

Approche multi-échelles d'un procédé de recyclage du MDF par voie biologique

TROILO Sarah^{1,2}, BESSERER Arnaud¹, SOUFFLET Lucas³, SAKER Safwan³,
BROSSE Nicolas¹

¹LERMAB, Université de Lorraine, INRAE, GP4W F54000 Nancy, France

²CF2P, Zi Tertre Landry, 70200 Lure, France

³CRITT Bois, 27 rue Philippe Séguin, 88000 Epinal

sarah.troilo@univ-lorraine.fr

Mots clefs : déchets bois, recyclage, explosion à la vapeur, MDF, panneaux de particules, effluents

Contexte et objectifs

Au cours des dernières décennies, les habitudes de consommation des ménages ont fortement évolué. Une étude publiée par l'INSEE (Institut National de la Statistique et d'Études Économiques) montre qu'entre 1960 et 2009, les volumes de consommations ont été multipliés par trois. Dans le même temps, la durée de vie des meubles d'intérieur a diminué.

Les tendances actuelles de consommation conduisent à des volumes toujours plus importants de déchets bois qui peuvent constituer une matière première pour la production en cascade de nouveaux produits (Besserer et al. 2021). Dans ce contexte, une filière de responsabilité élargie de producteurs (REP) pour la gestion des déchets d'éléments d'ameublement (DEA) a été créée en 2012 (Ecologic 2017, Légifrance 2012). Depuis 2017, deux éco-organismes, Ecomaison et Valdelia sont chargés de la collecte et du traitement des DEA en France.

Parmi les produits manufacturés à base de bois, les panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) sont utilisés depuis 1965 pour produire un stock de base pour l'industrie de l'ameublement (Suchsland 1987). Entre 2000 et 2020, la production mondiale de panneaux de fibres a été multipliée par quatre et depuis 2012, la production mondiale est supérieure à 100 millions m³ (FAOSTAT 2023). Pour le MDF, le volume de déchets générés au cours des cinq dernières années dans le monde est estimé à 220 millions m³ et est en constante augmentation (Irle et al 2019).

Contrairement aux autres déchets bois, il n'existe pas de processus à l'échelle industrielle pour la récupération ou le recyclage du MDF et la plupart des panneaux sont actuellement incinérés ou mis en décharge. Le MDF contient de la résine urée-formaldéhyde (UF) qui pose des problèmes de recyclage à plusieurs niveaux. La mauvaise gestion de la fin de vie des panneaux MDF a un impact environnemental négatif puisque des polluants peuvent être libérés dans l'environnement (Lee et al. 2014).

Le problème du recyclage du MDF constitue un enjeu majeur pour l'industrie de l'ameublement. L'objectif de mes travaux décrit dans ce résumé est de développer un procédé global de recyclage du MDF intégrant une élimination de la résine UF par le procédé d'explosion à la vapeur couplé à une détoxification par voie biologique des effluents liquides riches en formaldéhyde générés par le procédé.

Matériel et méthode

Traitement par explosion à la vapeur

Les essais ont été réalisés sur un panneau MDF de référence (EGGER Brilon GmbH & Co, Allemagne), découpé en cubes de 20 mm de côté pour obtenir des échantillons de taille comparable aux panneaux broyés à l'échelle industrielle et utilisés pour la fabrication de nouveaux panneaux.

Les cubes de MDF ont été traités sur un pilote d'explosion à la vapeur à l'échelle laboratoire de niveau de maturité TRL4 du LERMAB à 190 °C pendant 5, 10 et 20 minutes. En sortie du pilote, un mélange de fibres et d'effluents a été récupéré et séparé afin que chaque composé soit traité individuellement.

Spectroscopie proche infrarouge (SPIR)

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Perkin Elmer (États-Unis) équipé d'un détecteur InGaAs et d'un séparateur de faisceau CaF₂. Pour chaque condition, trois échantillons de 5 g ont été analysés et pour chaque échantillon cinq spectres ont été enregistrés de 10 000 à 4 000 cm⁻¹ avec une résolution de 2 cm⁻¹.

Microscopie corrélative (CLEM)

Des analyses in situ ont été réalisées avec les équipements disponibles sur la plateforme Silvatech de l'INRAE de Champenoux. Le suivi de l'élimination de la résine sur les fibres a été effectué par microscopie corrélative. Cette technique permet l'observation de la même zone d'un échantillon en fluorescence et en microscopie électronique grâce au couplage d'un microscope confocal (CLSM) et d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Fabrication de panneaux de particules

La recette de fabrication des panneaux de particules a été optimisée à l'échelle laboratoire afin d'obtenir un panneau de qualité P2 (NF EN 312). Les fibres dépolluées, issues du traitement par explosion à la vapeur du MDF ont été incorporées dans la fabrication des panneaux de particules. Les propriétés mécaniques des panneaux et les émissions de formaldéhyde ont ensuite été évaluées d'après les normes NF EN 319 et NF EN 120.

Bioremédiation des effluents liquides issus de l'explosion à la vapeur du MDF

Lors de l'explosion à la vapeur, les composés de la résine UF sont hydrolysés et piégés en partie dans les effluents liquides qui contiennent alors des polluants et notamment du formaldéhyde. Ils doivent donc être dépollués.

Dans un premier temps, les effluents ont été caractérisés par différentes techniques. Le formaldéhyde a été quantifié par HPLC, l'azote par la méthode Kjeldahl et les sucres par la méthode du DNS (acide 3,5-dinitrosalicylique).

Dans un deuxième temps, le potentiel d'un champignon à dégrader le formaldéhyde a été étudié. Les cultures ont été réalisées sur un milieu à base d'infusion de pommes de terre PDB (Potato Dextrose Broth), en erlenmeyer à 28 °C sous une agitation de 100 rpm (Incubator Shaker Series Innova 44, diamètre de l'orbite 2,5 cm, New Brunswick, Eppendorf, Allemagne).

Dans un troisième temps, les conditions de bioremédiation des effluents issus de l'explosion à la vapeur du MDF par ce champignon ont été adaptées en erlenmeyer puis en bioréacteur à 28°C, 80 % d'oxygène et une agitation de 200 rpm (Global Process Concept, Pro-Lab 2/3L, France).

Résultats et discussion

Hydrolyse de la résine UF et fragmentation du MDF grâce à un traitement par explosion à la vapeur

Des outils de contrôle ont été mis en place afin d'évaluer l'impact du traitement par explosion à la vapeur sur les fibres de MDF. Des analyses globales ont montré une diminution de la teneur en formaldéhyde comprise entre 93 et 97 % et une élimination de l'azote de 80 %. De plus, le MDF a été totalement fragmenté après le traitement.

L'analyse des données issues de la SPIR a présenté un fort potentiel d'une part pour distinguer le MDF des fibres traitées et dépolluées et d'autre part a permis de valider la diminution de la résine après traitement. Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée sur les spectres de la dérivée seconde. Une étude préliminaire a montré que la zone d'intérêt se situe entre 5500 et 4570 cm^{-1} et que les bandes à 5070 et 4978 cm^{-1} peuvent être utilisées comme un marqueur de la résine UF. Une analyse SPIR a alors été réalisée sur des fibres traitées à 190 °C pendant 5, 10 ou 20 minutes afin d'étudier l'influence du temps de traitement sur l'homogénéité du traitement par explosion à la vapeur. Le tracé de la région spectrale d'intérêt (Fig. 1A) a montré une diminution de l'amplitude des bandes attribuées aux marqueurs de la résine UF dans tous les échantillons traités par explosion à la vapeur et une diminution de la variabilité intra-échantillon lorsque le temps de séjour dans le réacteur est augmenté. Le tracé des composantes 2 et 3 de l'ACP (Fig. 1B) a confirmé les tendances observées sur les spectres de la dérivée seconde (Fig. 1A).

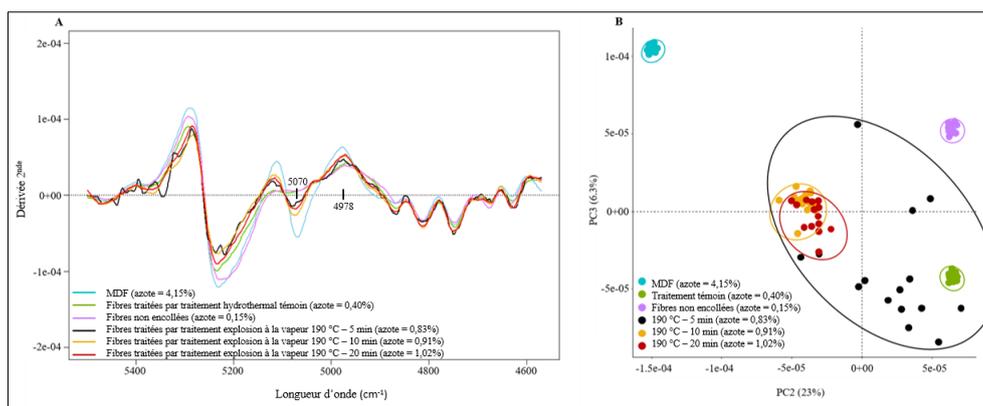


Fig. 1 : Contrôle des effets de l'explosion à la vapeur sur les fibres de MDF. A) Dérivées secondes moyennes et B) ACP des spectres IR pris sur du MDF (bleu), des fibres non encollées (violet), fibres traitées par un traitement hydrothermal (vert), fibres traitées par explosion à la vapeur à 190 °C pendant 5 min (noir), 10 min (jaune) et 20 min (rouge). Les dérivées secondes moyennes ont été calculées entre 5500 et 4570 cm^{-1} ($n = 15$). Les composantes 2 et 3 sont représentées sur le graphe.

La SPIR a permis de distinguer les échantillons en groupes, en fonction des conditions de traitement. Les fibres traitées par le traitement hydrothermal sont les plus proches des fibres non encollées et les fibres traitées par explosion à la vapeur se situent entre les fibres encollées (MDF) et les fibres issues du traitement hydrothermal témoin. Les fibres traitées par explosion à la vapeur à 190 °C pendant 10 et 20 minutes ne sont pas discriminées. La forte dispersion des fibres traitées par explosion à la vapeur à 190 °C pendant 5 minutes reflète la grande variabilité du traitement. Il est intéressant de noter que la variabilité de l'échantillon (ellipses de l'intervalle de confiance à 95 %) diminue avec l'augmentation du temps de séjour dans le réacteur. Plus l'ellipse est petite, plus le traitement est homogène. Ainsi, l'augmentation du temps de séjour de 5 à 10 minutes a permis d'améliorer l'homogénéité du traitement sans diminuer l'efficacité de l'hydrolyse de la résine UF.

Le traitement par explosion à la vapeur à 190 °C pendant 10 minutes a donc permis d'obtenir un bon compromis entre le temps de séjour, l'homogénéité du traitement, l'élimination de la résine et la fragmentation du matériau.

Afin de déterminer plus précisément l'effet du traitement par explosion à la vapeur sur les fibres, des observations au microscope ont été réalisées. Les fibres ont d'abord été observées au microscope confocal à fluorescence CLSM (Fig. 2.1) afin de repérer les zones d'intérêt.

Des fibres non encollées et de la résine UF colorées à la safranine ont été observées afin de réaliser des spectres d'émission de fluorescence. Les maxima d'émission étant distincts, il est possible d'appliquer une déconvolution spectrale en tout pixel de l'image afin d'attribuer un signal à la résine (vert) et au bois (rouge). Les fibres de MDF (Fig. 2.A1) apparaissent en vert et en rouge et indiquant la colocalisation de la résine et du bois. Cela valide ainsi la méthodologie. De plus, l'analyse *in situ* fait apparaître une répartition hétérogène de la résine sur les fibres. Les fibres traitées par explosion à la vapeur (Fig. 2.B1), sont caractérisées par une forte diminution de la fluorescence liée à la résine. Après observation des fibres au microscope électronique à balayage (Fig. 2.2), la microscopie corrélative (Fig. 2.3) a permis de confirmer la localisation de l'azote dans les zones vertes par microanalyse de spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS).

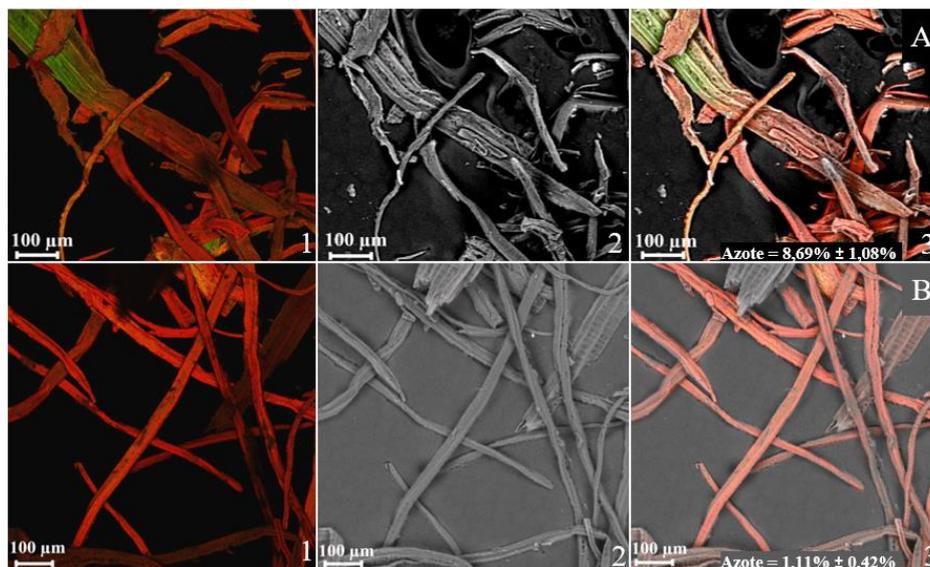


Fig. 2 : De gauche à droite : CLSM (intensité de projection maximale), MEB et CLEM de A) les fibres de MDF et B) les fibres de MDF traitées par explosion à la vapeur à 190 °C pendant 10 min, colorées à la safranine. Les pourcentages relatifs moyens d'azote de 15 acquisitions déterminées par WDS sur des pellets sont indiqués sur les images CLEM avec les intervalles de confiance à 95%.

Valorisation des fibres dépolluées dans de nouveaux panneaux

Les fibres dépolluées issues de l'explosion à la vapeur du MDF ont été incorporées dans le processus de fabrication des panneaux de particules. Les fibres issues de l'explosion à la vapeur du MDF ont été incorporées en couche intérieure, avec des copeaux de granulométrie élevée. En remplaçant 5% du bois par des fibres dépolluées, un panneau de qualité P2 a été obtenu, avec des propriétés mécaniques équivalentes à un panneau standard.

Afin d'incorporer les fibres dans les couches supérieures des panneaux de particules, des étapes de traitement supplémentaires sont indispensables. Les fibres doivent être individualisées à l'aide d'un flux d'air et tamisées dans le but de récupérer les fibres dont la longueur est proche de la granulométrie des copeaux des couches supérieures. Dans ces conditions, 5% des copeaux des couches supérieures peuvent être remplacés par des fibres dépolluées et tamisées.

Le traitement des déchets MDF par explosion à la vapeur et l'incorporation des fibres de MDF dans le procédé de fabrication des panneaux de particules a conduit au dépôt du brevet FR22-02263, Procédé et installation de traitements de déchets de panneaux de fibres de bois et panneaux fabriqués à partir de telles fibres recyclables. Il est en cours d'examen par l'Institut National de la Propriété Industrielle (INPI).

Bioremédiation des effluents liquides issus de l'explosion à la vapeur du MDF

0,50 mg de formaldéhyde, 19,2 mg d'azote et 1,2 mg de sucres par gramme de MDF traité ont été mesurés dans les effluents issus de l'explosion à la vapeur du MDF. 48 % de l'azote et 3 % de formaldéhyde sont récupérés sous forme liquide. Le restant de l'azote et du formaldéhyde sont libérés dans les gaz. Les effluents ont un pH compris entre 8 et 9.

Un isolat de champignon *T. atroviride* SE a été isolé sur les effluents issus de l'explosion à la vapeur du MDF. Son potentiel de bioremédiation a été étudié. L'isolat a été capable de détoxifier des milieux PDB contenant des concentrations initiales de formaldéhyde de 400, 750, 1100, 1400, 1900 et 2400 mg.L⁻¹. L'augmentation du taux de formaldéhyde a engendré un décalage de la phase de sporulation. Le champignon a sporulé lorsque tout le formaldéhyde a été décontaminé dans le milieu de culture. Cet isolat présente donc un potentiel de bioremédiation. Afin de dépolluer les effluents issus de l'explosion à la vapeur du MDF, la culture de l'isolat a été optimisée en bioréacteur (Fig. 3).

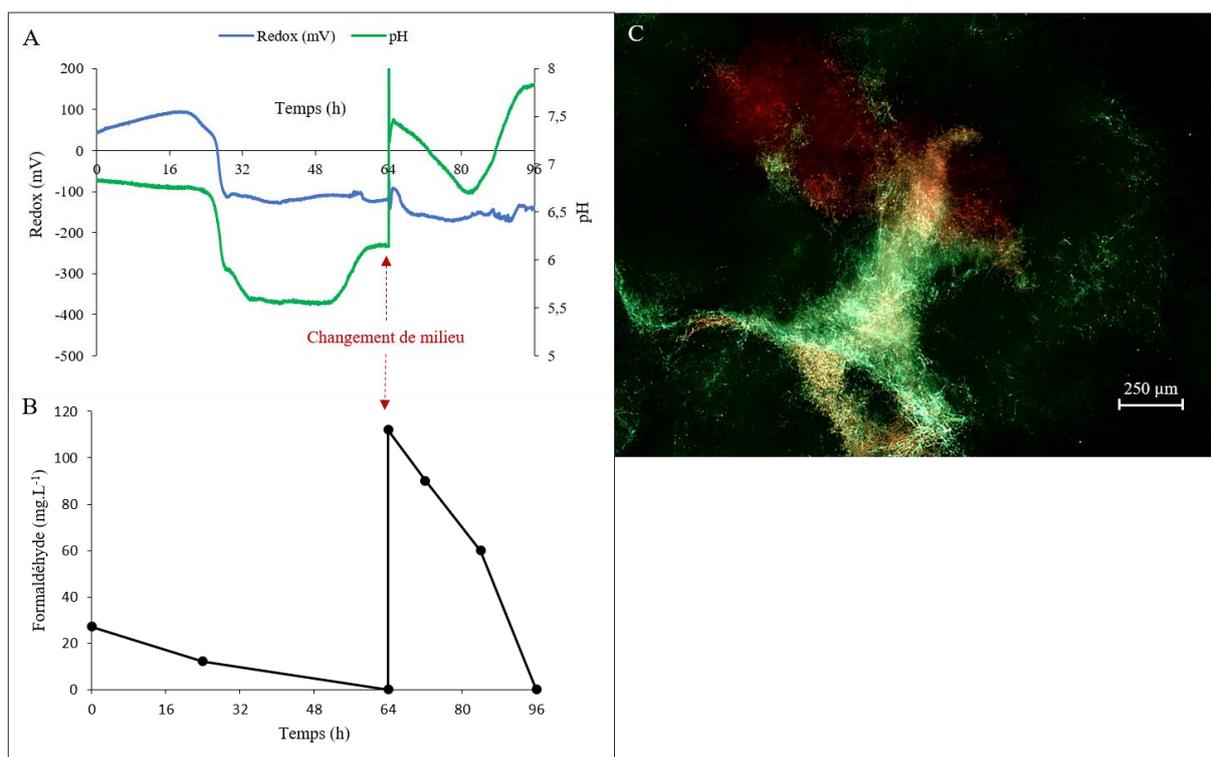


Fig. 3. Suivi de culture de *T. atroviride* SE en bioréacteur. Début de culture sur le milieu [effluents : eau] [25 : 75], PDB 2,4%, extrait de levure 2% et renouvellement du milieu à 2,6j par [effluents : eau] [90 : 10], PDB 2,4%, extrait de levure 2% A) Profils du pH et du potentiel redox, B) Détoxification du formaldéhyde et C) Viabilité de *T. atroviride* SE à 2,6 j, le champignon a été coloré avec du Syto 9 et observé sous un microscope à fluorescence.

La culture de l'isolat a été réalisée sur le milieu [effluents : eau] [25 : 75], supplémenté en PDB à 2,4% et en extrait de levure à 2%. La dilution des effluents et l'apport de nutriments ont

permis au champignon de se développer. Après 62 heures de culture, la viabilité du champignon a été confirmée au microscope à fluorescence (Fig. 3C). Le mélange de colorants utilisé colore toutes les cellules en vert et les cellules mortes en rouge. Le milieu initial a alors été remplacé par le mélange [effluents : eau] [90 : 10] avec une concentration finale de PDB à 2,4 % et d'extrait de levure à 2 %. Les effluents dilués ont été remplacés par des effluents très peu dilués. Le formaldéhyde a été totalement dégradé après un jour de renouvellement du milieu.

Une augmentation de pH a été observée lors de la dégradation de formaldéhyde pour attendre un palier à chaque fois que le formaldéhyde est complètement éliminé du milieu, comme dans les cultures préliminaires réalisées sur du PDB. Dans ces conditions, la bioremédiation des effluents est possible et rapide. Cela suggère fortement que la souche de champignon nécessite une phase d'acclimatation sur les effluents d'explosion à la vapeur dilués afin d'en diminuer la toxicité. Il semble nécessaire d'induire une voie métabolique non constitutive chez le champignon.

Conclusion et perspectives

L'objectif des travaux présentés était de développer un procédé global de recyclage du MDF. Un procédé de traitement du MDF a été optimisé afin de rendre les fibres recyclables en vue d'une future valorisation. L'explosion à la vapeur a permis de fragmenter le MDF et d'éliminer la résine UF présente sur les fibres (Troilo et al. 2023). Les fibres dépolluées ont été incorporées dans la fabrication des panneaux de particules. En ajoutant 5 % de fibres, il est possible de fabriquer un panneau de qualité P2. Finalement, les effluents issus de l'explosion à la vapeur du MDF ont été traités par voie biologique, grâce à l'action de l'isolat.

Remerciements

Les auteurs remercient l'ANRT, la CF2P et Ecomaison.

Références

- Besserer A, Troilo S, Girods P, Rogaume Y, Brosse N (2021) Cascading Recycling of Wood Waste: A Review. *Polymers* 13, 1752.
- Ecologic (2017) Guide pratique, mise en oeuvre de la REP, DEA, DEEE.
- FAOSTAT (2023) Forestry Production and Trade.
- Irle M, Privat F, Couret L, Belloncle C, Déroubaix G, Bonnin E, Cathala B (2019) Advanced recycling of post-consumer solid wood and MDF. *Wood Material Science & Engineering* 14.
- Lee M, Prewitt L, Mun S.P (2014) Formaldehyde Release from Medium Density Fiberboard in Simulated Landfills for Recycling. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 42, 597–604.
- Légifrance (2012) Décret n° 2012-22 du 6 janvier 2012 relatif à la gestion des déchets d'éléments d'ameublement, 2012-22.
- Suchsland O (1987) Fiberboard Manufacturing Practices in the United States. U.S. Department of Agriculture, Forest Service.
- Troilo S, Besserer A, Rose C, Saker S, Soufflet L, Brosse N (2023) Urea-Formaldehyde Resin Removal in Medium-Density Fiberboards by Steam Explosion: Developing Nondestructive Analytical Tools. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 11, 3603–3610.