

Le panneau à base de tanins

1.2.2. Interprétation des résultats

Au plus fort des émissions, le panneau lignine/tanins émet autant de formaldéhyde que d'acétaldéhyde, c'est-à-dire environ $50 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$. Cela peut laisser penser que l'origine des émissions des deux composés est la même, à savoir une hydrolyse au niveau des composés du bois.

Pour l'acétaldéhyde, la réponse est à rechercher dans la composition des hémicelluloses du bois d'épicéa. En effet, le bois de résineux contient 20 à 25% de mannanes sur lesquels

sont greffés des groupes acétyl et galactose. (Figure 25). Ces groupes acétyl peuvent expliquer la présence d'acétaldéhyde dans les émissions des panneaux.

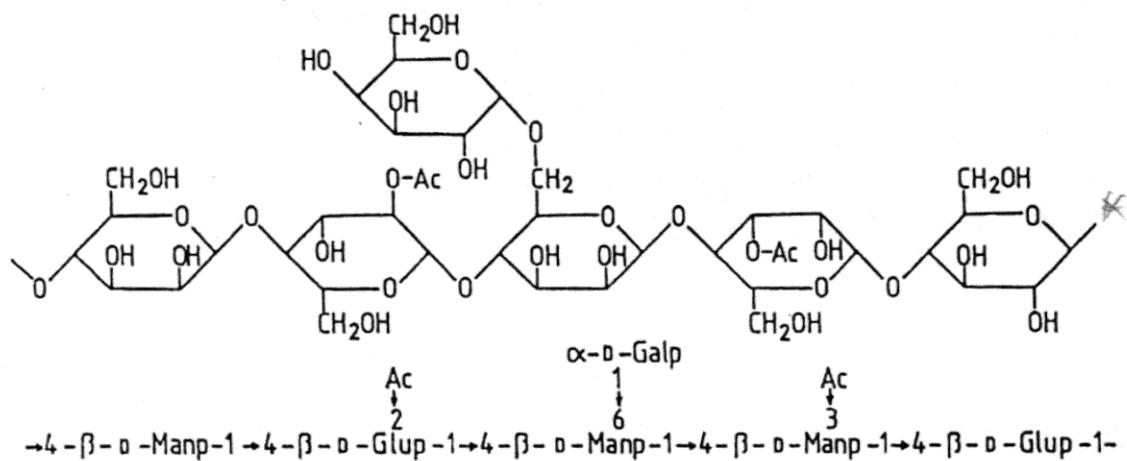


Figure 25 : Fragment de la structure des *O*-acétyl-galactoglucomanna de résineux [5].

Ces groupes acétyls sont d'autant plus faciles à hydrolyser si le milieu où ils se trouvent est alcalin [5]. Les deux colles vertes ayant des pH de 10 et 12.6, elles contribueraient donc à l'hydrolyse des hémicelluloses des plaquettes de bois.

De manière générale, les aldéhydes sont issus de l’oxydation de substances issues du processus de séchage du bois qui se produit notamment lors du pressage du panneau de particules [11]. C'est particulièrement le cas des aldéhydes longs qui proviennent de la dégradation des acides gras par des coupures oxydantes des chaînes insaturées.

Ceci est le cas, par exemple, de l'hexaldéhyde. D'autant plus que ce composé est naturellement présent dans le bois, et dont l'émission serait la plus élevée juste après les terpènes [8]

Les émissions de ce composé par les panneaux de particules sont dans de plus faibles proportions par rapport au formaldéhyde et à l'acétaldéhyde. Elles varient entre 6 et 16 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ pour le panneau UF, et entre 15 et 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$. Les émissions présentent la même tendance que les autres composés cités précédemment. Au début c'est le panneau lignine/tanins qui émet le plus mais n'en dégage plus au 6^{ème} jour.

1.3. Acétone – Acroléine

1.3.1. Résultats et commentaires

Toute la difficulté à caractériser ces deux composés réside dans le fait qu'ils présentent une structure moléculaire similaire et des temps de rétention très proches. Par conséquent les pics correspondants se confondent sur le chromatogramme.

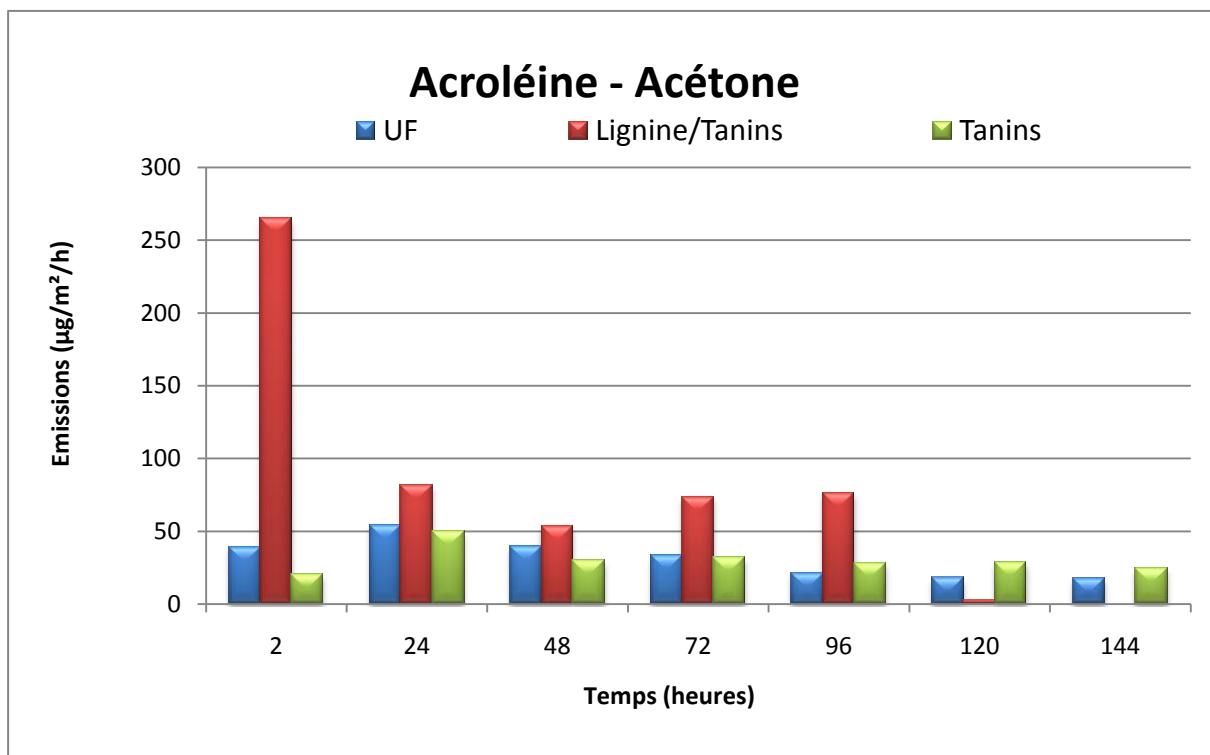


Figure 26 : Emissions d'acroléine - acétone.

Les émissions d'acétone et/ou d'acroléine par le panneau UF au début du test sont du même ordre de grandeur que les émissions d'acétaldéhyde. Le pic d'émission se situe à 24 heures et il y a une tendance à se stabiliser autour de 17 µg/m²/h.

Les émissions d'acétone et/ou d'acroléine par le panneau lignine/tanins sont plus élevées que celles du formaldéhyde (50 µg/m²/h). L'émission la plus élevée se produit dès le début du test avec une valeur de 265 µg/m²/h. Cependant, dès le lendemain, la valeur des émissions ne représente que le tiers de la valeur maximale.

Dans le cas des échantillons à base de colle en tanins de mimosa, l'acroléine et/ou l'acétone sont rejetées dans des quantités similaires au panneau UF. Ces deux panneaux ont des valeurs d'émission très voisines.

1.3.2. *Interprétation des résultats*

L'acroléine est un composé volatil issu de la combustion d'huiles végétales ou de la biomasse [12] Ceci conduit naturellement à penser à la fabrication du panneau de particules qui nécessite un passage au four à 195 °C pendant 7.5 min. Lors de ce pressage, la surface du panneau est inévitablement brûlée par contact avec les plaques métalliques. Pendant ce laps de temps, il est tout à fait possible que les tanins, la lignine, les cires et les acides gras contenus dans le bois et dans la colle aient subi un chauffage important dégradant ces composés naturels du bois.

Dans ce cas, il est logique que le panneau UF ne présente pas autant d'émissions que l'autre puisqu'il n'y a que les particules de bois alors que les graisses sont des extractibles présents davantage dans l'écorce d'où sont issus les tanins de Mimosa.

Ce constat est corrélé par le pic acroléine – acétone qui est plus élevé quelques heures seulement après la fabrication du panneau lignine/tanins à 195 °C.

Cependant, la superposition des deux pics rend impossible la validation de cette hypothèse.

Le fait que seul le panneau à base de lignine/tanins est le seul à émettre de l'acroléine ou de l'acétone à de telles valeurs induit à penser que le glyoxal utilisé dans le cas de cette colle peut conduire à la formation de l'acétone. L'acroléine ayant une odeur très irritante, il aurait été détecté facilement, or ce ne fut pas le cas lors de la manipulation du panneau.

2. EMISSION DE COV

Le détail des calculs et des résultats se trouvent en ANNEXE 7.

Dans le cas du panneau UF, les valeurs du premier prélèvement sont très élevées à cause d'une contamination par des panneaux MDF recouverts d'une finition à base de solvants présents dans la chambre « Climpack » la veille. Ceci est d'autant plus vrai que la chute des valeurs entre le 1^{er} et le 2^{ème} prélèvement est considérable.

2.1. Les hydrocarbures aromatiques

L'étalonnage du benzène n'a pas pu se faire correctement, probablement à cause de sa volatilité. Les résultats correspondants sont alors donnés en équivalent toluène. Par conséquent, il s'agit uniquement d'une étude comparative pour ce composé.

2.1.1. Résultats et commentaires

En mettant toutes les émissions en équivalent toluène, les composés sont présents à des concentrations variables dans l'ordre décroissant suivant : m – xylène, toluène, benzène, o – xylène, et éthylbenzène pour le panneau UF.

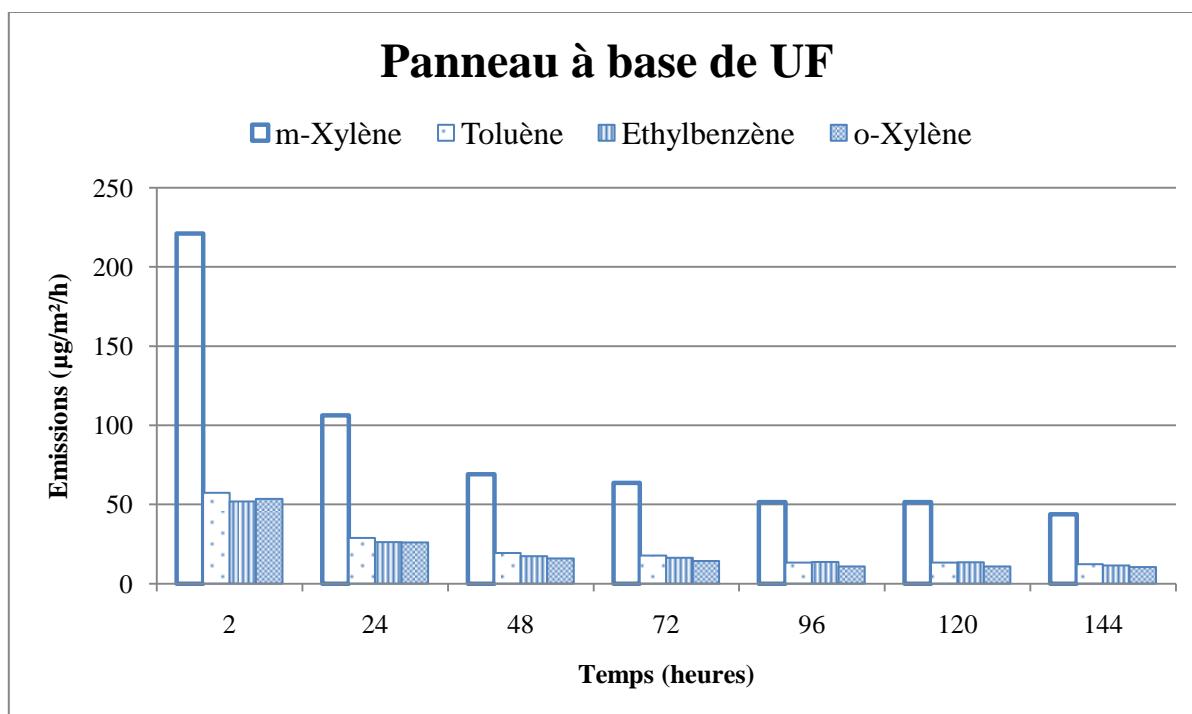


Figure 27 : Emissions d'hydrocarbures aromatiques par le panneau UF.

La valeur excessive du m – xylène du 1^{er} jour est certainement due à la pollution de l'air dans la « Climapck ». En effet, il y a une pollution de l'air dans la chambre après chaque ouverture du couvercle pour introduire les échantillons. Même après avoir fait un prélèvement à blanc, l'introduction des polluants à ce moment (ouverture du couvercle) rend inutilisable les valeurs à blanc.

Le m – xylène semble être le seul à présenter des valeurs élevées (stabilisation à 50 µg/m²/h) puisque les émissions des autres hydrocarbures se stabilisent autour de 15 µg/m²/h. Dans le cas du panneau lignine/tanins, les valeurs d'émissions du m – xylène sont moitié moins que le panneau UF. Les autres hydrocarbures ont des émissions inférieures à 10 µg/m²/h.

Pour le panneau lignine/tanins, le benzène est le composé le plus rejeté, suivi du m – xylène, du toluène, du o – xylène, et de l'éthylbenzène, en équivalent toluène. Toutefois, les valeurs d'émissions sont plus faibles que le panneau UF.

Etant donné que Paola n'a utilisé aucun de ces COV pour préparer les colles et les panneaux, il est étonnant de les trouver après analyses en GC – MS à de telles valeurs d'émissions.

2.1.2. Interprétation des résultats

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce rejet d'hydrocarbures.

Le renouvellement de l'air dans la chambre n'est pas optimal. A chaque changement de groupe, la chambre reste vide pendant 16 heures consécutives. Malgré cela, lorsque le prélèvement à blanc a été fait après ces 16 heures, ils restent des composés chimiques. (Tableau 7). Les hydrocarbures aromatiques sont ceux qui sont aux plus fortes concentrations dans la chambre vide.

Composé	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
3-Méthylpentane	0,025
Benzène	8,713
Triméthylpentane	0,016
Toluène	6,551
Ethylbenzène	3,548
m-Xylène	13,014
o-Xylène	2,686
α-Pinène	4,757
β Pinène	0,931
Triméthylbenzène	0,543
3-Carène	1,968
Limonène	0,553
Naphtalène	0,276

Tableau 7 : Concentrations des COV dans le prélèvement à blanc.

Il est donc tout à fait envisageable que l'air injecté dans la chambre d'émissions ne soit pas complètement pur. Il peut contenir des proportions faibles des différents COV.

La salle climatique dans laquelle se trouve la chambre « Climapck » n'est pas exempt de pollution. En effet, le matériel informatique, l'analyseur COV totaux dans son armoire métallique et l'humidificateur sont des sources de plusieurs types de polluants de l'air intérieur.

La présence de plusieurs panneaux recouverts de diverses finitions à base aqueuse ou solvants peut aussi expliquer une pollution de l'air de la salle climatique.

Le fait que l'air vicié de la « Climpack » est rejeté dans la salle climatique lors de son renouvellement puis repris pour être filtré et réinjecté constitue une autre source de pollution.

La pollution de l'air de la salle climatique a été vérifiée car à chaque ouverture du couvercle de la « Climpack » pour introduire les échantillons, le suivi avec l'analyseur de

COV totaux présente un pic souvent supérieur à celui correspondant aux émissions du panneau lui-même.

L'autre piste exploitée est la propreté des cartouches adsorbantes avant de procéder à un prélèvement. Malgré un conditionnement avant utilisation, il reste un certain nombre d'impuretés accrochées dans les cartouches dont le benzène.

2.2. Les terpènes

Ce sont des hydrocarbures dérivés de l'isoprène (C_5H_8) et présents de manière significative dans les résineux.

Les terpènes majoritaires dans le bois de résineux sont le α pinène, le 3 - carène, le β pinène et le limonène. Il s'agit de monoterpènes, c'est-à-dire constitués de deux unités d'isoprène.

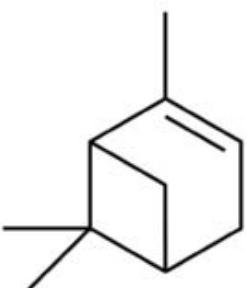


Figure 29 : *alpha*-pinène.

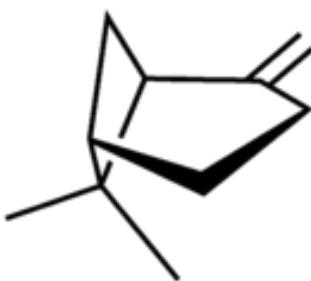


Figure 28 : *béta*-pinène.

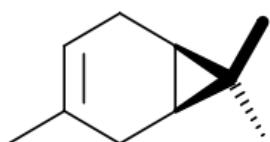


Figure 31 : 3-carène.

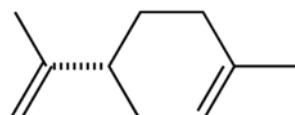


Figure 30 : Limonène.

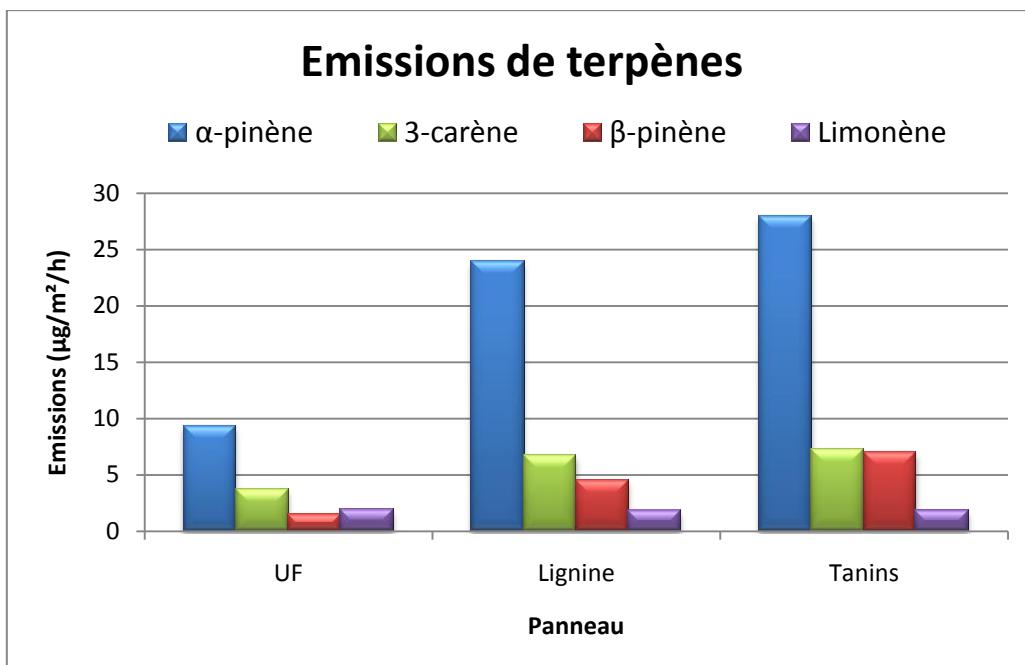


Figure 32 : Emissions de terpènes par le panneau à base de lignine/tanins.

Il n'y avait pas à disposition une solution étalon contenant les terpènes pour pouvoir étalonner la GC – MS, les émissions sont données en équivalent toluène. Il ne peut y avoir aucune conclusion quant aux émissions réelles des panneaux.

La méthode SIR n'était pas programmée pour quantifier les terpènes lors des 3 premiers prélèvements quotidiens effectués avec le panneau UF.

D'après les résultats du panneau UF, il apparaît que le α -pinène est le terpène majoritaire dans les particules de bois puisque la colle n'en émet pas. Les autres terpènes sont présents en faibles proportions par rapport au α -pinène.

Dans le cas du panneau lignine/tanins, le α -pinène est le COV qui présente la plus grande valeur d'émission en équivalent toluène. Ceci s'explique par la contribution de la lignine de paille de blé et surtout des tanins de Mimosa.

2.3. Autres pistes de réflexion

Pour expliquer l'émission de COV, nous nous sommes tournées vers les conditions dans la presse lors de la fabrication du panneau. En effet, nous pensons que des conditions aussi « dures » en température et en pression peuvent justifier l'émission d'au moins d'une partie des COV à cause de la dégradation des constituants du bois.

La cellulose est un composé présent sous forme cristalline dans le bois, difficilement dégradable. Il a fallu s'intéresser davantage aux hémicelluloses et à la lignine. Ces deux composés du bois sont des polymères à base de saccharoses et de phénols, respectivement. Ils

sont présents à des taux différents dans le bois selon l'essence considérée, de 15 à 30 % d'hémicelluloses et 25 à 30 % de lignine [13].

Il existe des liaisons entre ces deux constituants du bois de type benzyl ether, benzyl ester et phénol glucosidique représentées ci-dessous.

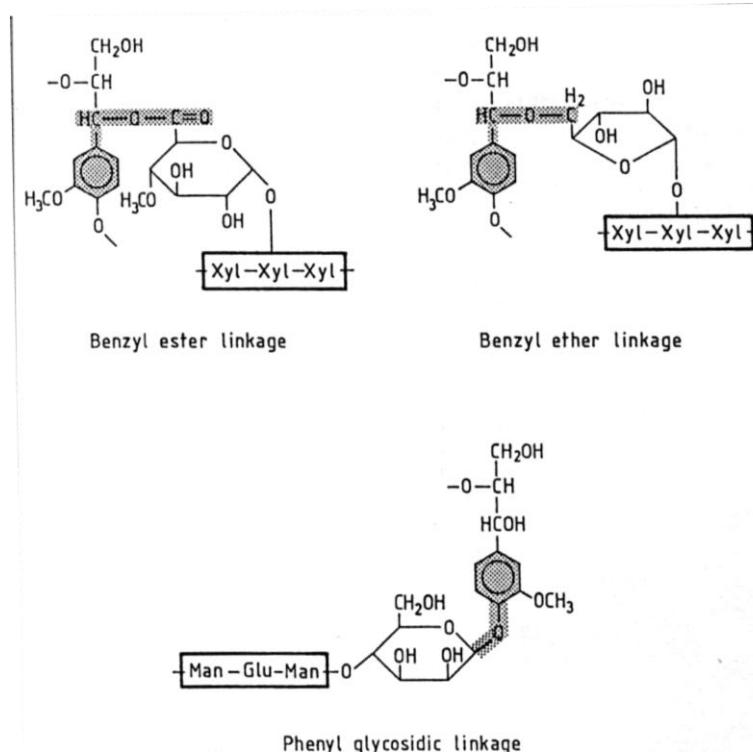


Figure 33 : Les liaisons les plus fréquentes entre les hémicelluloses et la lignine [5].

Les hémicelluloses commencent à être affectées à partir de 160 °C avec un dégagement d'eau, de CO₂, de méthanol, de furfural et d'acide acétique. Ce dernier amorce la coupure de liaisons dans les polymères du bois.

Dans le cadre de ce projet, des composés tels que l'iso - butyl acétate (« acetic acid 2 méthyl propyl ester » CH₃COOCH₂CH(CH₃)₂) et butyl acétate (« acetic acid, butyl ester » C₆H₁₂O₂) font partie des COV récoltés dans les cartouches adsorbantes lors des tests d'émissions. Ces composés se dégagent déjà des panneaux de particules fabriqués à 150 °C pendant un temps de pressage de 5 min [14]. Il n'est donc pas étonnant de les retrouver dans les émissions de panneaux fabriqués à 195 °C pendant 7.5 min.

A plus haute température, la lignine forme des radicaux phényles réactifs capables d'amorcer des coupures de liaisons dans le réseau poly-aromatique. Généralement, la dégradation thermique de la lignine conduit à l'apparition de nouveaux composés phénoliques qui se reconforment et donnent naissance à des fragments de lignine modifiée.

Dans le cadre du projet, il n'y a aucun doute qu'une partie des composés du bois (hémicelluloses, tanins, phénols, ...) peuvent être affectés à cause des paramètres de pressage.

Les conditions de pressage, en plus de l'humidité relative et de la température, ont donc aussi leur rôle dans les émissions des panneaux.

La quantité de COV augmente avec la température et la durée de pressage. Parmi ces COV, il y a le toluène, des esters, du benzène et ses dérivés [14]. La quantité de ces COV est maximale pendant les 60 min qui suivent la fabrication du panneau de particules.

Pour ce projet, une température de 190°C et un temps de séjour de 7,5 min peuvent expliquer la présence des hydrocarbures aromatiques dans les panneaux, d'autant plus que leur émission est réduite de moitié entre le 1^{er} prélèvement (6 à 8 heures après la fabrication du panneau) et le 2^{ème} prélèvement (24 heures après le début du test).

3. L'ANALYSEUR COV TOTAUX

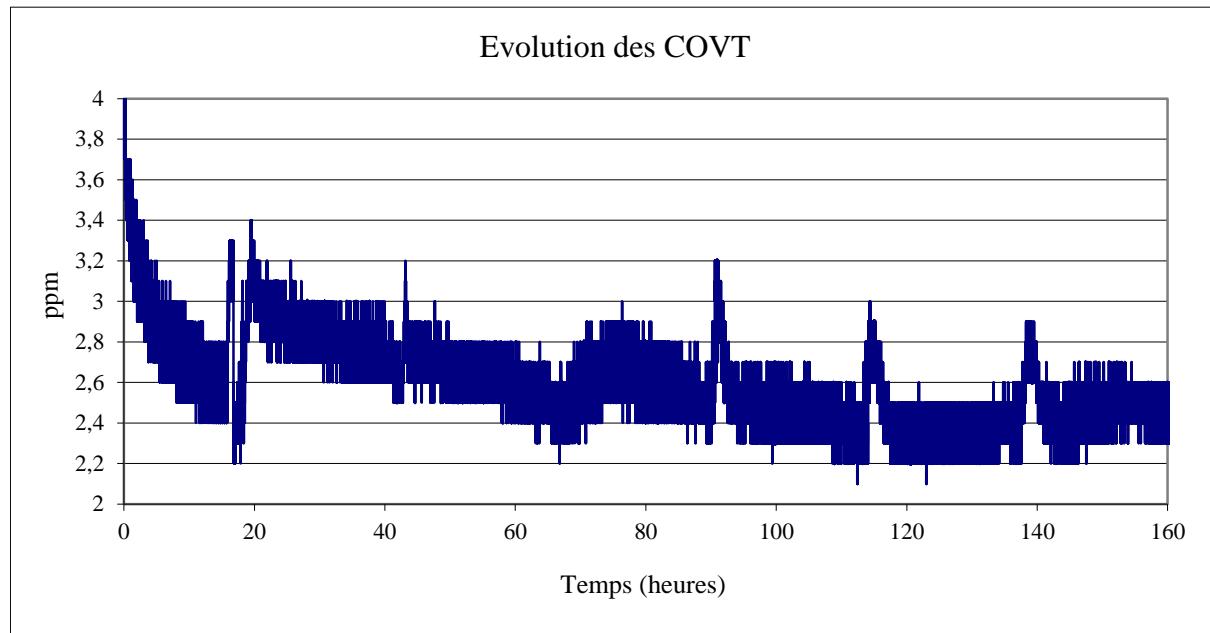


Figure 34: Evolution des émissions de COV totaux par le panneau lignine/tanins.

Le départ de l'enregistrement des données se fait lorsque les échantillons précédents ont été retirés de la chambre. Le pic du début est nettement supérieur à tous les autres.

Avant de remettre les suivants, une période s'écoule pendant laquelle la concentration des COV diminue progressivement. Le renouvellement de l'air vicié introduit dans la chambre lors de l'ouverture du couvercle ne se fait pas rapidement.

Malgré les 16 heures pendant lesquelles aucun échantillon n'était présent dans la chambre « Climpack », la valeur de l'émission des COV n'est jamais descendue en dessous de 2 ppm.

La présence de pics tout au long des 7 jours de prélèvements s'explique par le rejet de certains composés à plusieurs carbones. En effet, l'analyseur de COV totaux comptabilise l'ensemble des carbones prélevés dans la chambre « Climpack ».

Des traces de docosane, ont été identifiées sur le chromatogramme de la GC – MS. Des aldéhydes avec de longues chaines alkyl sont aussi repérés sur les chromatogrammes de la GC – MS. Ce sont donc de longues chaines aliphatiques ou saturées qui font apparaître périodiquement des pics.

Les aldéhydes avec de longues chaines carbonées sont quelques uns de ces composés qui font apparaître les pics ; et ce malgré que leurs émissions soient inférieures à celles du formaldéhyde par exemple. C'est le cas de l'héxaldéhyde, mais aussi de l'octanal, du nonanal et du décanal. Ces derniers sont présents dans les cartouches adsorbantes et identifiés par GC – MS

Les terpènes aussi entraînent l'augmentation des COV à cause de leur structure en 10 carbones.

CONCLUSION

L'efficacité des colles vertes est incontestable quant à la réduction des émissions de formaldéhyde par rapport à la colle synthétique. Cependant, l'identification et la quantification d'autres aldéhydes incitent à comprendre leurs provenances. C'est particulièrement le cas de l'acroléine ou de l'acétone qui apparaissent dans les émissions du panneau à base de lignine de paille de blé. Toutefois, ces deux composés disparaissent après 6 jours de test.

L'émission de COV dans les trois cas semble plus difficile à expliquer. Ces composés aromatiques sont probablement issus de la dégradation de composés du bois tels que la lignine et les tanins. Les conditions de pressage assez dures peuvent conduire à cette dégradation. Une pollution à différents stades de la fabrication du panneau et de test n'est pas à exclure.

Les Composés volatils organiques, y compris les aldéhydes, ont des impacts sanitaires tels que les irritations nasales ou oculaires dont la gravité dépend de la durée d'exposition aux substances et de la concentration de ces dernières. Il existe plusieurs valeurs limites d'exposition à court et à long termes dans le milieu professionnel.

Cependant, la récente prise de conscience sur l'impact des expositions dans les habitats n'a pas encore donné lieu à une réglementation des valeurs d'émissions. Toutefois, des valeurs guides sont proposées par des organismes nationaux comme l'AFSSET, ou internationaux comme l'OMS.

Seule une valeur pour le formaldéhyde est donnée par l'AFSSET pour l'air intérieur. La concentration de ce composé doit être inférieure en moyenne à $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour une longue période d'exposition (1 an).

Les panneaux à base de bois ne sont pas les seuls émetteurs de polluants dans un habitat. En effet, les produits d'entretien, les équipements et les activités des occupants de la maison sont autant de sources de formaldéhyde.

Les panneaux fabriqués avec la colle urée – formaldéhyde rejettent au minimum $83 \mu\text{g.m}^{-3}$ au bout de 7 jours de test. Toutefois, à chaque changement des conditions environnementales (humidité relative et température), les émissions du panneau varient.

Une étude de l'influence de ces deux paramètres pourrait être effectuée pour déterminer le comportement des panneaux en termes d'émissions de formaldéhyde.

La concentration des émissions du panneau fabriqué avec la colle lignine/tanins respecte la valeur seuil donnée par l'AFSSET puisque au bout de 6 jours de test, la concentration est de $0.5 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Une étude de l'influence des paramètres de pressage pourrait déterminer la nature des composés du bois dégradés et expliquer entre autres l'émission de COV. La détermination des émissions de panneaux fabriqués sans adhésifs est envisageable pour la proportion de polluants émis par les plaquettes de bois.

BIBLIOGRAPHIE

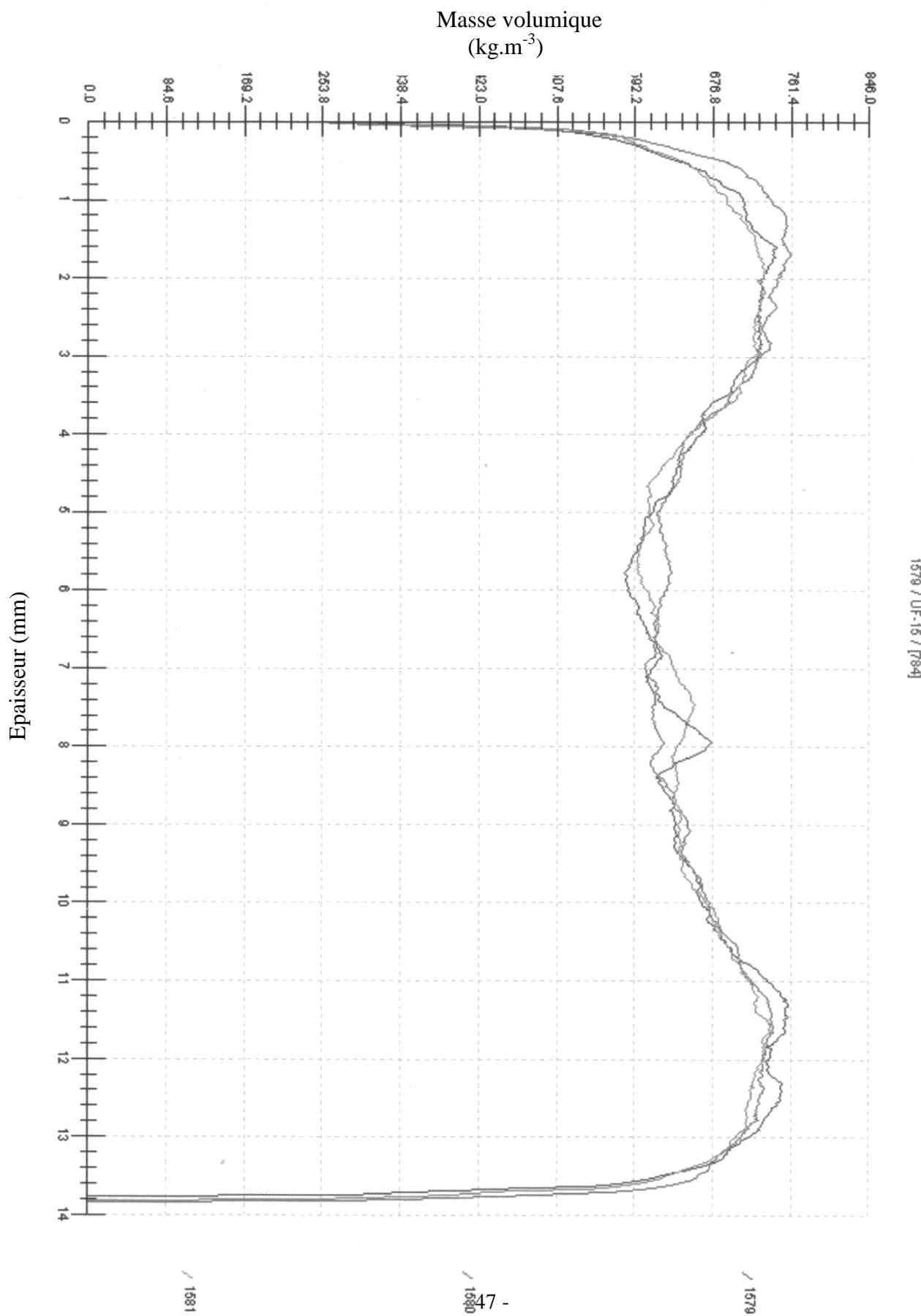
- [1] *P. Navarrete, H.-R. Mansouri, A. Pizzi, S. Tapin-Lingua, B. Benjelloun-Mlayah, H. Pasch & S.Rigolet 2010 – Wood Panel Adhesives from Low Molecular Mass Lignin and Tannin without Synthetic Resins. Journal of adhesion Science and Technology 24 (2010) 1597-1610.*
- [2] *S. Kim, 2009 - Environment-friendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TVOC emission. Bioresource Technology 100 (2009) 744-748.*
- [3] *S. Wieland 2007 – Utilisation d'adhésifs respectueux de l'environnement pour la fabrication de panneaux dérivés du bois à faible émission de formaldéhyde – caractérisation des paramètres de pressage – évaluation des propriétés des panneaux. Thèse de Docteur, Université Henri Poincaré Nancy I, Novembre 2007, pp 14-20.*
- [4] *Y.Guen Eom, S.Kim, I.-C.Baek & H.-J.Kim 2005 – Comparison of formaldehyde Emission of Wood-based Panels with Different Adhesive-hardener Combinations by Gas chromatography and Standards Methods. Mokchae Konghak 33(2) : 29-39.*
- [5] *A. Pizzi 2010 - Cours CHI4*
- [6] *E. Fredon 2009 - Cours d'ADF3*
- [7] *F. Pichelin, M. Nakatani, A.Pizzi, S. Wieland, A. Despres & S. Rigolet 2006 – Structural beams from thick wood panels bounded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. Forest Prod. J. 56(5): 31-36*
- [8] *C. Yrieix, A. Dulaurent, C. Laffargue, F. Maupetit, T.Pacary & E. Uhde 2010 – Characterisation of VOC and formaldehyde emissions from wood based panel: Results from an inter-laboratory comparison. Chemosphere 79 (2010) 414-419.*
- [9] *S. Kim & H.-J. Kim 2003- Evaluation of formaldehyde emission of pine and wattle tannin-based adhesives by gas chromatography. Hotz Roh Werkst (2004) 62: 101-106.*
- [10] *S.Uchiyama, E. Matsushima, N.Kitao, H. Tokunaga, M. Ando & Y. Otsubo 2007 – Effect of natural compounds on reducing formaldehyde emission from plywood. Atmospheric Environment 41 (2007) 8825-8830.*
- [11] *A. T. Hodgson & D Beal 2002 – Sources of Formaldehyde, Other Aldehydes and Terpenes in a New Manufactured House.*
- [12] *Canadian Environmental Protection 1999 – Priority list assessment report.*
- [13] *G. Nguila Inari 2008 – Contribution à la compréhension des modifications moléculaires et macromoléculaires intervenant lors du traitement thermique du bois- Effet sur la réactivité chimique et sur la durabilité du matériau. Thèse Docteur, Université Henri Poincaré Nancy I, Novembre 2008, pp14-26*
- [14] *Y. Liu, J. Shen & X. D. Zhu 2009 – Influence of processing parameters on VOC emission from particuleboards. Environ Monit Assess (2010) 171:249-254.*

BIBLIOGRAPHIE

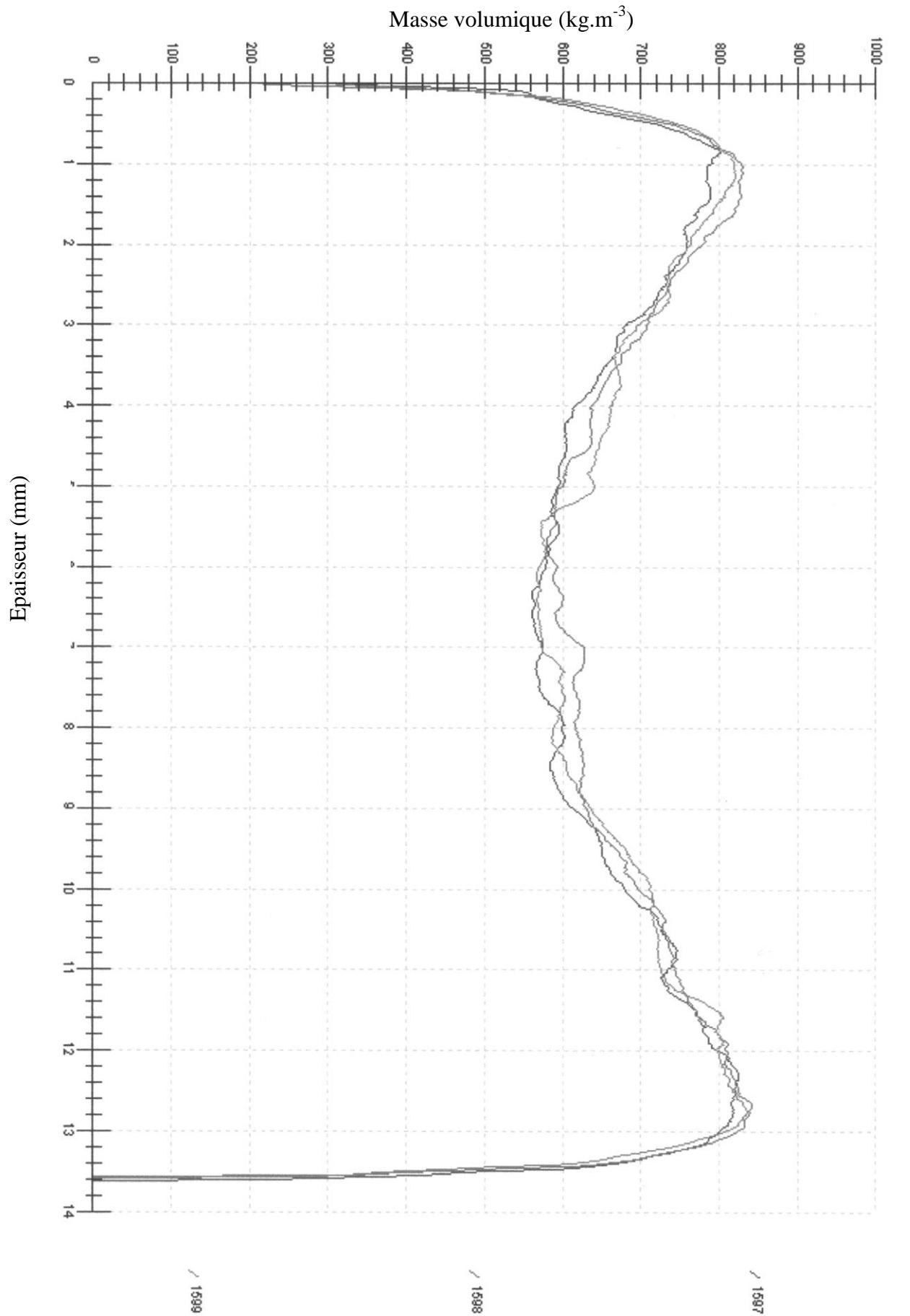
- [15] *S.Kim, J.-A.Kim, H.-J.Kim & S.-D Kim 2006 – Determination of formaldehyde and TVOC emission factor from wood-based composites by small chamber method. Polymer Testing 25 (2006) 605-614.*
- [16] *J. Nicolle, V.Desauziers & P Mocho 2008 – Solid phase microextraction sampling for a rapid and simple on-site evaluation of volatile organic compounds emitted from building materials. Journal of Chromatography A 1208 (2008) 10-15.*
- [17] *K.-W.Kim, S.Kim, H.-Kim & J.-C.Park 2010 – Formaldehyde and TVOC emission behaviors according to finishing treatment with surface materials using 20 L chamber and FLEC. Journal of Hazardous Materials 177(2010) 90-94.*
- [18] *Z.Que, T.Furuno, S.Katoh & Y.Nishino 2007 – Effects of urea-formaldehyde mole ratio on the properties of particleboard. Building and Environment 42 (2007)1257-1263.*
- [19] *N.-S.Çetin, N.Özem 2003 – Studies on lignin-Based Adhesives for Particleboard Panels. Turk J Agric For 27 (2003) 183-189.*
- [20] *S.Kim 2010 – Control of formaldehyde and TVOC emission from wood-based flooring composites at various manufacturing processes by surface finishing. Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 14-19.*
- [21] *T.Salthammer, S.Mentese & R.Marutzky 2010 – Formaldehyde in the Indoor Environment. Chem. Rev 2010, 110, 2536-2572.*

- (1) www.air-interieur.org/oqai.aspx
- (2) <http://www.reptox.csst.qc.ca>
- (3) <http://www.inrs.fr>
- (4) <http://www.prc.cnrs-gif.fr>
- (5) <http://www.invs.sante.fr/>
- (6) <http://www.afsset.fr>

**ANNEXE 1 – PROFIL DE DENSITE PANNEAU
COLLE UF**



**ANNEXE 2 - PROFIL DE DENSITE PANNEAU
COLLE TANINS HEXAMINE**



ANNEXE 3 - LES METHODES DE QUANTIFICATION DU FORMALDEHYDE

Le dosage du formaldéhyde se fait par analyse de l'absorbance de la solution obtenue avec la réaction de Hantzsch.

Il existe plusieurs méthodes d'extraction du formaldéhyde pour procéder à son dosage. Cependant elles consistent toutes à recueillir le formaldéhyde dans de l'eau distillée et le faire réagir avec les ions ammonium et l'acétylacétone. Cette réaction dite de Hantzsch produit du diacéthyldihydrolutidine (DDL). C'est l'analyse du DDL avec un spectrophotomètre à 412 nm qui permet de déterminer la teneur en formaldéhyde après étalonnage.

Perforateur : NF EN 120

Eprouvettes : 25*25 mm²

Il s'agit de mettre les échantillons dans un ballon contenant du toluène pur en ébullition pendant 2 heures.

Le formaldéhyde est transporté par les vapeurs du toluène et transféré dans l'eau distillée grâce au perforateur.

Dessiccateur : XP ISO 12460 – 4

Eprouvettes : 150*50 mm²

Il s'agit de mettre les éprouvettes sur une grille au-dessus d'un cristallisoir remplie de 300 mL d'eau distillée et maintenue à 20°C. Le cristallisoir étant positionné au fond d'un dessiccateur.

La durée de l'essai est fixée à 24 heures.

Bocal : NF EN 717 – 3

Il s'agit de suspendre les éprouvettes de 20g au couvercle d'un bocal en polyéthylène contenant 50 mL d'eau distillée grâce à un crochet. Le bocal est alors placé dans une étuve à 40°C pendant 3 heures.

ANNEXE 3 - LES METHODES DE QUANTIFICATION DU FORMALDEHYDE

Méthode de la chambre : NF EN 717 – 1

Il s'agit de mettre les échantillons dans une chambre d'émissions et de récolter le formaldéhyde en faisant passer l'air de la chambre dans des flacons remplis avec de l'eau distillée.

Les conditions à l'intérieur de la chambre sont les suivantes :

Température : 23°C (+/-0.5°C)

Humidité relative : 45% (+/- 3%)

La chambre est balayée avec un débit d'air de 2 L/min. L'essai se termine lorsque 120 L d'air ont traversé les flacons d'eau distillée.

Méthode d'analyse de gaz : NF EN 717 – 2

Il s'agit encore une fois de placer les échantillons dans une chambre thermostatée et de faire passer l'air chargé de formaldéhyde dans des flacons contenant de l'eau distillée. Cette fois ci, l'air circule à un débit de 60 L/h et sa température est de 60°C. Le test dure 4 heures.

**ANNEXE 4 – DESCRIPTION DES COMPOSES
DOSES**

Les tableaux suivant montrent des caractéristiques et impacts des différents composés étudiés dans ce rapport. Les informations ont été trouvées grâce aux sites internet cités dans la bibliographie.

Les valeurs réglementaires situées dans la dernière colonne représentent les niveaux de concentration des composés dans l'air à ne pas dépasser pour préserver la santé.

Liste des abréviations utilisée dans les tableaux suivant :

CMR : Cancérogène, Mutagène, toxique pour la Reproduction

Reglement CLP

Catégorie 1A : Effet CMR avéré pour l'homme

Catégorie 1B : Effet CMR présumé pour l'homme

Catégorie 2 : Effet CMR suspecté, mais les informations disponibles sont insuffisantes

VGAI CT : Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur Court Terme,

C'est une valeur à ne pas dépasser pour une exposition de 2h afin d'éviter le risque d'effets toxiques à court terme du produit.

VGAI LT : Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur Long Terme

C'est une valeur à ne pas dépasser pour une exposition supérieure à un an afin d'éviter les effets liés à une exposition prolongée.

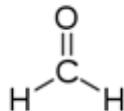
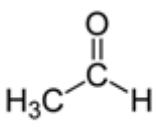
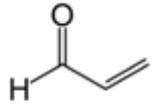
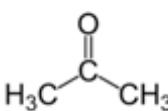
VLE : (ou VLCT) : Valeur Limite d'Exposition à court terme

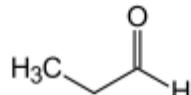
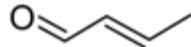
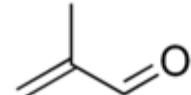
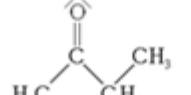
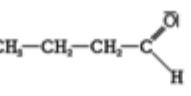
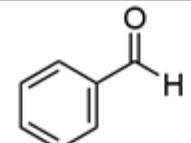
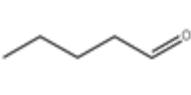
Il s'agit de la valeur limite à ne pas dépasser sur une durée maximale de 15 minutes afin d'éviter le risque d'effets toxiques à court terme du produit.

VME : (ou VLEP 8 h) : Valeur Moyenne d'Exposition dans le cadre professionnel

Il s'agit de la moyenne des concentrations des produits à ne pas dépasser sur l'ensemble d'une journée de travail de 8h afin d'éviter les effets liés à une exposition prolongée.

DVIS : Danger Immédiat pour la vie et la santé

Composé	Formule chimique	T (°C)	Caractéristiques	Impacts sur la santé	CMR	DVIS	Valeurs réglementaires
Formaldéhyde		Ebullition -19,5 Fusion -92	Gaz incolore, d'odeur âcre, très pénétrante et inflammable.	Provoque même à faible concentration des irritations et des inflammations des yeux, des voies respiratoires Peut avoir des conséquences neurologiques (fatigue accrue, angoisses, migraines, nausées, ...) Responsable de cancers du nasopharynx.	C1, en France depuis 2004 par la CIRC	20 ppm 24,56 mg.m ⁻³	<u>VGAI CT</u> 50 µg.m ⁻³ <u>VGAI LT</u> 10 µg.m ⁻³ <u>VME</u> 0,5 ppm 625 µg.m ⁻³ <u>VLE</u> 1 ppm 1250 µg.m ⁻³
Acétaldéhyde		Ebullition 20,16 Fusion -123,5	Liquide incolore, inflammable, à odeur fruité, à forte concentration l'odeur est piquante, très soluble dans l'eau, très volatile	Produit toxique et cancérogène suspecté pour l'homme Cancérogène pour les animaux	C2	2000 ppm 3600 mg.m ⁻³	<u>VME</u> 100 ppm 180 mg.m ⁻³
Acroléine		Ebullition 52,7 Fusion -87,7	Liquide Incolore à jaunâtre, inflammable, à odeur âcre très irritant, très toxique.	Irritation des voies respiratoires et des muqueuses		2 ppm 4,59 mg.m ⁻³	<u>VLE</u> 250 µg.m ⁻³
Acétone		Ebullition 56,1 Fusion -94,6	Liquide volatil, à odeur piquante, miscible dans l'eau, très inflammable	Irritation de la peau Perte de connaissance en cas d'une exposition importante		2500 ppm 5937 mg.m ⁻³	<u>VME</u> 500 ppm 1210 mg.m ⁻³ <u>VLE</u> 1000 ppm 2420 mg.m ⁻³

Composé	Formule chimique	T (°C)	Caractéristiques	Impacts sur la santé	CMR	DVIS	Valeurs réglementaires
Propionaldéhyde		Ebullition 49 Fusion -81	Liquide incolore à odeur fruité piquante, extrêmement inflammable	Irritante pour les yeux et les voies respiratoires, Rôle aggravant pour l'asthme allergique			
Crotonaldéhyde		Ebullition 104 Fusion -76,5	Liquide lacrymogène, modérément soluble dans l'eau	Fortement irritante proche de l'acroléine	M2	50 ppm 143 mg.m⁻³	<u>VME</u> 2 ppm 6 mg.m⁻³
Méthacrylaldéhyde		Ebullition 69 Fusion -81	Liquide incolore inflammable	Irritation des yeux et des voies respiratoires			
2-Butanone		Ebullition 79,6 Fusion -86,6	Liquide incolore, à odeur piquante ressemblant à celle de l'acétone	Irritation des voies respiratoires et des yeux Effet sérieux sur la santé des animaux	C2	3000 ppm 8847 mg.m⁻³	<u>VME</u> 200 ppm 600 mg.m⁻³
Butyraldéhyde		Ebullition 75,7 Fusion -99	Liquide incolore, inflammable, d'odeur âcre.				
Benzaldéhyde		Ebullition 179 Fusion -26	Liquide incolore à odeur d'amande amère	Nocif en cas d'ingestion			
Valéraldéhyde		Ebullition 102 Fusion -91,5	Liquide incolore à odeur irritante				

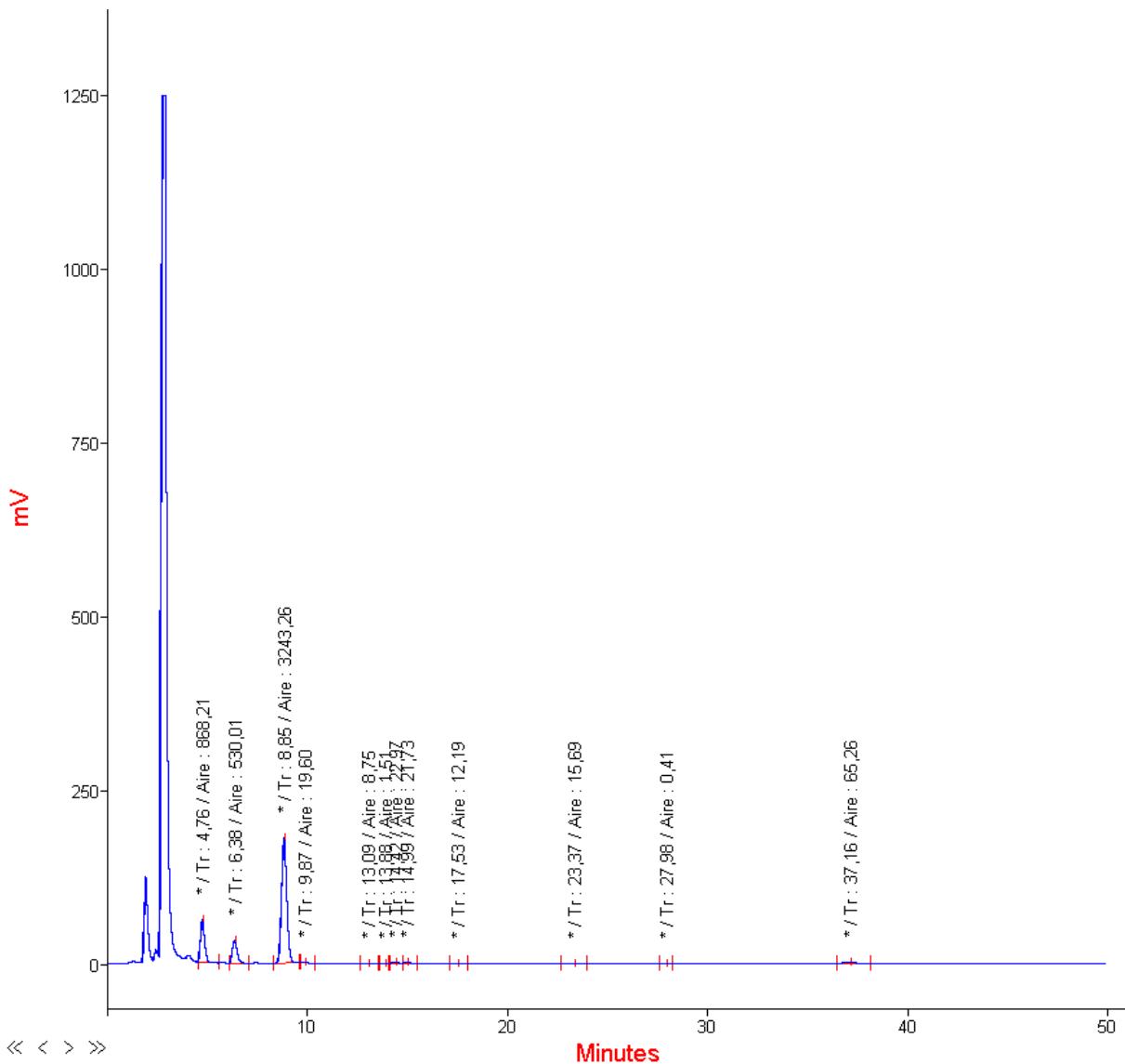
Composé	Formule chimique	T (°C)	Caractéristiques	Impacts sur la santé	CMR	DVIS	Valeurs réglementaires
p-Tolualdéhyde							
Hexaldéhyde		Ebullition 128,6 Fusion -56,3	Liquide incolore à odeur caractéristique	Irritation des yeux et des voies respiratoires			

Composé	Formule chimique	T (°C)	Caractéristiques	Impacts sur la santé	CMR	DVIS	Valeurs réglementaires
3-Méthylpentane		Ebullition 63,28	Liquide incolore, insoluble	Possibilité d'irritation des yeux et des voies respiratoires			
Benzène		Ebullition 80,1 Fusion 5,5	Liquide transparent, incolore à odeur aromatique	Maux de tête, nausée, vomissement, augmentation du rythme cardiaque... Cancérogène, affecte le sang	C1A M1B	500 ppm 1762 mg.m ⁻³	<u>VGAI CT</u> 30 µg.m ⁻³ <u>VGAI LT</u> 10 µg.m ⁻³ <u>VME</u> 1ppm 3,25 µg.m ⁻³
Triméthylpentane		Ebullition 109,85 Fusion 100,7	Liquide très inflammable	Nuisible par inhalation, irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires, affecte le système nerveux			
Toluène		Ebullition 110,6 Fusion -95	Liquide peu volatil, transparent et incolore à odeur aromatique.	Irritation des yeux et des voies respiratoires, des maux de tête, Peut avoir des effets neurologiques	R2	500 ppm 1885 mg.m ⁻³	<u>VME</u> 50 ppm 192 mg.m ⁻³ <u>VLE</u> 100 ppm 384 mg.m ⁻³
Ethylbenzène		Ebullition 136,2 Fusion -95	Liquide incolore, d'odeur aromatique caractéristique	Provoque des cancers du foie, des poumons et des reins chez des animaux pas de donnée pour l'homme		800 ppm 3373 mg.m ⁻³	<u>VME</u> 20 ppm 88,4 mg.m ⁻³ <u>VLE</u> 100 ppm 442 mg.m ⁻³

Composé	Formule chimique	T (°C)	Caractéristiques	Impacts sur la santé	CMR	DVIS	Valeurs réglementaires
m-Xylène		Ebullition 139,1 Fusion -47,7	liquide peu volatil, transparent et incolore à odeur aromatique	Effet sur le système nerveux, maux de tête, étourdissement vomissements. Irritation des voies respiratoires.		900 ppm 3906 mg.m ⁻³	<u>VME</u> 50 ppm, 221 mg.m ⁻³ <u>VLE</u> 100 ppm, 442 mg.m ⁻³
o-Xylène		Ebullition 144,4 Fusion -25	liquide peu volatil, transparent et incolore, à odeur aromatique	Effet sur le système nerveux, maux de tête, étourdissement vomissements. Irritation des voies respiratoires.		900 ppm 3906 mg.m ⁻³	<u>VME</u> 50 ppm, 221 mg.m ⁻³ <u>VLE</u> 100 ppm, 442 mg.m ⁻³
Triméthylbenzène		Ebullition 164,7 Fusion -44,8	Liquide transparent, incolore à odeur aromatique				<u>VME</u> 20 ppm, 100 mg.m ⁻³ <u>VLE</u> 50 ppm, 250 mg.m ⁻³
Naphtalène		Ebullition 217,9 Fusion 80,2	Solide sous forme de cristaux ou en poudre, blanc à odeur de goudron	Anémie	C2	250 ppm 1310 mg.m ⁻³	<u>VGAI</u> LT 10 µg.m ⁻³ <u>VME</u> 10 ppm 50 mg.m ⁻³
α-Pinène				Peut causer de la sensibilité cutanée			
β-Pinène				Peut causer de la sensibilité cutanée			

Composé	Formule chimique	T (°C)	Caractéristiques	Impacts sur la santé	CMR	DVIS	Valeurs réglementaires
3-Carène				Peut causer de la sensibilité cutanée			
Limonène		Ebullition 175 à 178 Fusion -85,5	Liquide incolore à odeur de citron	Irritation: peau; irritation possible: yeux, voies respiratoires, voies digestives. Peut causer de la sensibilité cutanée et respiratoire			

**ANNEXE 5 – CHROMATOGRAMME D’UN
PRELEVEMENT D’ALDEHYDES ET DE
CETONES**



Le chromatogramme est différent de ceux des étalons car tous les composés ne sont pas émis par les panneaux. Le grand pic représente la saturation en DNPH.

**ANNEXE 6 – RESULTATS DES EMISSIONS DES
ALDEHYDES ET CETONES**

PANNEAU A BASE DE COLLE UF

Emissions des échantillons (µg/m²/h)

Composé carbonylé	2h	24h	48h	72h	96h	120h	144h
Formaldéhyde	171,893	248,423	240,776	217,146	216,121	183,014	172,265
Acétaldéhyde	21,096	26,788	28,901	18,487	17,099	13,166	12,513
Acroléine Acétone	39,314	54,270	39,500	33,267	21,534	17,825	17,687
Propionaldéhyde	2,166	2,772	7,108	2,353	2,521	2,164	2,560
Crotonaldéhyde	0,902	0,908	3,431	0,515	0,617	0,000	0,286
Méthacrylaldéhyde	0,000	0,000	3,047	0,000	0,000	0,000	0,000
2-Butanone	8,372	6,304	10,198	4,716	4,338	3,534	4,896
Butyraldéhyde	0,000	0,000	4,516	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzaldéhyde	2,320	2,325	6,213	1,983	2,553	2,349	2,322
Valéraldéhyde	2,236	0,000	5,373	1,511	1,597	1,249	1,391
p-Tolaldéhyde	3,131	8,651	2,888	0,000	0,000	0,000	0,000
Hexaldéhyde	15,697	10,201	11,649	7,002	8,325	6,932	5,953

Concentrations des émissions des échantillons (µg.m⁻³)

Composé carbonylé	2h	24h	48h	72h	96h	120h	144h
Formaldéhyde	86,405	124,874	121,030	109,152	108,637	91,995	86,592
Acétaldéhyde	10,604	13,466	14,527	9,293	8,595	6,618	6,290
Acroléine Acétone	19,762	27,280	19,855	16,722	10,824	8,960	8,891
Propionaldéhyde	1,089	1,394	3,573	1,183	1,267	1,088	1,287
Crotonaldéhyde	0,453	0,456	1,724	0,259	0,310	0,000	0,144
Méthacrylaldéhyde	0,000	0,000	1,531	0,000	0,000	0,000	0,000
2-Butanone	4,208	3,169	5,126	2,370	2,181	1,776	2,461
Butyraldéhyde	0,000	0,000	2,270	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzaldéhyde	1,166	1,168	3,123	0,997	1,283	1,181	1,167
Valéraldéhyde	1,124	0,000	2,701	0,759	0,803	0,628	0,699
p-Tolualdéhyde	1,574	4,348	1,452	0,000	0,000	0,000	0,000
Hexaldéhyde	7,890	5,128	5,856	3,520	4,184	3,484	2,992

ANNEXE 6 – RESULTATS DES EMISSIONS DES ALDEHYDES ET CETONES

PANNEAU A BASE DE COLLE LIGNINE/TANINS

Emissions des échantillons ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)

Composé carbonylé	2h	24h	48h	72h	96h	120h
Formaldéhyde	45,901	43,418	34,354	29,666	24,994	0,972
Acétaldéhyde	36,391	47,254	46,327	52,511	53,627	2,288
Acroléine Acétone	265,080	81,407	53,859	73,647	76,372	2,872
Propionaldéhyde	1,752	2,595	2,893	3,336	3,618	0,168
Crotonaldéhyde	0,801	0,762	0,813	0,897	1,029	0,045
Méthacrylaldéhyde	0,146	0,519	0,490	0,399	0,208	0,016
2-Butanone	2,416	5,547	5,801	7,200	6,832	0,344
Butyraldéhyde	2,570	2,114	1,811	2,100	2,120	0,099
Benzaldéhyde	1,834	2,094	2,126	2,225	2,643	0,101
Valéraldéhyde	2,130	2,974	2,542	2,537	2,739	0,125
p-Tolualdéhyde	0,075	0,062	0,000	0,000	0,000	0,000
Hexaldéhyde	10,545	13,970	13,615	15,000	13,230	0,584

Concentrations des émissions des échantillons ($\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$)

Composé carbonylé	2h	24h	48h	72h	96h	120h
Formaldéhyde	23,073	21,825	17,269	14,912	12,564	0,489
Acétaldéhyde	18,293	23,753	23,287	26,395	26,956	1,150
Acroléine Acétone	133,247	40,921	27,073	37,020	38,389	1,443
Propionaldéhyde	0,881	1,304	1,454	1,677	1,819	0,084
Crotonaldéhyde	0,403	0,383	0,409	0,451	0,517	0,023
Méthacrylaldéhyde	0,073	0,261	0,246	0,201	0,104	0,008
2-Butanone	1,214	2,788	2,916	3,619	3,434	0,173
Butyraldéhyde	1,292	1,063	0,911	1,056	1,065	0,050
Benzaldéhyde	0,922	1,052	1,069	1,119	1,328	0,051
Valéraldéhyde	1,070	1,495	1,278	1,276	1,377	0,063
p-Tolualdéhyde	0,04	0,03	0,000	0,000	0,000	0
Hexaldéhyde	5,301	7,022	6,844	7,540	6,650	0,293

ANNEXE 7 – RESULTATS DES EMISSIONS DES
COV

PANNEAU A BASE DE COLLE UF

Emissions des échantillons pour le prélèvement de 72h (µg/m²/h)

Composé	Toluène d8	Tétraméthyl-benzène d8	Naphtalène d8
3-Méthylpentane	0,317	0,280	0,283
Benzène	19,032	11,552	11,676
Triméthylpentane	3,287	2,934	2,964
Toluène	19,801	17,646	17,835
Ethylbenzène	18,251	16,281	16,449
m-Xylène	70,965	63,329	63,982
o-Xylène	15,922	14,222	14,367
α-Pinène	10,453	9,315	9,415
β Pinène	1,663	1,482	1,498
Triméthylbenzène	3,726	3,330	3,364
Carène	4,101	3,655	3,694
Limonène	2,132	1,900	1,920
Naphtalène	0,790	0,708	0,715

Concentrations des émissions des échantillons pour le prélèvement de 72h (µg.m⁻³)

Composé	Toluène d8	Tétraméthyl-benzène d8	Naphtalène d8
3-Méthylpentane	0,159	0,141	0,142
Benzène	9,567	5,807	5,869
Triméthylpentane	1,652	1,475	1,490
Toluène	9,954	8,870	8,965
Ethylbenzène	9,174	8,184	8,268
m-Xylène	35,672	31,833	32,162
o-Xylène	8,004	7,149	7,222
α-Pinène	5,254	4,682	4,733
β Pinène	0,836	0,745	0,753
Triméthylbenzène	1,873	1,674	1,691
Carène	2,062	1,837	1,857
Limonène	1,072	0,955	0,965
Naphtalène	0,397	0,356	0,359

ANNEXE 7 – RESULTATS DES EMISSIONS DES COV

PANNEAU A BASE DE COLLE LIGNINE/TANINS

Emissions des échantillons pour le prélèvement de 72h (µg/m²/h)

Composé	Toluène d8	Tétraméthyl- benzène d8	Naphtalène d8
3-Méthylpentane	0,204	0,136	0,135
Benzène	32,599	14,925	14,831
Triméthylpentane	0,075	0,051	0,050
Toluène	12,636	8,493	8,440
Ethylbenzène	11,396	7,667	7,616
m-Xylène	40,425	27,209	27,028
o-Xylène	8,080	5,444	5,407
α-Pinène	29,415	19,771	19,647
β-Pinène	4,991	3,355	3,334
Triméthylbenzène	2,160	1,456	1,446
Carène	8,595	5,777	5,741
Limonène	2,067	1,389	1,381
Naphtalène	1,109	0,749	0,744

Concentrations des émissions des échantillons pour le prélèvement de 72h (µg.m⁻³)

Composé	Toluène d8	Tétraméthyl- benzène d8	Naphtalène d8
3-Méthylpentane	0,102	0,068	0,068
Benzène	16,386	7,502	7,455
Triméthylpentane	0,038	0,026	0,025
Toluène	6,352	4,269	4,243
Ethylbenzène	5,728	3,854	3,828
m-Xylène	20,320	13,677	13,586
o-Xylène	4,062	2,736	2,718
α-Pinène	14,786	9,938	9,876
β-Pinène	2,509	1,686	1,676
Triméthylbenzène	1,086	0,732	0,727
Carène	4,320	2,904	2,886
Limonène	1,039	0,698	0,694
Naphtalène	0,557	0,377	0,374

ANNEXE 7 – RESULTATS DES EMISSIONS DES COV

PANNEAU A BASE DE COLLE UF

Emissions des échantillons (µg/m²/h)

Composé	2h	24h	48h	72h	96h	120h	144h
3-Méthylpentane	4,296	1,345	0,489	0,282	0,149	0,113	0,105
Benzène	28,106	30,112	22,537	11,614	23,557	22,207	23,946
Triméthylpentane	0,052	0,076	0,046	2,949	0,028	0,021	0,028
Toluène	57,338	28,795	19,422	17,740	13,305	13,188	12,301
Ethylbenzène	51,895	26,125	17,354	16,365	13,577	13,555	11,515
m-Xylène	221,060	106,287	69,117	63,656	51,403	51,553	43,870
o-Xylène	53,456	25,932	15,990	14,295	11,061	10,835	9,208
α-Pinène				9,365	7,743	7,768	6,700
β-Pinène				1,490	1,286	1,269	1,099
Triméthylbenzène	6,221	6,193	4,606	3,347	2,284	1,924	1,456
Carène				3,674	3,308	3,400	2,900
Limonène				1,910	1,471	1,356	1,008
Naphtalène	0,986	0,807	0,691	0,711	0,560	0,614	0,671

Concentrations des émissions des échantillons (µg.m⁻³)

Composé	2h	24h	48h	72h	96h	120h	144h
3-Méthylpentane	2,159	0,676	0,246	0,142	0,075	0,057	0,053
Benzène	14,128	15,136	11,329	5,838	11,841	11,163	12,037
Triméthylpentane	0,026	0,038	0,023	1,482	0,014	0,011	0,014
Toluène	28,822	14,474	9,763	8,917	6,688	6,629	6,184
Ethylbenzène	26,086	13,132	8,723	8,226	6,825	6,813	5,788
m-Xylène	111,119	53,427	34,743	31,997	25,839	25,914	22,052
o-Xylène	26,870	13,035	8,037	7,185	5,560	5,446	4,628
α-Pinène				4,707	3,892	3,905	3,368
β-Pinène				0,749	0,647	0,638	0,553
Triméthylbenzène	3,127	3,113	2,315	1,682	1,148	0,967	0,732
Carène				1,847	1,663	1,709	1,458
Limonène				0,960	0,740	0,681	0,507
Naphtalène	0,496	0,406	0,348	0,358	0,281	0,308	0,337

ANNEXE 7 – RESULTATS DES EMISSIONS DES COV

PANNEAU A BASE DE COLLE LIGNINE/TANINS

Emissions des échantillons ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)

Composé	2h	24h	48h	72h	96h	120h	144h
3-Méthylpentane	0,066	0,065	0,116	0,136	0,053	0,056	0,066
Benzène	13,319	17,918	14,371	14,878	17,377	20,702	16,091
Triméthylpentane	0,040	0,044	0,152	0,051	0,034	0,030	0,066
Toluène	10,880	11,440	10,546	8,467	9,308	9,537	8,203
Ethylbenzène	6,968	7,358	7,606	7,642	8,579	8,429	7,115
m-Xylène	25,003	26,003	26,680	27,119	32,969	31,449	26,613
o-Xylène	5,656	5,422	5,663	5,425	6,703	6,428	5,381
α-Pinène	23,925	18,220	14,784	19,709	19,089	18,980	16,156
β-Pinène	4,483	3,263	2,570	3,344	3,401	3,483	2,993
Triméthylbenzène	5,298	2,943	2,030	1,451	1,601	1,343	1,052
Carène	6,654	5,650	4,869	5,759	6,153	6,390	5,930
Limonène	1,795	1,510	1,308	1,385	1,429	1,362	1,175
Naphtalène	0,953	1,130	0,803	0,747	0,728	0,680	0,595

Concentrations des émissions des échantillons ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

Composé	2h	24h	48h	72h	96h	120h	144h
3-Méthylpentane	0,033	0,033	0,058	0,068	0,026	0,028	0,033
Benzène	6,695	9,007	7,224	7,479	8,735	10,406	8,089
Triméthylpentane	0,020	0,022	0,076	0,025	0,017	0,015	0,033
Toluène	5,469	5,750	5,301	4,256	4,679	4,794	4,123
Ethylbenzène	3,503	3,699	3,823	3,841	4,312	4,237	3,576
m-Xylène	12,568	13,071	13,411	13,632	16,573	15,808	13,377
o-Xylène	2,843	2,725	2,847	2,727	3,370	3,231	2,705
α-Pinène	12,026	9,158	7,431	9,907	9,596	9,541	8,121
β-Pinène	2,253	1,640	1,292	1,681	1,709	1,751	1,504
Triméthylbenzène	2,663	1,479	1,020	0,729	0,805	0,675	0,529
Carène	3,345	2,840	2,447	2,895	3,093	3,212	2,981
Limonène	0,902	0,759	0,657	0,696	0,718	0,685	0,591
Naphtalène	0,479	0,568	0,404	0,375	0,366	0,342	0,299

RESUMÉ**Qualité de l'air intérieur en présence d'eco-panneaux de particules**

Les panneaux composites à base de bois remplacent progressivement le bois massif dans l'ameublement. Les résines synthétiques qui sont utilisées pour l'encollage des particules ou des fibres de bois soulèvent de plus en plus de questions quant aux effets des émissions de gaz de ces panneaux sur la santé humaine.

La présence de formaldéhyde et autres substances chimiques, dont la plupart sont classées cancérogènes pour l'homme, conduit à la formulation de nouvelles résines à base de substances naturelles telles que les tanins et la lignine. Dans le cadre de ce projet, nous comparons les émissions de panneaux fabriqués avec trois colles différentes. Il s'agit d'une résine Urée-Formol (UF), une colle avec des tanins de Mimosa et d'hexamine et la troisième à base de lignine de paille de blé et de glyoxal.

Après la fabrication et la découpe des panneaux, les échantillons de 120*100 mm² sont mis dans une chambre pour collecter les gaz avec la méthode de la chambre. Cette chambre de 50L est balayée par un flux d'air de 2L.min⁻¹. La température et l'humidité relative de l'air à l'intérieur de la chambre sont maintenues à 23°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) et 50% ($\pm 5\%$) respectivement.

Les prélèvements sont analysés avec la chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour quantifier plusieurs aldéhydes parmi lesquels il y a le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. La chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) analyse et quantifie les composés organiques volatils (COV). Cependant, seuls les plus nuisibles pour la santé tels que le toluène, le xylène et le naphtalène ont été dosés pour comparer les trois adhésifs.

Mots clés : formaldéhyde, COV, HPLC, GC-MS, colles naturelles, UF.

ABSTRACT**Indoor air quality in the presence of eco-particle boards**

Wood based composite panels are replacing progressively solid wood in furniture. More and more questions arise about synthetic resins which are used to glue wooden particles and fibers regarding the effect of gas emissions of these panels on human health.

The presence of formaldehyde and other chemicals, the most of which are classified as carcinogenic, leads to the formulation of new resins made from natural substances like tannin and lignin. As part of this project, we are comparing the emissions of panels made by three different adhesives: an Urea – Formaldehyde resin (UF), an adhesive based on Mimosa tannin and hexamine and a third one made from wheat straw's lignin and glyoxal.

After preparing and cutting the particleboards, the samples of 120 * 100 mm² are put in a chamber to collect the gas by the chamber method. This 50-liter-chamber has an air flow of 2L.min⁻¹. The air temperature and relative humidity inside the chamber are maintained at 23°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) and 50% ($\pm 5\%$), respectively.

The samples are analyzed by a high performance liquid chromatography (HPLC) to quantify various aldehydes among which there are formaldehyde and acetaldehyde. Gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) analyses and quantifies the volatile organic compounds (VOC). However, only the most harmful to health such as toluene, xylene and naphthalene are measured in comparing the three adhesives.

Key words: formaldehyde, VOC, HPLC, GC – MS, natural adhesives, UF