

## Etude bibliographique sur les émissions de formaldéhyde des bois collés

### *Etudes des mécanismes d'émission du formaldéhyde dans le secteur des panneaux*

*L'analyse bibliographique décrite prenant en compte les travaux significatifs récents a permis de mettre en évidence les raisons des émissions continues de formaldéhyde dans l'industrie des panneaux et plus particulièrement les mécanismes physico-chimiques qui génèrent du formaldéhyde à savoir :*

- la présence dans la résine d'une forte proportion de groupes méthylols et groupes diméthylène éther,*
- l'hydrolyse de liaisons chimiques (réaction de méthylation).*

*Afin de limiter les émissions de formaldéhyde mais aussi de Composés Organiques Volatils (COV), deux voies sont possibles :*

- conserver le formaldéhyde au sein du matériau ou d'en limiter l'hydrolyse acide en diminuant l'absorption d'eau et en y ajoutant des absorbeurs de formaldéhyde (addition d'absorbeur de formaldéhyde à base de produits azotés ou autres dans la résine),*
- appliquer des produits de revêtement à effet barrière. Un effet barrière supérieur à 90% ou total est observé avec des revêtements de type finition poudre époxy, revêtement mélaminé et papier Kraft imprégné de résine phénolique, ...*

### **Objectifs de l'étude et contexte**

Le formaldéhyde dans l'environnement provient de différentes sources : sources directes et indirectes. Les sources d'émission directes sont les moteurs des véhicules, les cheminées, les industries chimiques, les bateaux, ... Les sources indirectes incluent les processus de photo-oxydation atmosphérique, principale source de formaldéhyde, dans la basse atmosphère. L'oxydation photochimique des composés hydrocarbonés dans l'atmosphère polluée contenant des oxydes d'ozone et nitrogène a comme résultat la formation de formaldéhyde.

Le formaldéhyde est l'aldéhyde le plus important du point de vue commercial et le composant fondamental de plusieurs types d'adhésifs, dont les colles pour les panneaux à base de bois. Le formaldéhyde est émis au niveau des presses durant la fabrication des panneaux et des installations pour fabriquer des produits finaux (meuble, ...) avec ces panneaux. L'émission de formaldéhyde des produits à base de panneaux en bois est plus ou moins présente mais des émissions significatives ont lieu pendant :

- le transport pour la distribution des produits,

- lors de la rénovation et la construction etc,
- le stockage dans les parcs à bois et les entrepôts.

Les concentrations de formaldéhyde à l'intérieur des habitations sont dues aux produits de constructions et aux autres produits de consommation. La principale source d'émission est constituée des produits en bois fabriqués avec des résines UF (Urée-Formal). Les autres sources sont la fumée des cigarettes, les poêles à bois, les cheminées, les tapis, les rideaux, ... Une ventilation normale de la maison permet l'élimination du formaldéhyde à l'intérieur.

Dans un contexte réglementaire de plus en plus exigeant, la tendance pour les années à venir est à la diminution des émissions de COV et de formaldéhyde par les produits de construction afin d'éliminer le risque sanitaire lié à ces émissions et améliorer leur profil environnemental. Or, l'industrie des panneaux à base de bois utilise de grandes quantités de colles à base de formaldéhyde et des produits des finitions à base de molécules issues aussi de la pétrochimie. Ces émissions sont susceptibles de provoquer des problèmes respiratoires plus ou moins graves selon la sensibilité

de la population exposée et selon les conditions de température, d'humidité et de ventilation des bâtiments. Au niveau européen, le formaldéhyde est réglementairement classé en catégorie CMR 3 : « substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérogènes possibles ». En liaison avec les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé, la France a demandé à l'Union Européenne, en juillet 2005, de reclasser le formaldéhyde en catégorie 1 : « cancérogénicité avérée pour l'homme ». Ce reclassement en catégorie 1 imposerait de fortes contraintes aux industriels. Ils devraient éliminer la substance de la formulation des produits vendus au grand public et trouver des produits et des processus de fabrication alternatifs. Mise à part les adhésifs à base d'isocyanates, plus chers, et des technologies de « niche » à base de protéines de soja, il n'y a pas aujourd'hui de solutions de remplacement immédiates à ces colles.

Grâce à l'action volontariste des producteurs européens de panneaux, la quantité de formaldéhyde utilisée dans les panneaux n'a cessé de baisser. En trente ans, elle a été divisée par 10 : entre 1970 et 1980, 100 g de panneaux de particules contenaient plus de 100 mg de formaldéhyde libre (mesure au perforateur) et depuis 1990 les panneaux de classe E1 contiennent moins de 8 mg de formaldéhyde libre pour 100 g de panneaux. Début juillet 2008, la fédération européenne des fabricants de panneaux a pris la décision de passer la totalité de la production de panneaux européens à un niveau d'émission appelé "EPF Standard" soit moins de 4 mg de formaldéhyde libre pour 100 g de panneaux bruts (méthode au perforateur, EN 120), à compter du 1/1/2009. Au niveau européen, « EPF standard » devient la classe de panneaux la moins émissive. Le niveau EPFS correspond à la moitié de la classe d'émission E1 (E0,5). Ce niveau d'émission correspond, à un niveau international, à la limite imposée par le CARB (California Air Resources Board) et équivaut à un niveau d'émission F\*\*\* selon la norme japonaise JIS A 1460, le classement actuellement le plus sévère en vigueur au niveau mondiale.

Les panneaux à base de bois (panneaux de particules et de fibres, contreplaqués, ...) sont une importante source de formaldéhyde au moment de leur fabrication et pendant la vie en œuvre du produit. Le principal responsable des émissions des panneaux est la colle aminoplaste. Durant la fabrication du panneau, la partie de résine qui n'a pas réagi et le formol libre sont piégés dans le panneau et ensuite émis dans l'environnement. Il semblerait que la concentration de formaldéhyde à l'intérieur du panneau est deux fois plus grande que la concentration sur la surface du panneau (USDHHS, 1999).

Dans ce contexte, l'objectif l'étude a été de faire un état de l'art sur les mécanismes de réticulation et

d'hydrolyse des colles et sur les mécanismes d'émission du formaldéhyde de bois collés.

La compréhension de ces mécanismes permet de :

- (i) trouver des solutions alternatives pour réduire les émissions,
- (ii) optimiser les méthodes d'essai et caractérisation et,
- (iii) modéliser les émissions et la qualité de l'air intérieur.

Le premier chapitre de cette étude a porté sur l'étude des mécanismes d'émission du formaldéhyde dans le secteur des panneaux. L'objectif a été de faire un état de l'art sur les mécanismes de réticulation et d'hydrolyse des colles et sur les mécanismes d'émission du formaldéhyde de bois collés.

Le deuxième chapitre de cette étude a porté sur l'identification des solutions limitant l'émission de formaldéhyde soit un point bibliographique sur les effets barrières par application de revêtements. L'objectif poursuivi a été de rechercher les produits à effet barrière et de revêtements de surface.

## Faits marquants

### Etude des mécanismes d'émission du formaldéhyde dans le secteur des panneaux

Le formaldéhyde peut être émis aussi des bois bruts. Ces teneurs naturelles en formaldéhyde ont été étudiées pour 5 espèces de bois européens (pin, sapin, épicéa, hêtre, chêne). Elles varient entre 155 et 597 µg/100 g de bois sec. Les résultats montrent une variabilité en fonction des essences et du taux d'humidité du bois au moment de l'analyse. Il est pratiquement impossible d'établir précisément des valeurs d'émission de formaldéhyde des bois bruts car elles dépendent des conditions de mise en œuvre du bois. On peut juste dire qu'elles peuvent aller jusqu'à 10 µg/m<sup>3</sup>.

Le California Air Resources Board (CARB) a adopté en Avril 2007 un règlement pour réduire les émissions de formaldéhyde des panneaux à base de bois dont panneau de particules, MDF et contreplaqués à base de feuillus (Airborne Toxic Control Measure, ATCM, CARB 2007). Une version modifiée de ce règlement a été approuvée en Avril 2008. Cette modification propose une réduction des émissions de formaldéhyde en deux phases (Tableau 1). Les limites d'émission de la phase 1 (à partir de Janvier 2009) sont presque équivalentes à la classe d'émission E1 (~ F\*\*). Les limites d'émission de la phase 2 (à partir de Janvier 2010 et Janvier 2011) correspondent à la classe d'émission E0 (~ F\*\*\*). La mesure exige que les panneaux à base de bois et les produits fabriqués avec soient certifiés par un organisme indépendant (Third Party Certifier, TPC) approuvé par le CARB (ex : FCBA).

• Nouveaux standards d'émission de formaldéhyde CARB 2008

DATE	HWPC – VC	HWPW – CC	PANNEAUX PARTICULES	MDF	MDF MINCE
01/01/2009	P1 (0.08 ppm)	-	P1 (0.18 ppm)	P1 (0.21 ppm)	P1 (0.21 ppm)
01/07/2009	-	P1 (0.08 ppm)	-	-	-
01/01/2010	P2 (0.05 ppm)	-	-	-	-
01/01/2011	-	-	P2 (0.09 ppm)	P2 (0.11 ppm)	-
01/01/2012	-	-	-	-	P2 (0.13 ppm)
01/01/2012	-	P2 (0.05 ppm)	-	-	-

Tableau 1 : Nouveaux standards d'émission de formaldéhyde CARB 2008

note : P1 = Phase 1 ; P2 = Phase 2

HWPW –VC = Hardwood plywood Veneer Core; HWPW –CC = Hardwood plywood Composite Core

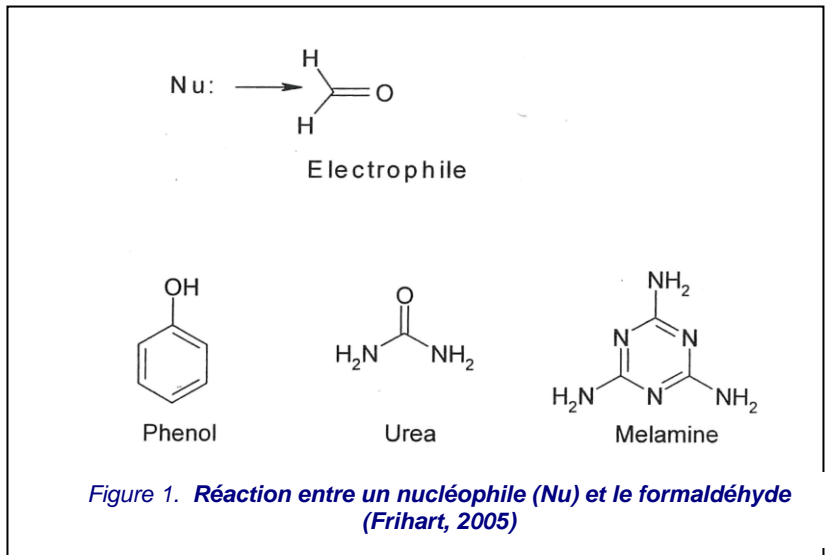
• Etudes des mécanismes d'émission du formaldéhyde dans le secteur des panneaux

Colles à base de formaldéhyde (UF)

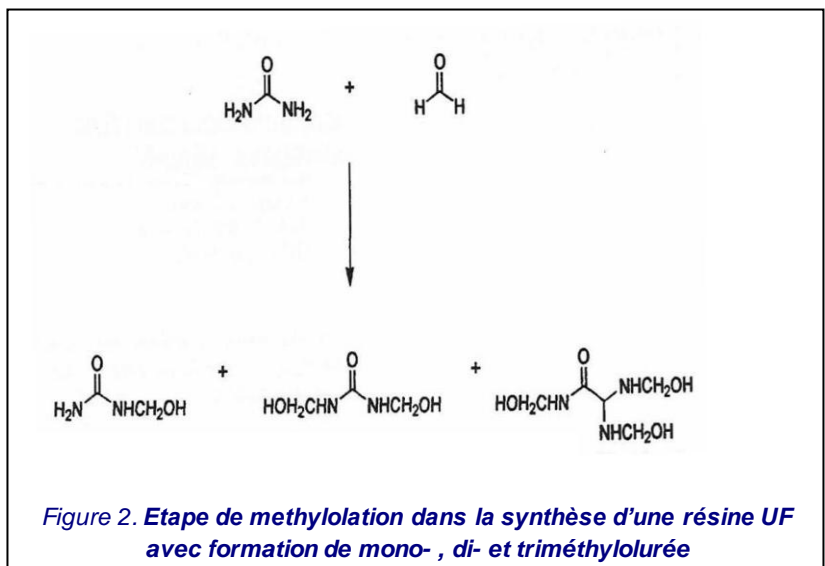
La réaction de condensation se fait à travers trois étapes (Frihart, 2005) :

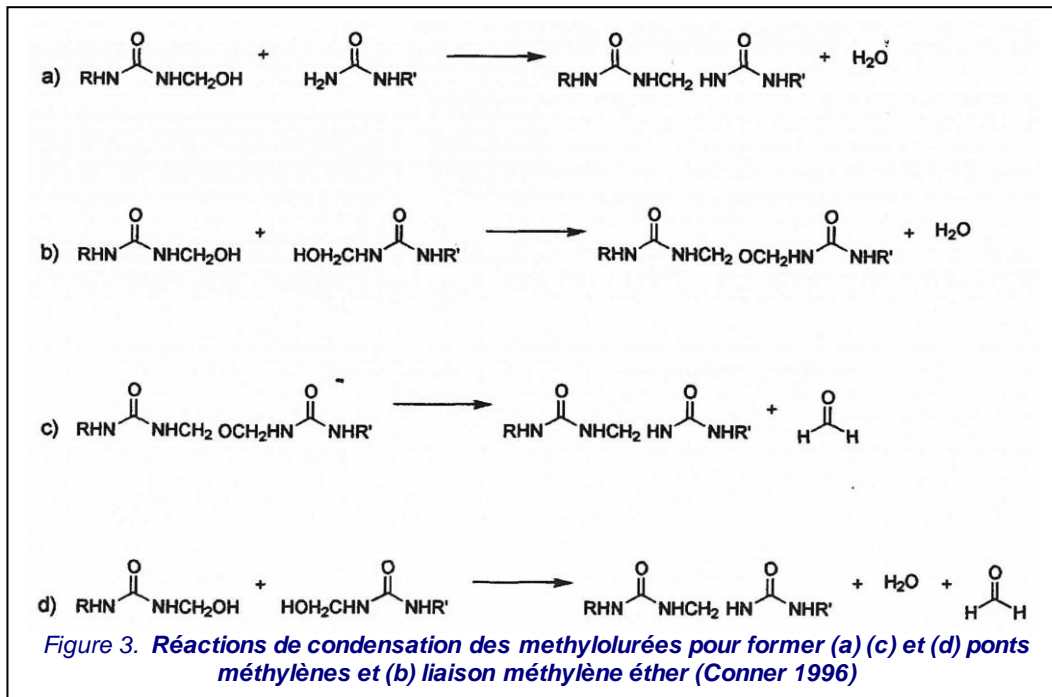
- réaction du HCHO avec un composé nucléophile et formation de groupes méthyles (-CH<sub>2</sub>OH),
- condensation de deux groupes méthylols et formation des groupes diméthylène- éther (-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>) avec élimination d'eau,
- formation des ponts méthylènes (-CH<sub>2</sub>-) avec élimination de HCHO.

Le taux de réaction dépend du pH, de la température, du nucléophile et de l'addition des catalyseurs ou retardant.



Synthèse de la colle UF : (1) méthylation alcaline – (2) condensation acide





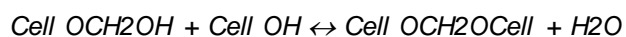
### Les résines UF durcies peuvent être hydrolysées sous l'influence de l'humidité ou de l'eau en urée et méthylolurée.

La liaison entre l'azote de l'urée et le carbone du pont méthylène est faible (spécialement à haute température) et réversible. Cela explique l'émission continue de formaldéhyde.

L'augmentation de la résistance des UF à l'hydrolyse est possible par addition de mélamine et utilisation de MUF (1-25% de mélamine).

En synthèse, les facteurs influençant les émissions de HCHO des produits en bois collés sont :

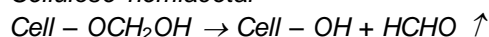
- Réaction Formaldéhyde- cellulose en conditions acides,
- Formation d'un hémiformal, formaldéhyde réticulé.



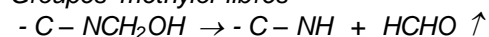
Liaisons responsables des émissions de formaldéhyde – source d'émissions en conditions acides

- Liaison faible de C-O de l'hémiformal
- Formaldéhyde libre et groupes N-méthylol libres
- Hydrolyse acide du polymère

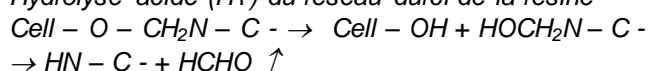
Cellulose hémiacétal



Groupes méthylol libres



Hydrolyse acide (H+) du réseau durci de la résine



### Facteurs influençant les émissions de HCHO des produits en bois collé :

- Process de diffusion : stabilisation du panneau, émission des chants, densité élevée et porosité faible,
- Hydrolyse : influence sur les propriétés mécaniques (diminution),
- Gonflement et retrait : influence sur les propriétés mécaniques,
- Rapport molaire (F/U) : émissions faibles pour F/U < 1.2.

### • Raisons de l'émission de formaldéhyde

- La présence de formaldéhyde n'ayant pas réagi,
- La présence dans la résine d'une forte proportion de groupes méthylol et groupes diméthylène éther
- L'hydrolyse de liaisons chimiques : la réaction de méthylation est réversible et elle est responsable de la faible résistance à l'hydrolyse en condition humide.

### Identification des solutions limitant l'émission de formaldéhyde

#### • Réduction des émissions par effet barrière et revêtements de surface (Myers 1986)

#### Solutions permettant de réduire les émissions de formaldéhyde :

- Absorbants de formaldéhyde émis dans la résine au sein du matériau,
- Exposition des matériaux à des gaz réduisant le formaldéhyde,
- Applications de revêtements de finition,
- Applications de feuilles de papier et décor.

### Revêtements de surface et finitions identifiés :

- Polyuréthane > nitrocellulose
- Dispersion Alkyde = peinture latex = finition vinylique à base solvant
- Epoxy > laque ou nitrocellulose
- Peinture Alkyde > peinture acrylique intérieure
- Base latex/surface Alkyde = base Alkyde/Alkyde surface

### Revêtements :

- Film PET, PP, PS, PEVinylAcétate, PE, PVC, ...

### • Réduction des émissions par effet barrière et revêtements de surface (A. Barry et D. Corneau (2006))

**1er système :** Application d'une seule couche de finition (« topcoat ») :

- produit de finition peinture à réticulation UV appliqué sur un panneau MDF de 7.3 mm d'épaisseur. Une efficacité de blocage de 89% pour l'émission de formaldéhyde est observée,
- la peinture acrylique ne permet pas de bloquer de manière significative les émissions. 11% de réduction est observé pour le formaldéhyde.

**2ème système :** Application de plusieurs couches de finition (en condition humide) sur MDF : il est observé 28% de réduction, ce qui est très faible.

**3ème système :** Application d'une finition poudre époxy (épaisseur de 76 mm à 127 mm) sur MDF : efficacité très importante observée avec un blocage total pour l'émission du formaldéhyde et de plus de 90% pour les COV totaux, sur 3 types de formulations.

**4ème système :** Application de papier Kraft imprégné de résine phénolique (papier d'épaisseur de 0.33 mm appliqué sur un panneau de particules) : blocage total des émissions de formaldéhyde. Efficacité de blocage de 88% pour les émissions de COV totaux.

**5ème système :** Application de papier imprégné de mélamine sur panneau de particules (19 mm) : efficacité de réduction de l'émission de formaldéhyde de 93%. Blocage de 85% pour les COV totaux. Ces résultats ont été confirmés par d'autres études (Dombey, 1989 ; Grot et al., 1988 ; Barry et al., 1995, 1997 ; Composite panel association, 2003).

**6ème système :** Application d'un papier décor : efficacité observée de 73% pour la réduction de l'émission de formaldéhyde.

- **Réduction des émissions par effet barrière et revêtements de surface (A. Barry et (2008)) :**  
[http://www.valuetowood.ca/imports/pdf/en/r-d\\_summaries/RDS%2008-05-E.pdf](http://www.valuetowood.ca/imports/pdf/en/r-d_summaries/RDS%2008-05-E.pdf)

### Les 4 systèmes les plus efficaces (blocage HCHO, 81% COVT)

- 1- revêtement décor, avec une couche d'oxyde d'aluminium,
- 2- revêtement type PVC,
- 3- revêtement type PVC post formable,
- 4- papier mélaminé de 75 à 130 g.

Réduction de HCHO après 200 jours d'environ 50% pour le panneau MDF non revêtu et d'environ de 70% pour le panneau MDF revêtu.

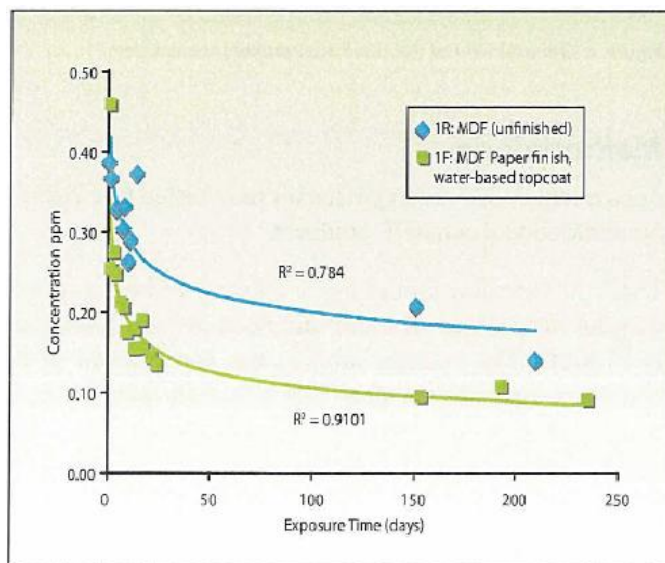


Figure 4 : Diminution de l'émission de formaldéhyde de produits MDF revêtus et non revêtus

- **Réduction des émissions par effet barrière et revêtements de surface (Etude 2003, Composite Panel Federation)**  
<http://www.pbmdf.com/cpa30/files/ccLibraryFiles/FileName/00000000738/TB%20VOC.pdf>
- Revêtements sous forme de feuille ou papier « Laminate »
- Finitions
- Placages de bois

L'efficacité de réduction de l'émission de formaldéhyde à minima (pour le panneau E1) de : pour un revêtement mélaminé blanc (MB) de 97%, pour un revêtement mélaminé décor chêne (MC) de 94%. (Etude menée par FCBA (« Banc de qualité sur les émissions de COV » à partir des composants de construction bois, C. Yriex, 2003)

Une autre étude a porté sur l'étude des émissions de COV et de formaldéhyde des parquets contrecollés (Etude FCBA, Formacol 2, UFFEP, juillet 2009) : l'application de parement de différentes épaisseurs a montré la réduction des émissions de formaldéhyde.

- **Identification des solutions limitant l'émission de formaldéhyde : point bibliographique sur les effets barrières par application de revêtements**

Etude des émissions de COV et de formaldéhyde des parquets contrecollés (Etude FCBA, Formacol 2, UFFEP, juillet 2009)

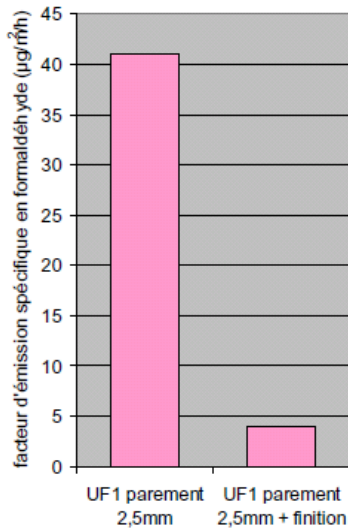


Figure 5 : Influence de la finition/ vernis acrylique UV

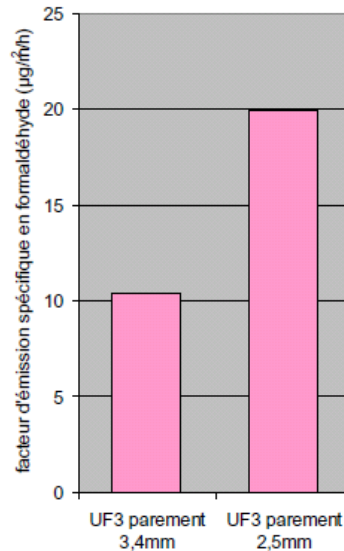


Figure 6 : Influence de l'épaisseur du parement sur lame de parquets

Efficacité de la réduction de l'émission de formaldéhyde	Types de traitement
> 90%	Finition poudre époxy Revêtement mélaminé Papier Kraft imprégné de résine phénolique Papier imprégné de mélamine Revêtement PVC
50 % - 90%	Vernis acrylique UV Papier vinylique
< 50%	Parement Placage Peinture acrylique

Tableau 2 : Identification des traitements pour une efficacité de la réduction de l'émission de formaldéhyde

## Perspectives

Les solutions limitant l'émission de formaldéhyde issu de l'hydrolyse acide de colles UF au sein d'un panneau sont les suivantes :

- **Substitution partielle ou totale de la colle** par des colles biosourcées ou de nouvelles génération. Des actions sont en cours afin de valider des colles biosourcées sans émission de formaldéhyde.
- **Application de produits de revêtements (réduction > 90%)**  
Des revêtements de type Finition poudre époxy, revêtements mélaminé, papier kraft résine phénolique, papier imprégné de mélamine, revêtement PVC permettraient de réduire très fortement les émissions. Des actions visant à sélectionner des produits sont en cours.
- **Utilisation d'absorbants**  
Des absorbants de formaldéhyde c'est-à-dire réagissant à le formaldéhyde sont identifiés : bisulfite de sodium ou d'ammonium à 4 et 6%, kaurit plus (fonction NH- disponible), polyamine, carbodihydrazide, « pozzolan », aluminosilicates.

Deux voies sont donc menées afin de réduire les émissions de formaldéhyde :

- mise au point de nouveaux mélanges collants sans utilisation de formaldéhyde et répondant de manière satisfaisante aux critères de coût acceptable, d'adaptation aisée au niveau du procédés de fabrication et ne générant pas de composés de COV.
- Mise au point de revêtements à effet barrière sur matériaux afin de réduire et d'annuler **les émissions de formaldéhyde.**

**Ces deux voies sont en cours d'investigation et devront permettre dans un avenir très proche de proposer des innovations pour le secteur des panneaux.**

### Remerciements

FCBA remercie le CODIFAB ayant permis la réalisation de cette étude par son soutien financier.

### Contacts :

#### Gilles LABAT

Responsable Recherche Chimie et Matériaux biosourcés  
Tél. 05 56 43 63 46 - [gilles.labat@fcba.fr](mailto:gilles.labat@fcba.fr)

#### Jean-Marie GAILLARD

Chargé de profession Panneaux, Expert CIAT  
Tél. 05 56 43 63 98 - [jean-marie.gaillard@fcba.fr](mailto:jean-marie.gaillard@fcba.fr)

FCBA Pôle Industrie Bois Construction  
Allée de Boutaut, 33028 Bordeaux



INSTITUT TECHNOLOGIQUE