



HAL
open science

Huiles minérales et cancers cutanés : approche chimique d'un problème d'hygiène industrielle

Michel Lafontaine

► **To cite this version:**

Michel Lafontaine. Huiles minérales et cancers cutanés : approche chimique d'un problème d'hygiène industrielle. Ecotoxicologie. Université Paul Verlaine - Metz, 1978. Français. NNT : 1978METZ009S . tel-01775597

HAL Id: tel-01775597

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775597>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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>

U.E.R. D'ÉCOLOGIE

E. L.
F

78/3
101 ex.

HUILES MINÉRALES

ET CANCERS CUTANÉS

APPROCHE CHIMIQUE D'UN PROBLÈME D'HYGIÈNE INDUSTRIELLE

Présentée devant l'Université de METZ

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

(mention Ecotoxicologie)

par

LAFONTAINE Michel

Maître es Sciences

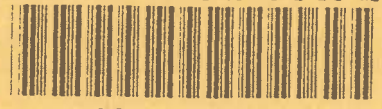
Soutenue le 29 juin 1978 devant la commission d'examen

JURY

Mr le Professeur JOUANY Président

Mr CAGNANT Examineurs

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE DE METZ

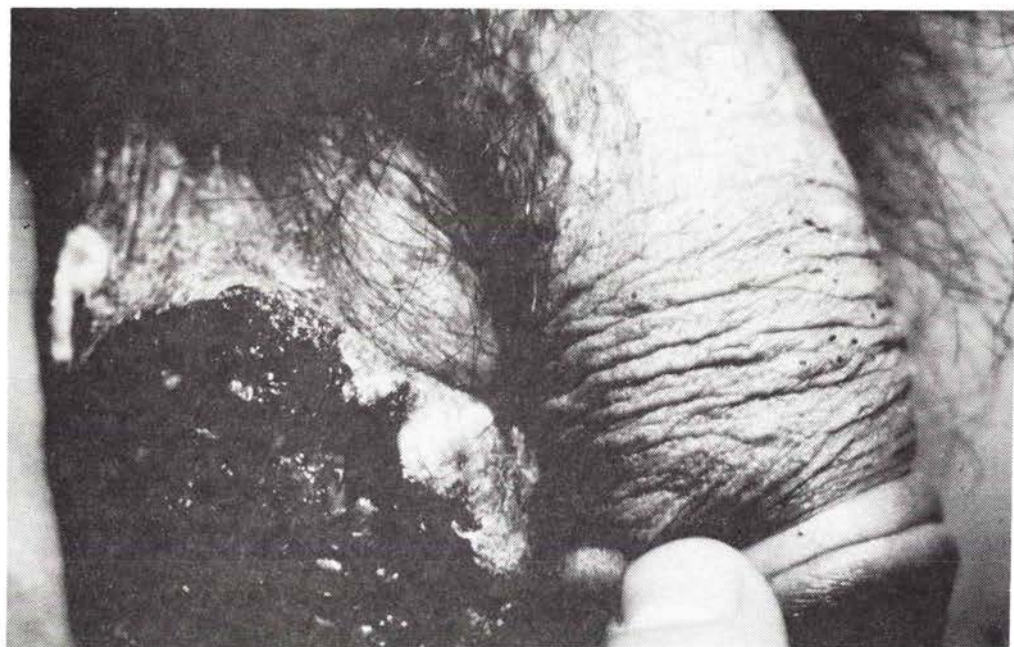


022 420125 0

J.C. LIMASSET



1978



Cancer du scrotum chez un ouvrier décolleteur *

A V A N T P R O P O S

L'étude de chimie analytique entreprise au laboratoire fait suite à une enquête clinique et épidémiologique menée depuis 1960 par deux médecins du centre de médecine du travail de Cluses : Docteurs J. et C. Thony (1).

Cette enquête a porté sur 653 entreprises de décolletage, employant 6478 personnes, dont 5054 environ étaient exposées à l'huile. Ces entreprises sont de deux types :

- 158 établissements industriels comptant 5268 employés dans de bonnes conditions de travail ;
- 495 entreprises artisanales, soit 1210 personnes dans de mauvaises conditions d'hygiène, avec de vieilles machines et des huiles de qualité parfois douteuse.

I. ETUDE CLINIQUE

27 % des travailleurs, de toutes catégories professionnelles, exposés à l'huile présentaient des lésions de divers types :

- le bouton d'huile (de plus en plus rare) ;
- les varicosités stellaires (au point d'impact de gouttelettes d'huile) ;
- le papillôme, lésion précancéreuse, qui se rencontrait chez 25 % des décolleteurs après 50 ans. Il est essentiellement provoqué par l'huile ;
- le kératoacanthome, réputé bénin, mais qui peut dégénérer en tumeurs malignes ;
- l'épithélioma spinocellulaire : en éliminant les épithéliomas basocellulaires dont l'origine n'est pas obligatoirement chimique, ont été recensés en 14 ans 133 cas * d'épithéliomas spinocellulaires de dimensions variables.

Ces lésions malignes siégeaient dans 63 % des cas au niveau du scrotum, dans 30 % des cas aux avant-bras et mains, plus rarement à la face et au cou.

La fréquence de la localisation scrotale est particulière à la cancérogénèse chimique, car l'épithélioma spontané est rare à cet endroit. Cette

* >150 cas actuellement

prédominance semble liée à la conformation anatomique de la région et au type histologique de son revêtement, à l'hygiène locale moindre et au frottement du bleu ou des sous-vêtements imprégnés d'huile contre le bâti de la machine ou la selle de bicyclette lors des trajets domicile-travail.

Dans cette enquête, le cancer cutané a été constaté de façon exclusive chez le décolleteur, catégorie professionnelle de loin la plus exposée à l'huile (2238 personnes, dont 838 travaillant dans des conditions artisanales très polluantes qui ont engendré une morbidité 3 fois supérieure à celle de l'ouvrier d'atelier industriel). La moyenne d'âge des ouvriers atteints était de 54 ans (35 à 75). La moyenne d'exposition était de 30 ans (15 à 50).

Le pronostic de ce type de cancer était redoutable : 50 % de mortalité avant 1963, 16 % après, soit une valeur globale de 37 %. L'amélioration du pronostic est liée au dépistage plus précoce et au perfectionnement de la thérapeutique.

II. ETUDE FACTORIELLE ET IMPORTANCE DU RISQUE

II.1. Influence des divers facteurs

Certains paramètres semblent favoriser la formation des lésions malignes. Ce sont : la biotypologie, les prédispositions constitutionnelles ou héréditaires, les données psychosociologiques propres au décolleteur savoyard, les conditions locales de travail, etc...

Cependant, les facteurs les plus importants et les plus nets sont :

- l'exposition à l'huile : les cas de cancer cutané s'observent exclusivement chez le décolleteur, le plus exposé de l'atelier.

- l'hygiène corporelle et professionnelle : la fréquence des lésions est en moyenne 4 fois plus grande chez les sujets classés sales et 3 fois plus grande dans les ateliers artisanaux plus pollués.

II.2. Nature des huiles utilisées

Au début de l'enquête ont été incriminées les huiles anthracéniques utilisées pendant la guerre ; en effet, tous les cas survenaient chez des décolleteurs ayant manipulé ces huiles. La flambée épidémique de 1955 à 1965

correspond bien à l'utilisation de ces huiles dérivées de la houille.

Mais ces huiles ont officiellement disparu du marché en 1947 ; bien que certains revendeurs peu consciencieux aient continué pendant quelque temps à les mêler à l'huile minérale, il semble que depuis 1950, les décolleteurs n'ont été exposés qu'à des huiles d'origine pétrolière.

L'apparition des cancers chez des sujets n'ayant connu que cette seule exposition (de 15 à 20 ans) prouve que les huiles actuelles sont également génératrices de cancers cutanés. Ce qui pouvait apparaître il y a quelques années comme la "queue" de l'épidémie due à l'utilisation des huiles de guerre est assurément la manifestation d'une activité cancérogène plus faible mais réelle, liée à l'utilisation d'huiles minérales.

II.3. Importance du risque

Il est possible de comparer le risque de cancer dans la population générale et dans la population exposée à l'huile pour le secteur de l'enquête.

C'est l'épithélioma spinocellulaire du scrotum qui est pris comme référence, les cancers de la face ou des avant-bras pouvant relever d'une autre étiologie.

La section du cancer de l'I.N.S.E.R.M. a relevé dans 3 départements (Calvados, Marne, Manche) un taux global annuel de 0,7 pour 100 000 cancers des organes génitaux chez l'homme. Dans cette rubrique, sont compris aussi bien les cancers du testicule que les épithéliomas basocellulaires, ce qui donne, dans l'enquête de Cluses, encore plus d'importance au taux des cancers spinocellulaires du scrotum, évalués à 25 pour 100 000, soit 36 fois plus de risque que pour la population générale.

Pour les gens exposés à l'huile, le taux de cancer constaté à Cluses est de 147 pour 100 000 et il atteint 331 pour 100 000 dans la catégorie décolleteur, ce qui est considérable.

Le travail mené par J. et C. Thony n'a pas, à l'époque, été accompagné d'une étude chimique susceptible de mettre en évidence les produits responsables de ces cas de cancers cutanés. Les laboratoires des compagnies pétrolières, bien

que concernés directement par ce problème, n'ont rien publié d'intéressant.

C'est donc pour combler cette lacune que le laboratoire s'est attaqué à ce travail analytique dans le but de compléter les données cliniques et, éventuellement de les corréler aux données épidémiologiques.

| |
|--------------------------|
| LES HUILES - GENERALITES |
|--------------------------|

I. HISTORIQUE

Avant l'ère du pétrole, les premiers fluides de graissage étaient d'origine végétale ou animale : huiles de ricin, suif, baleine... Etaient utilisées aussi des émulsions de graisse et de savon dans l'eau.

Lorsque le pétrole fut redécouvert en 1859 par Drake, les premières extractions servirent surtout à fabriquer du pétrole lampant, et ce n'est que vers 1880 que Beauchamp essaya de graisser des paliers avec une huile minérale. Depuis, on a utilisé de plus en plus les huiles de pétrole qui présentaient de nombreux intérêts : abondance, faible prix de revient, inertie chimique, grande gamme de viscosité... Les huiles naturelles n'étaient pas rejetées pour autant, puisqu'entre les deux guerres, le graissage des moteurs d'avions se faisait encore à l'huile de ricin (Lindberg innova en utilisant pour sa traversée de l'Atlantique une huile minérale Mobil).

Les huiles dérivées de la houille furent, quant à elles, peu employées pour le graissage, si ce n'est aux époques de pénurie : ainsi, au cours de la dernière guerre mondiale, l'usinage des métaux s'est souvent fait avec des huiles anthracéniques "raffinées". Aujourd'hui, ce sont les fluides synthétiques qui semblent prendre la relève, tant dans le domaine industriel qu'automobile. Cet essor est dû plutôt aux bonnes qualités de ces fluides (courbes de viscosité très intéressantes) qu'à la "pénurie de pétrole" de ces dernières années.

II. ORIGINE ET COMPOSITION

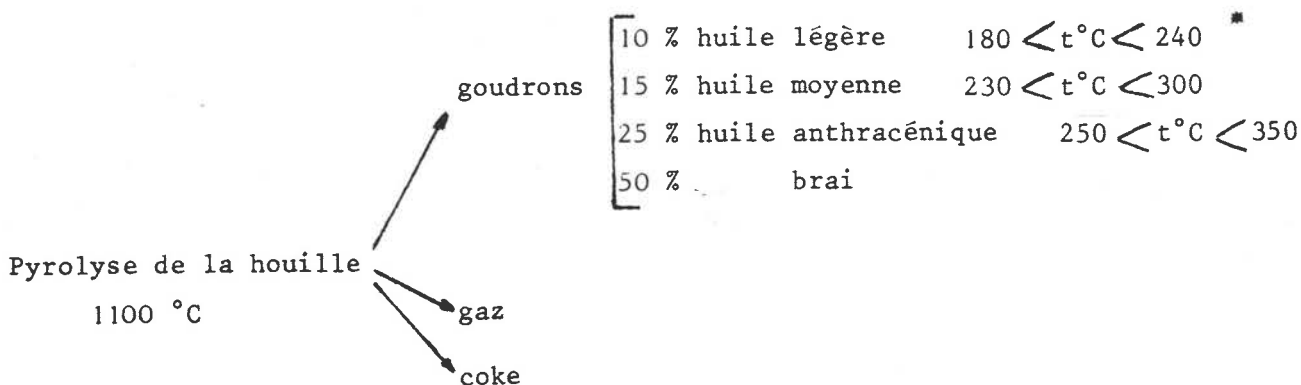
II.1. Huiles naturelles

Premières huiles de graissage, elles sont actuellement utilisées surtout comme additif d'onctuosité. Leur origine est animale (baleine, phoque, poisson) ou végétale (lin, colza...)

Chimiquement, leur structure est très proche : acides gras (C_{16} à C_{18}) saturés ou non.

II.2. Huiles "anthracéniques"

Ce sont des produits de distillation du goudron, lui-même résidu de distillation sèche de la houille. Peu utilisées pour l'usage,



ces huiles sont très riches en polyaromatiques, hétérocycles, phénols...

II.3. Huiles de schistes

Obtenues par distillation de schistes bitumineux, c'est en Angleterre surtout qu'on les utilisa entre les deux guerres pour l'usinage des métaux et l'industrie textile. Leur composition est proche des huiles minérales.

II.4. Huiles minérales

II.4.1. Distillation de pétrole

Ce sont de loin les huiles les plus utilisées actuellement, quelque soit le domaine d'application.

Après une première distillation à la pression atmosphérique du pétrole brut, le résidu est distillé sous vide. Les coupes obtenues sont ensuite raffinées (ou non) et compoundées (ou non) suivant l'utilisation future. Elles sont parfois utilisées en émulsion dans l'eau.

Leur composition est en principe fonction du pétrole de départ, bien qu'avec les perfectionnements du raffinage, il soit possible de faire des bases de composition chimique très proche quelque soit le brut. Ce dernier est surtout

* Distillation sous pression atmosphérique, avec injection de vapeur surchauffée.

formé d'hydrocarbures paraffiniques (alcanes) naphténiques (cycloalcanes), aromatiques (benzéniques) et polyaromatiques. Il contient généralement du soufre (0,2 à 5 %), de l'oxygène (0 à 1 %) et de l'azote (0 à 1 %).

Suivant la série d'hydrocarbures prédominants le pétrole sera qualifié de :

- paraffinique (Pennsylvannie, Caucase, Algérie, Moyen-Orient)
- naphténique (Bakou, Texas, Vénézuéla).

Les bruts correspondants, après distillation, donnent des bases de même tendance. En réalité, on a un mélange en quantité variable de l'une et l'autre tendance. Voici par exemple la composition d'une base dite paraffinique.

| Paraffines | Naphtènes | Aromatiques | Polyaromatiques |
|------------|-----------|-------------|-----------------|
| 58 % | 18 % | 11 % | 13 % |

La nature exacte des constituants d'une huile minérale est loin d'être connue ; cependant, les méthodes chromatographiques et spectrophotométriques ont permis de progresser dans cette connaissance :

- les paraffines : de C_{19} à C_{45} environ suivant les températures de distillation (340 à 550°C sous la pression atmosphérique) à des concentrations parfois importantes : on a identifié un 2-6-10-14 tétraméthyl pentadécane ($C_{19}H_{40}$) à 0,5 % dans un brut texan. La teneur en paraffines décroît pour les fractions lourdes ; on a pourtant trouvé un hydrocarbure en $C_{78}H_{158}$ dans un bright-stock (fraction lourde de la distillation sous vide).

- les naphtènes : surtout sous forme de cyclopentanes et cyclohexanes alkyles, mais on trouve aussi des polycycloparaffines comportant jusque 7 cycles.

- les aromatiques et polyaromatiques : ils peuvent être alkylés et même accolés à des cycloparaffines. La structure prédominante semble être phénanthrénique. Le nombre de cycles des polyaromatiques peut être de 3 à 8 pour les fractions très lourdes.

- les hétérocycles : ils sont surtout soufrés du type polybenzothio-phéniques. On trouve aussi des dérivés de l'acridine et quelques acides naphthéniques.

II.4.2. Huiles régénérées

Ce sont des huiles de récupération (vidange moteurs) qui retournent sur le marché après un traitement souvent sommaire. Elles posent un problème important car leur tonnage est loin d'être négligeable. Leur structure est identique aux huiles pétrolières avec une concentration plus importante en polyaromatiques (enrichissement dû à l'utilisation à chaud dans les moteurs).

II.5. Huiles de synthèse

Elles sont utilisées seules avec de l'huile minérale, ou compoundées, en émulsion (usinage) ou non (moteur). Leur composition est très variable : esters de diacides, de polyglycols, de polyisobutènes ; éthers de polyglycols (polyéthylène glycol...).

III. CARACTERISATION DES HUILES

III.1. Viscosité*

C'est la grandeur la plus employée pour classer une huile lubrifiante. Bien que l'unité officielle de viscosité cinématique soit le centistoke, les techniciens du pétrole utilisent leur unité propre, ce qui nécessite pour les conversions des formules peu pratiques.

On trouve : - le degré Engler d°E pour l'Europe
- les secondes Redwood sRI pour la Grande-Bretagne
- les secondes Saybold sSU pour les U.S.A.

| Csk | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 60 | 70 |
|-----|------|-----|------|------|-----|------|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|
| d°E | 1 | 1,4 | 1,83 | 2,32 | 2,9 | 3,45 | 4,1 | 4,7 | 5,35 | 6 | 6,65 | 7,9 | 9,2 |
| sRI | 28,5 | 38 | 52 | 68 | 86 | 105 | 125 | 144 | 164 | 185 | 205 | 245 | 285 |
| sSU | 29,4 | 42 | 59 | 77 | 97 | 119 | 141 | 163 | 185 | 208 | 231 | 277 | 323 |

Tableau 1 : Equivalence entre les diverses unités de viscosité

* Elle doit s'exprimer maintenant en centistokes à 40°C.

Le facteur température augmente encore les difficultés puisque son influence sur la viscosité n'est prévisible que par des formules empiriques. Pour simplifier, Dean et Davis introduisirent l'indice de viscosité VI qui permet de classer une huile suivant sa courbe de viscosité. Ils prennent une base paraffinique référence 100 dont la viscosité varie peu avec la température et une base naphthénique référence 0 dont la viscosité varie beaucoup. Le VI de l'huile à classer est donné par la formule

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

L et H sont les viscosités des bases de référence à 38°C (voir figure 1); ces 2 bases de référence sont choisies dans leur série de façon à avoir la même viscosité à 99°C que l'huile à classer.

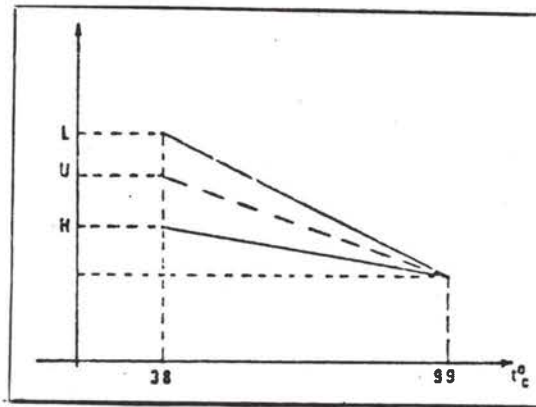


Figure 1 : Etablissement de l'indice de viscosité d'une huile

Le problème a été encore simplifié pour les huiles moteurs avec la classification SAE : toute la gamme de viscosité est couverte par une douzaine de catégories : SAE 10, 20, 30...

Exemple : SAE 10 huile de faible viscosité : 2 à 4 d'E à 50°C
 SAE 20-50 - de moyenne - : 4 à 22 d'E à 50°C

III.2. Autres paramètres

- la densité : varie de 0,85 à 0,95 (> 1 pour les huiles anthracéniques)

- point éclair : température de l'huile à laquelle ses vapeurs s'enflamment spontanément.
- point de figeage : température à laquelle l'huile ne coule plus.
- acidité : l'indice d'acide permet de mesurer le vieillissement par dosage des acides gras formés par oxydation

IV. UTILISATION DES HUILES

A l'exception des huiles blanches, des huiles de trempe, des huiles diélectriques, c'est le pouvoir lubrifiant qui fait en général leur intérêt. Cependant, il leur est souvent demandé d'autres qualités qui nécessitent d'ailleurs l'emploi d'additifs divers.

IV.1. Huiles blanches

Bien que les plus élaborées actuellement, ce sont paradoxalement les plus anciennement connues : elles étaient déjà employées comme laxatif trois siècles avant J.C. En fait, d'origine minérale, elles se purifiaient par l'équivalent d'une chromatographie à travers les couches souterraines et suintaient le long de parois rocheuses. Les huiles médicinales et alimentaires sont très raffinées car elles doivent répondre à une réglementation stricte (ex. : Codex français).

Les huiles blanches techniques sont moins élaborées : elles servent au graissage de mécanismes de précision, d'armes... La viscosité de toutes ces huiles va de 1,8°E à 5°E à 50°C.

IV.2. Huiles moteurs

Ce sont des huiles de graissage, mais dont le rôle réfrigérant est tout aussi important. Elles doivent être suffisamment fluides à basse température (démarrage) tout en restant visqueuses à température plus élevée (fonctionnement normal du moteur). Leur VI est donc élevé (en général > 100). Les bases utilisées sont tirées des fractions moyennes de distillation : de 2,5 à 15°E à 60°C.

IV.3. Huiles d'usinage

Elles comprennent les huiles de coupe, de brochage, de taraudage...

Elles doivent faciliter l'avance de l'outil sur le métal par leur pouvoir lubrifiant, refroidir l'outil, entraîner les copeaux et protéger pièces et matériel contre l'oxydation. Ce sont des bases légères ou moyennes, indifféremment naphthéniques ou paraffiniques, de viscosité 1,5 à 3,6°E à 50°C.

IV.4. Huiles de trempe

Leur qualité réside surtout dans le pouvoir mouillant et réfrigérant. De plus, elles doivent être de point éclair élevé. Ce sont des bases paraffiniques légères : 2 à 3°E à 50°C.

IV.5. Huiles diverses

A l'inverse des précédentes, elles ne sont pas toutes raffinées. On distingue entre autres :

- huiles antirouille : léger film protecteur pulvérisé sur le métal à protéger. Elles ont des viscosités de l'ordre de 2°E à 50°C.
- huiles de transformateur : ce sont des bases pures appréciées pour leur pouvoir isolant électrique.
- huiles pour compresseurs : de viscosité moyenne 6 à 15°E à 50°C.
- huiles cylindre : fractions lourdes de distillation, donc de viscosité élevée : > 30°E à 50°C.

IV.6. Extraits aromatiques

Ce sont des sous-produits du raffinage qui ne pouvant être utilisés comme lubrifiants le sont comme adjuvants dans l'élaboration du caoutchouc, des encres d'imprimerie, de matières plastiques, etc...

V. LES ADDITIFS

V.1. Généralités

Malgré les progrès réalisés dans le domaine du raffinage, les exigences des utilisateurs devinrent de plus en plus grandes et il apparut que les bases pures ou mélangées entre elles ne donnaient plus entière satisfaction. L'amélioration ne pouvait plus se faire au niveau de la raffinerie, aussi

fit-on appel à des molécules étrangères solubles dans l'huile afin de lui donner les qualités demandées : les additifs. La liste de ces additifs est très longue et évolue constamment. On distingue, en particulier :

- les antioxydants qui retardent au maximum l'oxydation de l'huile. Ce sont, par exemple, des alkylphénols, le dialkyl dithiophosphate de zinc...
- les anticorrosifs qui protègent l'outil et les pièces contre la rouille : le nitrite de sodium est un des plus utilisés.
- les agents d'onctuosité qui réduisent le frottement et facilitent l'usinage : huiles végétales et animales, polymères organiques.
- les détergents-dispersants qui maintiennent les fines particules de métal ou de carbone en suspension dans l'huile : alkylphénols oxyéthylénés.
- les additifs extrême pression, les antiseptiques, les colorants...

V.2. Huiles moteurs

On y trouve des additifs susceptibles d'améliorer l'indice de viscosité de la base comme les polyacrylates, des détergents-dispersants qui évitent l'encrassement et l'usure prématurée du moteur.

V.3. Huiles d'usinage

Voici un exemple de formulation d'une huile de coupe pleine :

- 65 % huile de base paraffinique
- 14 % additif d'onctuosité genre huile de lin
- 20 % additif extrême pression et anti-usure : paraffines chlorées et triphénylphosphate
- 1 % divers : antiseptique, colorant.

Ceci démontre bien l'importance de tous ces additifs que l'on retrouve en proportions encore plus grandes dans les huiles émulsionnables : 1 % d'huile minérale, 4 % d'additifs (beaucoup d'émulsionnants) à utiliser avec 95 % d'eau.



Tumeurs malignes résultant de l'application d'huile de trempe usagée
sur la peau de souris.*

* Photo extraite de l'article : "Action cancérogène des huiles minérales
utilisées dans l'industrie"

par H. DESOILLE, M. PHILBERT, G. RIPAULT, A. CAVIGNEAUX, H. ROSSIGNOLI.
Arch. Mal. Prof. 1973,34(12),669-680.

| |
|-------------------------------------|
| HUILES MINÉRALES ET CANCERS CUTANÉS |
|-------------------------------------|

1. ACTIVITE SUR L'HOMME (enquêtes cliniques et épidémiologiques)

—Les effets à long terme de l'huile sur la peau sont connus depuis le début du siècle puisque dès 1910, Wilson (Grande-Bretagne) note chez les ouvriers de filatures des cas de cancers cutanés qu'il attribue aux huiles utilisées.

Dans le même temps, Schamberg (U.S.A.) cite 18 cas de "cancer de la paraffine" (extraction des paraffines et cires des fractions de distillation).

—En 1923, Scott (2) recense 65 cas de cancer de la paraffine de 1901 à 1922. En 1928, 89 cas pour la période 1920-1928.

De leur côté, Bridge et Henry (3) qui enquêtent sur les cancers professionnels enregistrent 418 cas, dont 361 dans la seule industrie cotonnière, indubitablement dus aux huiles utilisées.

—Peu avant la dernière guerre, Schwarts (U.S.A.) fait une étude sur 743 ouvriers californiens du pétrole et dérivés ; 146 présentent des lésions bénignes et 7 ont des épithéliomas. Un travail similaire fait au Texas ne donne rien, ce qui laisse supposer que les produits texans sont moins nocifs, une étude sur l'animal le confirme.

Toutes les études effectuées à la même époque en Allemagne, Belgique et Hollande sont négatives.

—Au cours des années 1950 en Grande-Bretagne, Cruickshand et Squires (4) enquêtent sur 138 ouvriers de 3 entreprises d'usinage ; 1/3 présente des lésions aux bras, dont 3 précancéreuses ; un cancer du scrotum est décelé. D'autre part, ils dénombrent dans les hôpitaux de Birmingham 87 cas de cancers imputables aux activités professionnelles, dont 18 résultent de la manipulation d'huiles diverses, 6 de goudron de houille.

—Si la plupart des études concernant l'activité des huiles sur l'homme sont anglaises, la raison principale est que l'Angleterre a été plus spécifiquement concernée par les problèmes des huiles de schistes particulièrement

dangereuses, mais aussi parce que les recherches y sont grandement facilitées par le fait que toute affection cancéreuse est obligatoirement déclarée depuis 1920 (date de l'introduction du registre du cancer).

Les tableaux ci-après résument les observations faites dans les années 1960: le tableau 2 fait état du nombre de cancers enregistrés chez les gens manipulant des huiles minérales et des dérivés de la houille (les chiffres entre parenthèses indiquent les cas de décès).

| Année | | 1964 | 1963 | 1962 | 1961 | 1960 | 1959 | 1958 |
|-------------------------------|------------------------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|---------|
| Huiles minérales | Industrie coton | 6 | 10 (2) | 14 (5) | 12 (2) | 11 | 20 (4) | 24 (6) |
| | Industries diverses | 8 (1) | 10 (2) | 10 (3) | 11 (1) | 8 (3) | 16 (5) | 16 (7) |
| goudron et brai de houille | | 141 (2) | 104 | 159 (1) | 144 (2) | 154 (3) | 190 | 136 (3) |

Tableau 2 : cancers cutanés et branches industrielles

Pour la période 1954-1964, le tableau 3 indique (industrie du coton exceptée) la répartition des cas de cancers suivant les postes de travail, et le site des lésions.

| Poste | Nbre de cas | Sites |
|---------------------------|-------------|---|
| Décolletage | 46 (10) | scrotum 26 (10) Bras 8 autre 12 |
| Taradage Rectification | 8 (1) | bras 2 scrotum 4 (1) figure-cou 2 |
| Ajustage Tournage | 7 (1) | bras 2 scrotum 2 figure-cou 3 (1) |
| Métallurgie | 5 (1) | bras 2 scrotum 3 (1) |
| Mécanique générale | 19 (6) | bras 6 scrotum 13 (6) |
| Huilage jute | 6 (2) | bras 2 scrotum 4 |
| Huiles de schiste | 4 (1) | bras 3 scrotum 1 (1) |
| Divers | 12 (1) | bras 5 (1) scrotum 5 |

Tableau 3 : cancers cutanés et postes de travail

—L'enquête épidémiologique la plus récente (avec celle de J. et C. THONY) n'intéresse que la région de Birmingham (en 2ème position après Manchester pour le nombre de cancers cutanés professionnels). Waterhouse et Col (5) recensent, de 1936 à 1972, 298 cas de cancer du scrotum, dont plus de la moitié à issue fatale ; 109 des survivants sont retrouvés et interviewés : 94 d'entre-eux étaient exposés à de l'huile minérale, la plupart travaillant comme décolleteurs.

Le temps d'apparition des lésions cancéreuses varie de 5 à 55 ans (moyenne 34 ans).

Sans préciser les agents étiologiques de ces nombreux cas de cancers, ces enquêtes prouvent de façon indubitable les dangers dus à la manipulation des huiles.

II. ACTIVITE SUR L'ANIMAL (expérimentation animale au laboratoire)

Toutes aussi significatives sont les études de l'activité des huiles sur l'animal avec cependant des renseignements plus intéressants quant aux fractions particulièrement dangereuses. Parmi ces nombreuses études, ne sont citées que les plus représentatives...

—Twort (6) compare l'activité de coupes de distillation de pétrole et conclut que les fractions les plus lourdes sont les plus actives.

—Dans les années 1950, Gilman et Vesselinovitch (7) testent deux huiles utilisées dans l'industrie :

- une huile minérale soufrée émulsionnable ;
- une huile minérale soufrée pleine additivée d'un ester d'acide gras.

Toutes deux se révèlent actives après 300 jours d'exposition.

—On soupçonne déjà les fractions lourdes puisqu'en 1951, un résidu de craquage est distillé en une vingtaine de fractions qui sont testées sur l'animal (8). Le maximum d'activité correspond au domaine d'ébullition 427-543°C avec une pointe pour la fraction 510-518°C.

Ces fractions désaromatisées perdent leur activité cependant que les extraits aromatiques correspondants se révèlent très nocifs.

—En Angleterre, suite aux nombreux décès enregistrés chez les

utilisateurs d'huile, le Medical Research Council (9) crée un comité d'étude de l'action cancérogène de ces huiles minérales. Un programme est lancé qui comprend 3 volets :

préparation à partir de 3 bruts pétroliers de fractions de distillation.

étude de l'activité biologique de ces fractions sur des lots de lapins et de souris.

analyse chimique pour identifier le maximum de molécules entrant dans la composition de ces fractions.

Les fractions préliminaires sont composées de 4 coupes et d'un résidu. C'est la fraction 4 de chaque brut qui se révèle la plus active sur l'animal après 1 an d'expérience : voir tableau 4.

| Echantillons | Tumeurs | | | | |
|--------------|---------|----|--------|---|---|
| | Lapins | | Souris | | |
| | B | L | B | L | |
| Koweit | Brut | 0 | 0 | 2 | 0 |
| | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 |
| | 2 | 3 | 1 | 4 | 1 |
| | 3 | 5 | 4 | 3 | 0 |
| | 4* | 12 | 8 | 2 | 1 |
| | Résidu | 0 | 0 | 1 | 0 |
| Lagulinas | Brut | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 |
| | 2 | 4 | 2 | 5 | 0 |
| | 3 | 16 | 3 | 5 | 2 |
| | 4* | 13 | 6 | 3 | 1 |
| | Résidu | 0 | 1 | 0 | 0 |
| Oklahoma | Brut | 0 | 2 | 0 | 0 |
| | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | 2 | 1 | 2 | 0 | 0 |
| | 3 | 1 | 4 | 2 | 1 |
| | 4* | 4 | 4 | 2 | 1 |
| | Résidu | 0 | 1 | 0 | 0 |

Tableau 4 : activité des coupes de distillation de bruts différents.

La quatrième fraction et une partie du résidu sont redistillées en coupes plus fines, de 2°5 en 2°5. Ces fractions testées sur la souris ne donnent pas d'indication supplémentaire intéressante ; ce sont elles qui seront étudiées du point de vue chimique (voir chapitre suivant).

* La fraction 4 a un domaine d'ébullition de 300-400°C

—Aux U.S.A. Bingham (10) qui travaille sur des huiles de base utilisées pour la formulation d'huiles de coupe, étudie l'influence de la tendance chimique, de la teneur en polyaromatiques et des additifs soufrés sur l'effet tumorigène de ces bases. Cette étude est résumée par le tableau 5 page suivante.

Quelle soit l'origine du brut, les bases raffinées solvant, en opposition au raffinage conventionnel de l'époque (H_2SO_4), sont inactives.

L'addition de soufre augmente le nombre ou la vitesse d'apparition des tumeurs.

Les huiles actives sont riches en polyaromatiques.

—C'est une étude japonaise (11) qui est la plus récente et sans doute la plus complète. H. Osanaï compare l'activité de 9 types d'huiles de base (voir tableau 6), teste aussi les fractions aromatiques et paraffiniques (après séparation sur colonne chromatographique) de 3 de ces huiles.

Il complète ce travail par l'essai de 14 huiles de coupe formulées à partir des huiles de base précédentes et d'additifs choisis parmi les plus courants (voir chapitre suivant).

| Base | Traitement | Après 6 mois | |
|---------------------------|--------------------------------|----------------|------------|
| | | Action cutanée | Papillômes |
| B ₁ 40 Neutral | acide | + | - |
| B ₂ 50 " | hydrogène | + | - |
| B ₃ 50 " | hydrogène sévère | + | - |
| B ₄ P 60 " | solvant | ++ | + |
| B ₅ N 60 " | solvant | +++ | + |
| B ₆ P 60 " | solvant + 0,9 % S | +++ | + |
| B ₇ 200 " | solvant | +++ | + |
| B ₈ 150 " | hydrogène sévère | + | - |
| B ₉ kérozène | non traité | ++ | + |
| B ₁₀ 50 " | paraffinique de B ₂ | - | - |
| B ₁₁ 50 " | aromatique " | - | - |
| B ₁₂ 60 " | paraffinique de B ₅ | - | - |
| B ₁₃ 60 " | aromatique " | +++ | - |
| B ₁₄ 200 " | paraffinique de B ₇ | +++ | + |
| B ₁₅ 200 " | aromatique " | +++ | + |

Tableau 6: Activité d'huiles de base suivant traitement.
(Osanaï)

Tableau 5: Activité biologique de quelques huiles de base suivant traitement (Bingham)

| huile de base | | | | nombre de souris | | | | délai d'apparition des papillômes (semaines) | % en poids de polyaromatiques | | |
|---------------|-------------|------------------------------------|---------|------------------|-----|--------------|----------|--|-------------------------------|--------------------|-------------------------|
| | | | | début | fin | avec tumeurs | | | famille 228 (c) | famille 252 (d) | total 3,5 à 6 cycles |
| SSU, 100°F | type | raffinage | additif | | | malignes | benignes | | | | |
| 100 | paraffiniq. | solvant | | 30 | 16 | 0 | 0 | 70,5 | 0,0022 | 0,0002 | 0,03 |
| 100 | " | " | S (a) | 30 | 19 | 0 | 2 | | 0,0026 | 0,0002 | 0,02 |
| 200 | " | " | | 30 | 21 | 0 | 0 | | 0,0005 | 0,0001 | 0,02 |
| 150 | " | " | S | 30 | 26 | 0 | 0 | | 0,004 | 0,0005 | 0,1 |
| | " | " | | 30 | 24 | 0 | 0 | | 0,003 | 0,0006 | 0,1 |
| 100 | naphthéniq. | " | | 30 | 18 | 0 | 0 | | 0,006 | 0,001 | 0,43 |
| 100 | " | " | S | 30 | 19 | 0 | 0 | | | | |
| 150 | " | " | S | 30 | 17 | 0 | 0 | | | | |
| 100 | " | H ₂ SO ₄ (b) | | 15 | 10 | 9 | 0 | 19±6 | 0,054 | 0,0012 | 0,67 |
| 150 | " | " | | 15 | 11 | 10 | 0 | 23±5 | 0,117 | 0,009 | 1,3 |
| 150 | " | " | S | 30 | 30 | 20 | 9 | 13±2 | 0,57 | 0,009 | 4 |
| 750 | " | " | | 15 | 14 | 9 | 3 | 39±7 | 0,10 | 0,082 | 0,84 |
| 150 | " | " | S | 15 | 15 | 6 | 4 | 32±8 | | | |
| 750 | " | " | | 15 | 11 | 2 | 1 | 62 | 0,03 | 0,010 | 0,24 |
| 300 | " | " | | 15 | 7 | 3 | 2 | 54±10 | 0,03 | 0,005 | 0,20 |

(a) 1 % soufre élémentaire

(b) extraction H₂SO₄ à 93% et percolation (c) tétracycliques de masse 228,242,256,270,284,298.

(d) pentacycliques de masse 252,266,280,294.

L'auteur conclut que:

.Les affections cutanées dues aux huiles de coupe sont liées à la base pétrolière et non aux additifs.

.La partie aromatique des huiles présente l'activité la plus forte;

.Le soufre dissous intensifie l'action biologique;

.L'hydrogénation diminue très fortement l'activité, même pour les fractions riches en aromatiques.

Cette étude du même type que celle menée par Bingham n'aboutit pas tout à fait aux mêmes conclusions, en particulier pour les huiles raffinées solvant qu'Osanaï trouve actives. En fait, les renseignements fournis par les deux auteurs ne permettent pas de juger de la sévérité des traitements, ce qui rend un peu hasardeux la comparaison des deux expériences.

RECHERCHE DES AGENTS ETIOLOGIQUES

I. LES POLYAROMATIQUES (hydrocarbures polycycliques aromatiques)

I.1. Eventualité de présence

Les polyaromatiques en très forte concentration dans les huiles de schiste ou de houille ont toujours -comme pour les suies, goudrons et brais de houille- été logiquement et justement suspectés de causer les cancers cutanés observés. Bien que les possibilités de formation semblaient faibles (les températures observées lors de l'élaboration des huiles ne dépassent guère 350°C à la distillation et ne sont donc pas propices à une éventuelle pyrosynthèse), il était raisonnable de penser à la présence de ces mêmes polyaromatiques au sein d'une huile dérivée du pétrole, très riche en hydrocarbures divers. Deux faits accentuaient cette possibilité :

- les fractions les plus actives sur la peau de l'animal sont les extraits aromatiques, c'est-à-dire des fractions susceptibles de reconcentrer les éventuels polyaromatiques.

- les fractions de distillation les plus actives correspondent par le point d'ébullition et la masse moyens aux polyaromatiques à 4,5 et 6 cycles cancérogènes (voir figures 2 et 3)

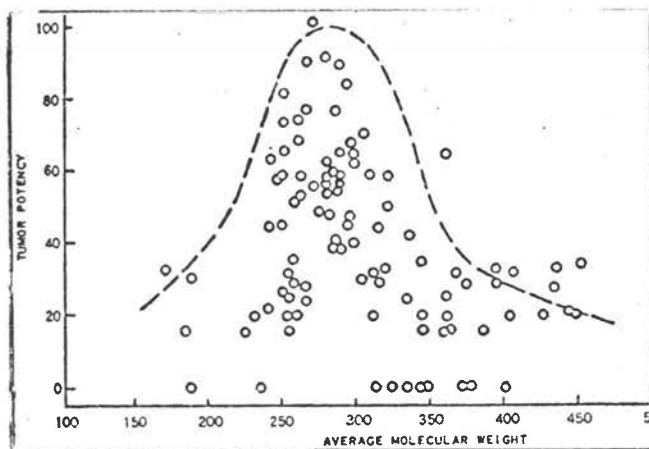
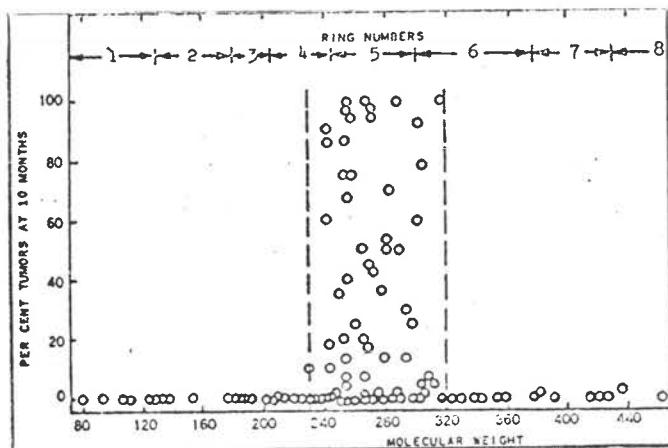


Figure 2: Activité de polyaromatiques en fonction de la masse moléculaire.

Figure 3: Activité et masse moléculaire moyenne de diverses coupes de distillation.

I.2. Polyaromatiques et pouvoir cancérrogène

I.2.1. Historique. Leur mise en évidence dans les produits dérivés de la houille est très récente.

C'est à Kennaway (Grande-Bretagne) que l'on doit les recherches les plus intéressantes. A partir d'un brai de houille, dès 1924, il isole et teste sur la souris un certain nombre de polyaromatiques légers (2 et 3 cycles) sans résultat. En 1930, il étudie l'activité du dibenzo(a h)anthracène synthétisé suivant la méthode de Clar : ce polyaromatique s'avère très actif sur l'animal. Avec Cook en 1931, il isole à partir de 2 tonnes de brai quelques grammes de benzo(a)pyrène dont les effets tumorigènes sont impressionnants ; il confirme avec la même molécule obtenue par synthèse. Dans les années qui suivent, de nombreux autres polyaromatiques sont isolés, synthétisés, testés par cette équipe. Depuis, d'autres, tels Fieser et Hartwell, Schubik, Hoffmann et Wynder (U.S.A.) Buu-Hoï, Lacassagne (France) complètent cet énorme travail.

I.2.2. Polyaromatiques non substitués. Le tableau 7 résume les résultats des tests sur l'animal de quelques polyaromatiques parmi les plus connus. Les sources sont de diverses origines parmi lesquelles :

- National Cancer Institute : Hoffmann et Wynder.
- Public Health Service : Hartwell et Schubik.
- Centre international de recherche sur le cancer (Lyon).

Tous ces auteurs ne travaillaient pas dans les mêmes conditions, avec les mêmes animaux, ni les mêmes concentrations de produits ; aussi un classement global par ordre d'activité croissante est difficile à établir :

Quelques produits (Chrysène, Benzo(k)fluoranthène, Indénopyrène) sont légèrement tumorigènes d'après certains travaux et ne le sont pas du tout d'après d'autres... Cependant, il est possible d'affirmer que les polyaromatiques très actifs se trouvent parmi les penta et hexacycliques. Au-dessous, les tricycliques sont inoffensifs et au-dessus, quelques heptacycliques présentent une légère activité.

I.2.3. Les polyaromatiques alkylés. L'influence de la

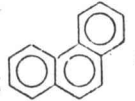

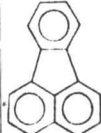

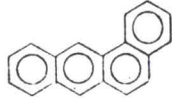
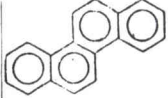

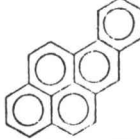

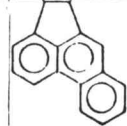
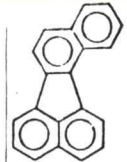
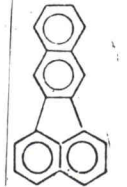
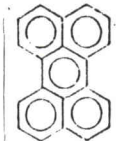
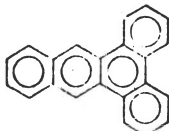
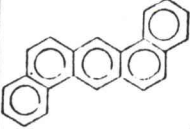

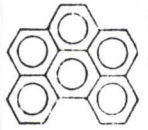
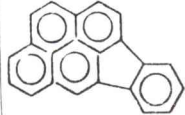

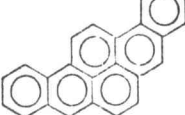
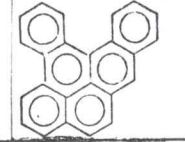
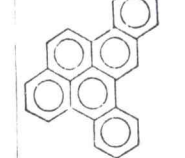
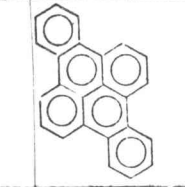


| Polyaromatiques | Abréviation | Cycles | Formule | Masse | Point d'éb. °C | Activité |
|--------------------|-------------|--------|---|-------|----------------|----------|
| Phénanthrène | Phén. | 3 |  | 178 | 340 | - |
| Anthracène | Anthrac. | 3 |  | 178 | 340 | - |
| Fluoranthène | Fluor. | 4 |  | 202 | 390 | - |
| Pyrène | Pyr. | 4 |  | 202 | 380 | - |
| Benzo(a)Anthracène | BaA | 4 |  | 228 | | + - |
| Chrysène | Chrys. | 4 |  | 228 | 448 | + - |
| Triphénylène | Triph. | 4 |  | 228 | | - |
| Benzo(a)pyrène | BaP | 5 |  | 252 | 500 | ++++ |
| Benzo(e)pyrène | BeP | 5 |  | 252 | 500 | + - |

Tableau 7 : Activité biologique de quelques polyaromatiques.

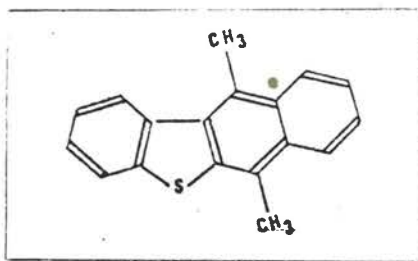
| | | | | | | |
|------------------------|-----------|---|---|-----|-----|--------|
| Benzo(b)fluoranthène | BbF | 5 |  | 252 | | ++ |
| Benzo(j)fluoranthène | BjF | 5 |  | 252 | | ++ |
| Benzo(k)fluoranthène | BkF | 5 |  | 252 | | + - |
| Pérylène | Pér. | 5 |  | 252 | 500 | - |
| Dibenzo(a,c)anthracène | DBacA | 5 |  | 278 | | + - |
| Dibenzo(a,h)anthracène | DBahA | 5 |  | 278 | | +++ |
| Anthanthrène | Anthanth. | 6 |  | 276 | | - |
| Benzo(g,h,i)Pérylène | BghiP | 6 |  | 276 | | - |

| | | | | | | |
|--------------------|------------|---|--|-----|-----|--------|
| Indéno pyrène | Ind.Pyr. | 6 |  | 276 | | + - |
| Dibenzo(a,h)pyrène | DBahP | 6 |  | 302 | | +++ |
| Dibenzo(a,i)pyrène | DBaiP | 6 |  | 302 | | +++ |
| Dibenzo(a,l)pyrène | DBalP | 6 |  | 302 | | + |
| Dibenzo(a,e)pyrène | DBaeP | 6 |  | 302 | | + |
| Dibenzo(e,l)pyrène | DBelP | 6 |  | 302 | | - |
| Naphto pérylène | Napht.Pér. | 7 |  | 352 | | + |
| Coronène | Coron. | 7 |  | 302 | 525 | - |

substitution sur l'activité biologique des polyaromatiques est grande : en effet, le remplacement d'un hydrogène par un ou plusieurs radicaux méthyle peut, à partir d'un produit peu actif (benzo(a)anthracène), donner un cancérigène très puissant (9-10 diméthyl BaA). D'autres méthyls BaA sont moyennement actifs, de même que les méthylchrysènes (12), bien que le méthylé en position 5 soit aussi dangereux que les benzo(b) ou (j) fluoranthène. Il faut citer aussi le 5 méthyl benzo(a)pyrène dont l'activité dépasse celle du BaP.

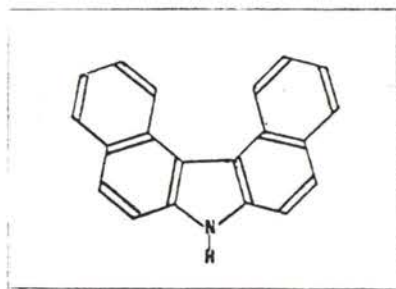
I.2.4. Les hétérocycles

- Soufrés : plusieurs d'entre eux ont été testés. La plupart sont inactifs tels le naphthobenzothiophène, par contre un de ses dérivés diméthylés a un léger effet tumorigène.

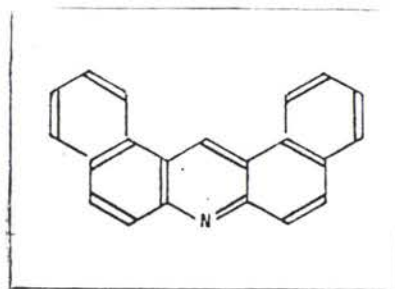


Diméthyl naphthobenzothiophène

- Azotés : leur activité est beaucoup mieux connue. Certains dérivés de l'acridine et du carbazole présentent des effets presque comparables à ceux du BaP : c'est le cas par exemple du dibenzo(cg)carbazole et de la dibenzo(aj)acridine.



dibenzo(cg)carbazole



dibenzo(aj)acridine

I.3. Mise en évidence des polyaromatiques dans les huiles

Les publications sur ce sujet sont rares. Jusqu'aux années 1960, les travaux analytiques existant portent sur des dérivés pétroliers autres que les huiles :

- Masek étudie des fuels légers et lourds et un extrait de désasphaltage au propane. Il n'y a que dans ce dernier qu'il trouve du benzo(a)pyrène (100 ppm).

- Tye et Horton travaillent sur un résidu de craquage thermique (500 à 700°C sous 20 à 40 atmosphères) : après distillation fine et chromatographie sur colonne, ils isolent du benzo(a)anthracène avec quelques dérivés méthylés et du benzo(c)phénanthrène légèrement actif biologiquement.

- des chercheurs de l'American Petroleum Institute, en collaboration avec le Chicago Medical School, extraient d'un asphalte de pétrole du chrysène, du pyrène, du benzo(a)anthracène et quelques dérivés alkylés ; ils identifient aussi le benzo(a)pyrène estimé à 7 mg/kg.

I.3.1. Années 1960 : La présence de polyaromatiques dans les distillats légers et moyens utilisés pour l'élaboration d'huiles d'usage n'a pas encore été démontrée. C'est le M.R.C. qui, nous l'avons vu, décide de se consacrer à une recherche complète sur le pouvoir cancérigène de ces huiles.

Les fractions 350°C à 410°C, considérées comme les plus actives sur l'animal, sont redistillées de 2°5 en 2°5. Les parties solubles dans l'acétone sont traitées chimiquement (adduits maléiques, picrates) puis chromatographiées sur alumine. Ce long travail permet d'isoler et d'identifier 45 polyaromatiques à 3 et 4 cycles : phénanthrène, anthracène et leur dérivés méthylés, benzo(a)anthracène, triphénylène, chrysène, etc... Quelques hétérocycles soufrés aussi. L'activité de la plupart de ces composés est nulle, à l'exception du 6-7 diméthylbenzo(a)anthracène. Aucun cancérigène notoire (benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène) n'a été mis en évidence dans ces fractions en fait trop légères.

Carruthers (13) attribue l'effet cancérigène de ces fractions à

l'existence de composés soufrés susceptibles de promouvoir l'activité des tétracycliques méthylés. Si cette étude n'a pas abouti aux résultats espérés, elle reste exemplaire à plus d'un titre : organisation des recherches, collaboration étroite entre laboratoires de disciplines différentes, etc... D'autre part, elle est la première à avoir isolé et identifié des polyaromatiques dans des huiles.

I.3.2. Années 1970. Graf et Winter (14) extraient du benzo(a)pyrène de pétrole de provenances diverses. Ils en trouvent aussi dans des huiles moteur et mettent en évidence l'enrichissement en polyaromatiques de ces huiles après utilisation (BaP huile vierge : 26 $\mu\text{g}/\text{l}$; BaP huile usagée : 5800 $\mu\text{g}/\text{l}$.

Mac Kay et Latham (15) étudient une coupe large de distillation (335°C - 550°C). Après concentration par chromatographie échangeuse d'ions, puis perméation de gel, ils séparent sur couche mince et dosent par spectrofluorimétrie 7 polyaromatiques dont le benzo(e)pyrène, le dibenzo(ae)pyrène (actif), le benzo(g)chrysène... Assez curieusement, ils ne trouvent pas de benzo(a)pyrène ni de dérivés méthylés.

Telle est la situation au démarrage (été 1972) de nos travaux ; au cours de ceux-ci (1975) paraît l'étude la plus intéressante ; elle porte sur plusieurs coupes de distillation avant et après raffinage. Après extraction au diméthylformamide et préséparation sur gel, Grimmer et Böhnke (16) mettent en évidence par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse une trentaine de polyaromatiques dont beaucoup sont méthylés : voir tableau 8 ci-après.

Ils dosent 8 de ces polyaromatiques, en particulier le benzo(a)pyrène dont la teneur varie de 1 à 7 ppm. Les mêmes produits sont évalués après raffinage, ce qui permet d'apprécier l'efficacité de l'extraction aromatique : diminution d'environ 100 fois la quantité de benzo(a)pyrène.

| Pic | Masse | Produit | Pic | Masse | Produit | Pic | Masse | Produit |
|-----|-------|-------------------------------|-----|-------|--------------------------------|-----|-------|---------------------|
| 1 | 202 | Fluoranthène | 12 | 242 | 3 méthylchrysène | 23 | 256 | Diméthylchrysène |
| 2 | - | Pyrène | 13 | - | 2 - | 24 | 258 | Soufré inconnu |
| 3 | 216 | Benzo(a)fluorène | 14 | - | 6 et 4 - | 25 | 252 | Benzo(e)pyrène |
| 4 | - | Benzo(b)fluorène | 15 | - | 1 - | 26 | - | Benzo(a)pyrène |
| 5 | 234 | Benzo(b)naphthothiophène | 16 | 262 | Diméthylbenzo-naphthothiophène | 27 | - | Pérylène |
| 6 | 228 | Benzo(a)anthracène | 17 | - | - | 28 | 266 | Méthyl 252 |
| 7 | - | Triphénylène | 18 | - | - | 29 | 272 | Méthyl 258 |
| 8 | - | Chrysène | 19 | 256 | Diméthylchrysène | 30 | 266 | Méthyl benzo pyrène |
| 9 | 248 | Méthyl Benzo-naphthothiophène | 20 | - | - | 31 | - | - |
| 10 | - | - | 21 | - | - | 32 | - | - |
| 11 | - | - | 22 | 252 | Benzo(b)fluoranthène | | | |

Tableau 8 : identification de polyaromatiques, dans une coupe de distillation, par couplage spectrométrie de masse - chromatographie en phase gazeuse.

II. LES COCANCEROGENES

Horton (17) a démontré que certains solvants, tel le n-dodécane ou le dodécylbenzène avaient un effet accélérateur et augmentaient l'activité cancérigène de certains polyaromatiques (figure 4).

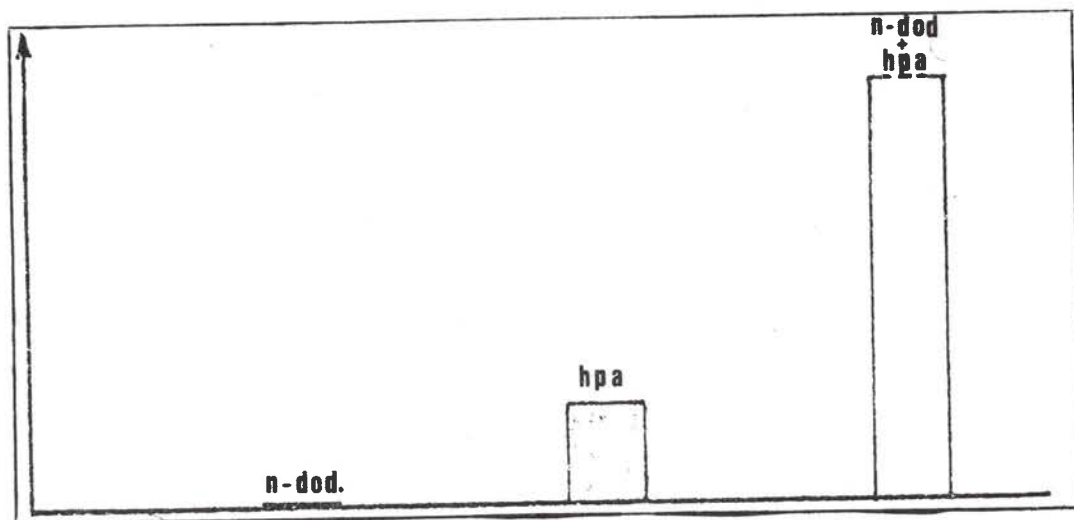


Figure 4 : effet cocancérogène du n-dodécane

Sice (18) confirme et attribue même à ces substances un effet de promotion : l'application d'un polyaromatique non cancérigène suivi du promoteur peut développer des tumeurs.

Plus récemment, Horton (19) étend ces travaux à des coupes de distillation pétrolières. Il observe que le soufre élémentaire, de même que certains composés soufrés non cancérigènes par eux-mêmes, accélère de façon significative le processus d'induction de tumeurs chez la souris. Il attribue ainsi l'activité de certaines fractions autant à la présence de cocancérigènes qu'à celle de cancérigènes eux-mêmes, et explique ainsi le "paradoxe" de l'effet tumorigène de coupes pétrolières exemptes de polyaromatiques très actifs, tels que le benzo(a)pyrène.

Il est regrettable que des nombreux essais pratiqués sur l'animal, très peu concernent les effets promoteurs et accélérateurs, car si là n'est pas l'explication du pouvoir cancérigène de certaines huiles, du moins offrent-ils un créneau intéressant à exploiter dans le but d'appréhender un peu mieux ce phénomène.

III. LES ADDITIFS

Il y a peu d'études concernant le pouvoir cancérigène des additifs :

- Baldwin (20) démontre en 1964 l'incidence sur la peau de la souris d'additifs d'huiles moteur ; mais il l'attribue finalement à la base dans laquelle sont dissous ces additifs.

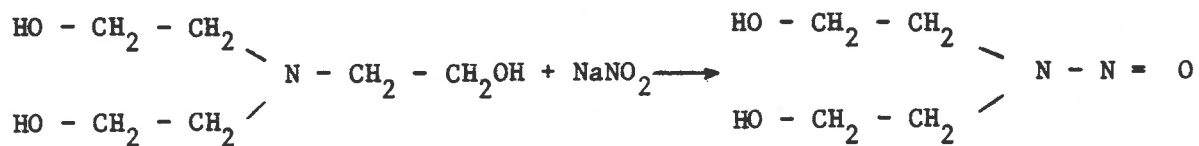
- Osanaï (11) teste, en plus des bases et des huiles formulées, 15 additifs parmi les plus usuels* : ils ne provoquent que des affections cutanées très faibles.

NOTE : LES NITROSOAMINES

Très récemment, de la diéthanol nitrosoamine, cancérigène très puissant chez la souris (tumeurs du foie) a été extraite d'un fluide de coupe

* Spermaceti soufré, huile de lard soufrée, dialkyldithiophosphate de zinc, paraffines chlorées, naphténate de plomb, sulfonates de pétrole, paraffines oxydées, benzotriazole, etc...

aqueux. Ce produit se forme très probablement in situ à partir de triéthanolamine et de nitrite de sodium.



Ces deux additifs courants sont susceptibles de coexister dans certaines huiles émulsionnables, aussi ne faut-il pas négliger l'éventualité de la formation de nitrosoamine.

M E T H O D E S A N A L Y T I Q U E S

Quelque soit la nature de l'échantillon de départ (bases raffinées ou non, huiles formulées, bitumes, extraits aromatiques...), l'analyse se fait en trois étapes : concentration, séparation, dosage.

I. CONCENTRATION

La teneur en polyaromatiques d'une huile étant faible (quelques ppm pour les plus riches), il faut d'abord les concentrer et éliminer le maximum d'éléments indésirables, tels les hydrocarbures paraffiniques, les additifs... On procède pour cela à une extraction liquide-liquide avec, d'une part un bon solvant des paraffiniques, tel que l'hexane, l'heptane, le cyclohexane, et de l'autre un solvant plus spécifique des polyaromatiques : diméthylsulfoxyde (DMSO), nitrométhane (NM), diméthylformamide (DMF).

Hoffmann et Wynder (21) utilisent le mélange NM/C₆H₁₂ : 1/1 pour concentrer les polyaromatiques contenus dans des condensats de gaz d'échappement. D'après les coefficients de partage (tableau 9), 3 extractions suffisent pour obtenir la quasi-totalité des polyaromatiques.

| Polyaromatique | Fluor. | Pyr. | BaA | Chrys. | BaP | BeP | BbF | BkF | Pér. | BghiP |
|----------------------------|--------|------|------|--------|------|------|------|------|------|-------|
| $K = \frac{NM}{C_6H_{12}}$ | 1,8 | 4,4 | 1,75 | 1,65 | 1,63 | 1,68 | 1,94 | 1,76 | 1,69 | 1,77 |

Tableau 9 : coefficients de partage du couple nitrométhane/cyclohexane.

Grimmer et Böhnke (16) qui travaillent sur des huiles se servent d'un mélange DMF-H₂O/C₆H₁₂ : 9 1/5 semblant bien plus efficace que le précédent, en particulier pour les grosses molécules (Tableau 10).

| Polyaromatique | Fluor. | Pyr. | BaA | Chrys. | BaP | BeP | Pér. | BghiP | Coron. |
|--|--------|------|-----|--------|------|------|------|-------|--------|
| $k = \frac{\text{DMF-H}_2\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ | 3,66 | 3,32 | 4,3 | 3,73 | 6,88 | 7,16 | 5,39 | 7,41 | 9,3 |

Tableau 10 : coefficient de partage du mélange DMF-H₂O/C₆H₁₂

D'autres laboratoires, dont ceux de compagnies pétrolières, utilisent le couple DMSO/C₆H₁₂ qui donne aussi des résultats valables.

II. SEPARATION

Elle se fait surtout au moyen de méthodes chromatographiques.

II.1. Sur papier

Cette méthode ne présente plus qu'un intérêt historique.

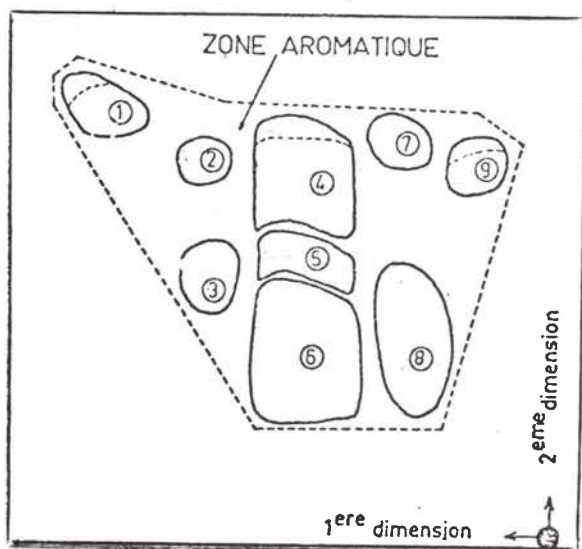
II.2. Sur colonne

Est surtout utilisée pour des préfractionnements, par exemple en nombre de cycles.

II.3. Sur couche mince

Une des plus courantes actuellement en raison surtout du faible prix de revient et de sa commodité. On peut identifier les polyaromatiques par visualisation sous lampe de Wood, pulvérisation de réactifs spécifiques, grattage et spectrométrie. Il est même possible de pratiquer un semi-quantitatif avec un lecteur de plaque.

Les supports sont le plus souvent composés de silice, d'alumine, de cellulose acétylée (22). Le développement est uni ou, comme le pratique Chatôt (23), bidimensionnel (voir figure 5).



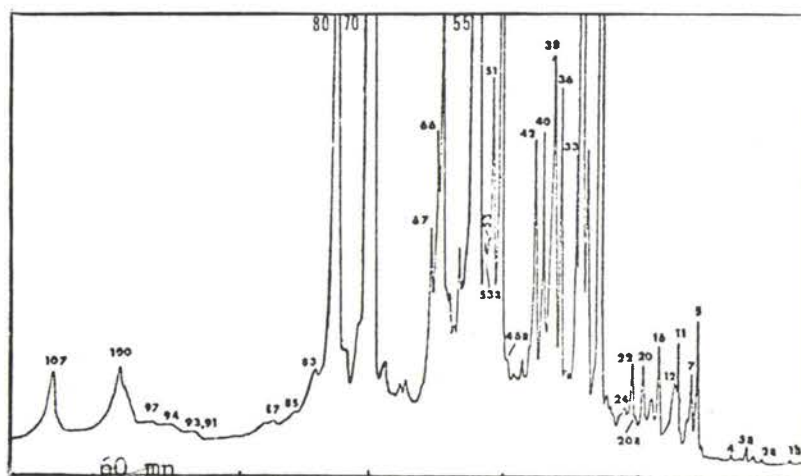
- 1 pyrène et fluoranthène
- 2 benzo(a)anthracène et triphénylène
- 3 chrysène
- 4 benzo(e)pyrène et benzo(k)fluoranthène
- 5 benzo(j)fluoranthène
- 6 benzo(b)fluoranthène et benzo(a)pyrène
- 7 benzo(ghi)pérylène
- 8 indénopyrène
- 9 coronène

Figure 5 : séparation de quelques polyaromatiques par chromatographie sur couche mince bidimensionnelle.

Le pouvoir séparateur reste cependant limité pour les mélanges complexes et demande souvent un fractionnement préalable.

II.4. Chromatographie gaz

Cette méthode est parfaitement au point actuellement : rapide, efficace, car il existe des colonnes très performantes, telles les capillaires. L'un des intérêts est de pouvoir faire directement le quantitatif par étalonnage interne. Un éventuel couplage avec un spectromètre de masse (24) permet l'identification des éléments séparés (figure 6).



- 55 benzo(a)anthracène
chrysène
triphénylène
- 73 benzo(b)fluoranthène
benzo(k)fluoranthène
- 80 benzo(a)pyrène
benzo(e)pyrène

Figure 6: Chromatogramme en phase gazeuse d'un extrait de poussières atmosphériques.

Il y a tout de même deux inconvénients :

- séparation difficile de certains isomères : triphénylène, benzo(a)anthracène, chrysène et les benzo(b), (j), (k)fluoranthène...
- la limitation en température : il est difficile de travailler au-delà des pentacycliques.

II.5. Chromatographie liquide sous pression

Elle est encore en pleine évolution, surtout au niveau des supports et de la détection. Elle n'est pas limitée par le nombre de cycles et devient donc compétitive avec la méthode précédente malgré son prix de revient actuel nettement supérieur.

A notre connaissance, aucun article ne traite de la séparation par chromatographie liquide de polyaromatiques extraits d'huiles minérales. Par contre, des mélanges moins complexes d'origines diverses ont été étudiés.

- Martin (25) travaille en absorption sur silice : il éprouve beaucoup de difficultés à régulariser l'activité de la phase stationnaire. D'autre part, la résolution est médiocre.

- Mme Lopez (26) sépare les polyaromatiques extraits de poussières atmosphériques (figure 7). Elle utilise la polarité de phase inversée. Elle détecte moins de 10 nanogrammes de benzo(a)pyrène. Cependant, ce dernier est mal séparé du benzo(k)fluoranthène, il en est de même pour le couple Fluoranthène-Pyrène.

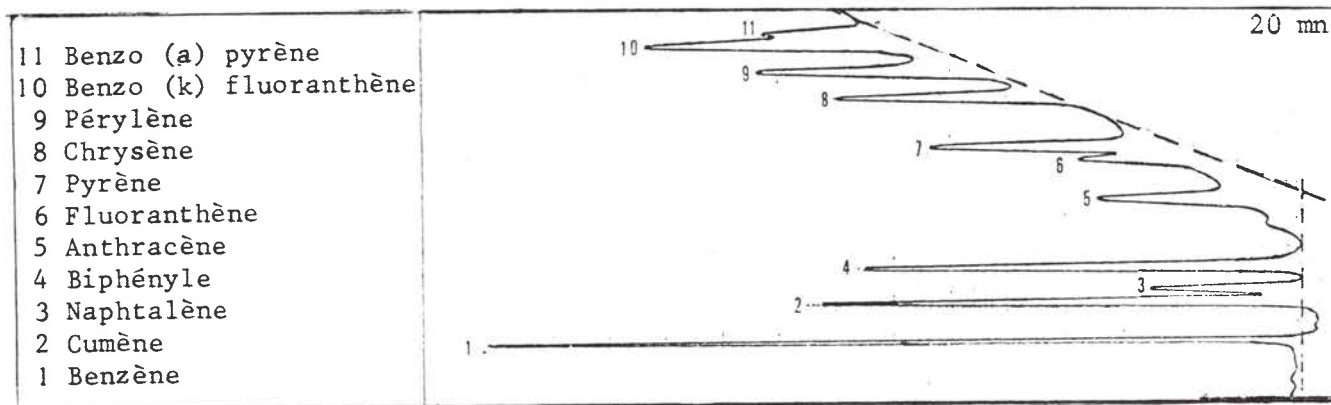


Figure 7 : chromatogramme d'un mélange synthétique de polyaromatiques Colonne DDS permaphase gradient d'éluion $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$: 50-50 à $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$: 95-5 à 2 % / mm. Débit 54 ml/h.

- Dong travaille aussi sur des poussières atmosphériques, il isole très bien le benzo(a)pyrène par polarité de phase inversée mais les autres pentacycliques sont mal résolus.

- Whitehouse compare l'efficacité de diverses phases stationnaires et la complémentarité des détecteurs UV et fluorescence.

- Boden (27) dose le benzo(a)pyrène présent dans des vapeurs de brai de houille (industrie de l'aluminium). Il utilise des colonnes avec support greffé et comme éluant un mélange acétonitrile-eau. Sa séparation moyenne permet cependant, grâce à une détection sélective à 383 nm, une analyse quantitative correcte.

- Boehme obtient avec une silice 5 μ des résultats très reproductibles en surveillant constamment l'activité de la phase stationnaire. Il élue le coronène en moins de 30 mn, mais ne sépare pas les couples benzo(a)anthracène-chrysène et benzo(a)pyrène-pérylène.

III. IDENTIFICATION - DOSAGE

III.1. Chromatographie

Le R_f et la couleur de fluorescence permettent, avec l'expérience, d'identifier les polyaromatiques ; mais la superposition des taches rend cette pratique difficile pour les mélanges complexes. Il en est de même en chromatographie gaz et liquide, où les temps de rétention ne sont jamais des moyens absolus d'identification.

III.2. Infra-rouge

Bien que les spectres d'absorption dans l'infra-rouge soient très caractéristiques (figure 8), c'est une méthode rarement utilisée car peu sensible, même avec la méthode dite du "micropastillage" (28).

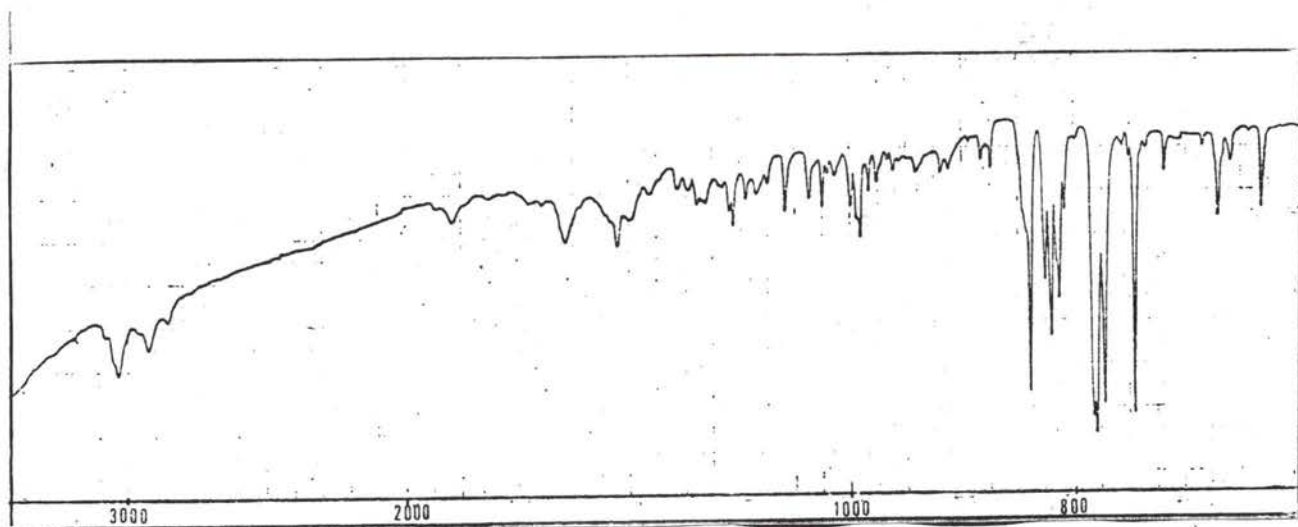


Figure 8 : spectre Infra-Rouge de Benzo(a)pyrène

III.3. Spectrométrie de masse (figure 9)

Cette technique présente un intérêt certain par sa sensibilité et la possibilité d'être couplée à un chromatographe en phase gazeuse. Cependant, elle ne différencie pas les isomères entre eux.

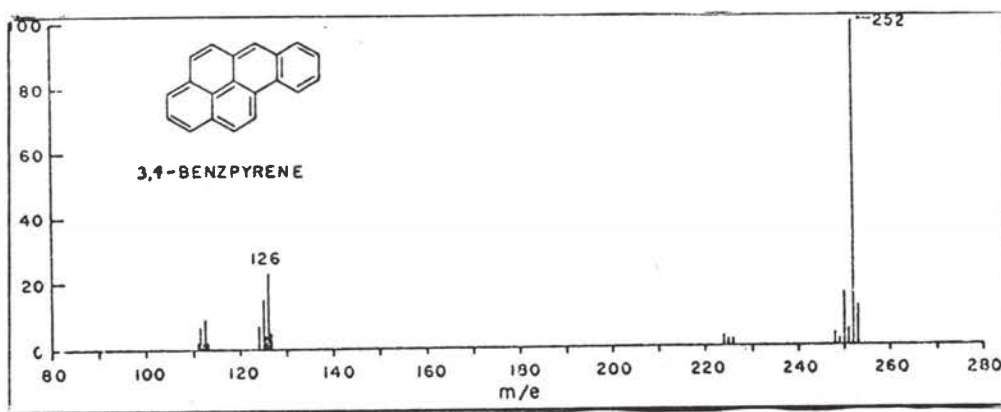


Figure 9 : Spectre de masse du Benzo(a)pyrène

III.4. Absorption UV et fluorimétrie

En fait, les méthodes les plus usitées sont la spectrométrie d'absorption UV-visible et la spectrofluorimétrie qui utilisent une propriété très intéressante des polyaromatiques : absorption de la lumière dans l'ultra-

violet et réémission en général dans le visible.

- absorption UV-visible : les spectres sont très caractéristiques (figure 10) et restent un moyen d'identification, voire de dosage, très sûr pour des produits purs, mais la sensibilité est moyenne, de même que la sélectivité, car le spectre devient vite confus avec des mélanges (recouvrement des bandes d'absorption.)

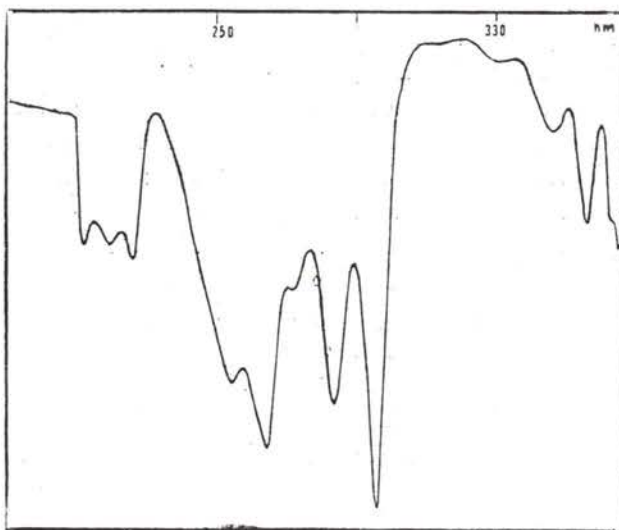


Figure 10 : spectre d'absorption UV du Benzo(a)pyrène en solution dans le méthanol.

- spectrofluorimétrie (figure 11) : sans doute la plus employée actuellement, surtout grâce à sa grande sensibilité*. Elle permet d'autre

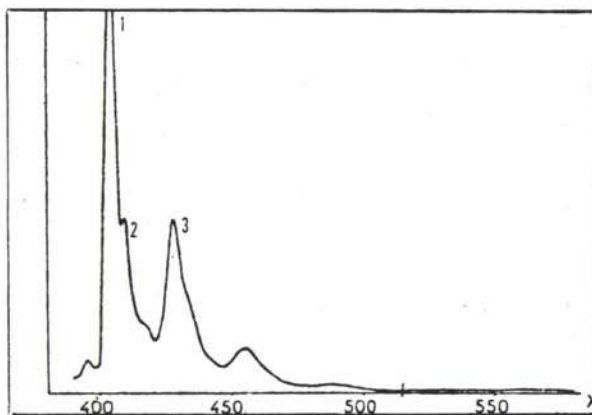


Figure 11 : spectre de fluorescence à température ambiante d'une solution cyclohexanique de Benzo(a)pyrène

* classement suivant la sensibilité :

IR < IR micropastillage = UV < SM = Fluo < Fluo à - 190°C

part d'identifier les constituants de mélanges : l'excitation sélective à la longueur d'onde optimale des divers constituants fait apparaître chaque spectre de fluorescence sans que les autres interfèrent qualitativement.

Les performances peuvent être améliorées considérablement en travaillant à la température de l'azote liquide (29) : augmentation de la sensibilité et de la résolution (figure 12).

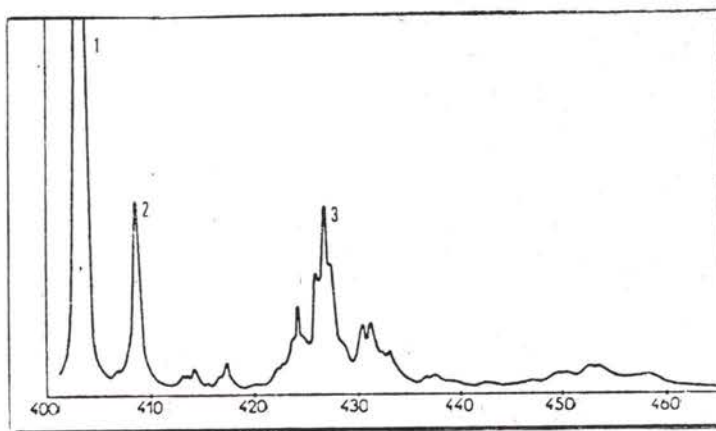


Figure 12 : Spectre de fluorescence à -190°C d'une solution de Benzo(a)pyrène dans l'octane.

Cette technique présente aussi quelques inconvénients :

- pour des dosages très précis, il est nécessaire d'éliminer le maximum d'impuretés causes d'inhibition de fluorescence ;
- aucune loi générale ne permet d'élucider la structure d'un produit inconnu d'après son spectre : la méthode d'identification à l'aide de références est indispensable.

I N T R O D U C T I O N

A l'origine, notre seule ambition était de compléter l'enquête épidémiologique de C. et J. Thony, avec la mise en évidence de produits cancérogènes dans les huiles utilisées par des décolleteurs de la région de Cluses.

C'est dans cette optique qu'a été mise au point la méthode décrite plus loin.

Cependant, ce travail eût été incomplet si nous n'avions tenté d'appréhender deux aspects importants de l'étude chimique de ces huiles ;

- l'origine de la présence des polyaromatiques : de quelle façon leur existence est-elle liée au brut de départ et au processus d'élaboration en raffinerie ?

- l'évolution au cours de l'utilisation : les contraintes (thermiques en particulier) subies lors du travail sont-elles susceptibles de modifier la structure chimique, et en particulier d'augmenter la teneur en polyaromatiques de l'huile de départ ?

La réponse à ces deux questions devrait permettre d'envisager (en théorie du moins) l'élaboration de produits exempts de polyaromatiques cancérogènes et le demeurant quelqu'en soit l'usage.

| |
|---|
| M E T H O D E S A N A L Y T I Q U E S |
|---|

I. PREMIERS ESSAIS

Ils ont porté sur des huiles anthracéniques très riches en polyaromatiques : une concentration préalable n'était pas nécessaire. Cependant, des lavages acide et basique ont été pratiqués pour éliminer les amines et phénols. La séparation s'est faite sur colonne d'alumine suivie d'une chromatographie couche mince sur cellulose acétylée. Le dosage du Benzo(a) pyrène était semi-quantitatif : lecture directe sur plaque de l'émission de fluorescence.

Il a fallu modifier ce protocole pour l'étude des huiles minérales : concentration de la partie polyaromatique par extraction liquide-liquide, abandon des lavages acide et basique inutiles, mais surtout gênants (problèmes d'émulsion), utilisation d'un spectrofluorimètre pour le quantitatif...

La mise au point s'est constamment poursuivie au niveau des trois étapes de l'analyse :

- concentration (extraction liquide-liquide, chromatographie sur colonne)
- séparation (chromatographie sur couche mince)
- dosage par spectrofluorimétrie

et a abouti à la méthode ci-après.

II. MISE EN EVIDENCE DES POLYAROMATIQUES D'UNE HUILE - DOSAGE DU BENZO(a)PYRENE

II.1. Concentration

II.1.1. Extraction liquide-liquide : le choix du solvant d'extraction s'est porté tout d'abord sur le nitrométhane, non pas tant pour son coefficient de partage élevé (les rendements d'extraction des trois solvants couramment utilisés sont corrects) que pour sa commodité d'emploi (point d'ébullition le plus bas). Cependant, dans certains cas, en particulier pour

des produits lourds du type des bitumes, le mélange DMF/H₂O s'est révélé intéressant. C'est pourquoi les deux solvants ont été utilisés indifféremment et parfois même l'un après l'autre.

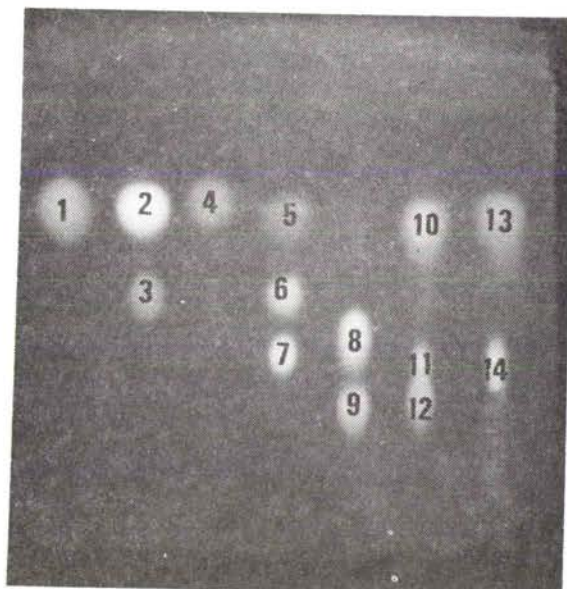
II.1.2. Passage sur colonne : il est souvent nécessaire, en particulier pour les huiles formulées (se fait alors avant extraction) pour les bitumes ou lorsque l'étape suivante s'avère difficile (concentration insuffisante des aromatiques) : l'extrait nitrométhanique est dissous dans l'hexane, déposé sur une colonne d'alumine activée, et élué successivement par de l'hexane, du benzène, du dichlorométhane et du méthanol qui entraînent respectivement :

- les hydrocarbures paraffiniques,
- les hydrocarbures polyaromatiques dont le Benzo(a)pyrène,
- les esters d'acides gras,
- les additifs à fonction chimique polaire.

II.2. Séparation

La technique utilisée est la chromatographie sur couche mince.

| | |
|----|------------------------|
| 1 | Pyrène |
| 2 | Fluoranthène |
| 3 | Benzo (a) pyrène |
| 4 | 3 méthyl pyrène |
| 5 | Benzo (e) pyrène |
| 6 | Pérylène |
| 7 | Benzo (b) fluoranthène |
| 8 | Benzo (k) fluoranthène |
| 9 | Benzo (a) pyrène |
| 10 | Benzo (ghi) pérylène |
| 11 | Indéno pyrène |
| 12 | Anthanthrène |
| 13 | Coronène |
| 14 | 34910 dibenzopyrène |



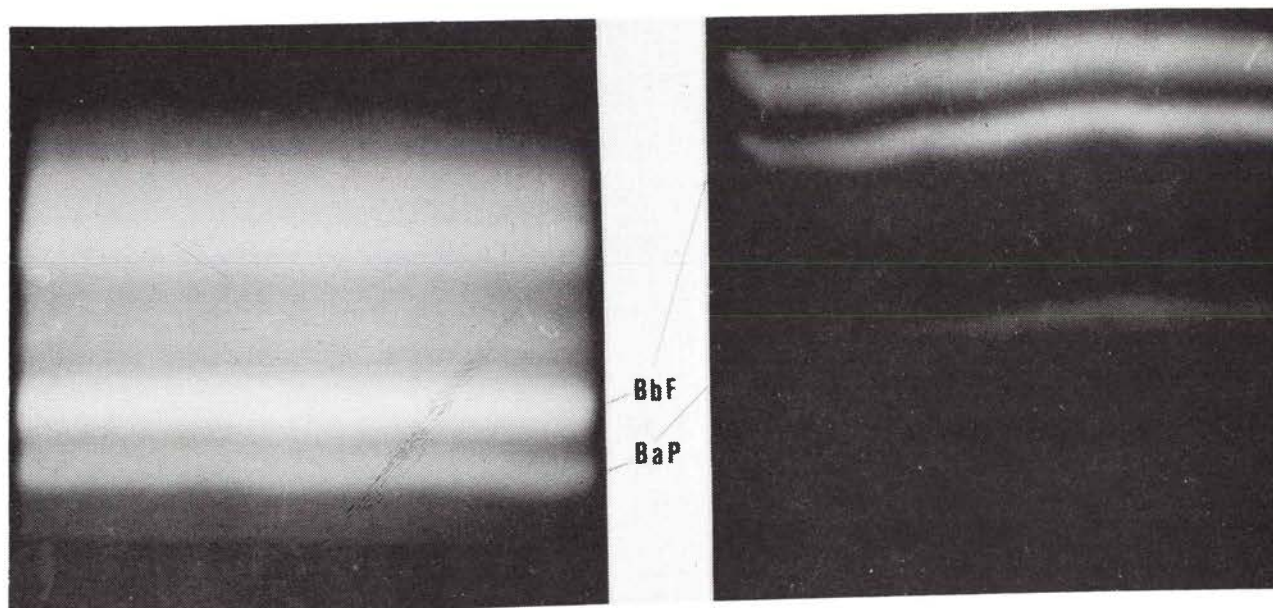
Photo* : séparation de quelques polyaromatiques par chromatographie sur cellulose acétylée à 30 % Eluant EtOH-CH₂Cl₂-H₂O/20-10-1.

* Photographie sur papier Kodachrome, utilisation filtre UV absolu MTO J 407 b - Eclairage lampe de Wood 365 mm.

De nombreux essais ont été effectués, tant en ce qui concerne le support (alumine, silice, cellulose acétylée à 10, 20, 30 et 40 %) que l'éluant. Un seul système a été jugé satisfaisant : la cellulose acétylée à 30 % associée au mélange éluant Ethanol-Dichlorométhane-Eau, 20-10-1 (22) dans des cuves à atmosphère saturée ou non. La photo précédente illustre la séparation obtenue pour quelques polyaromatiques à 4,5 et 6 cycles.

La résolution est donc correcte pour des mélanges simples. Il en est autrement pour les extraits aromatiques de dérivés pétroliers : les plages fluorescentes se chevauchent et rendent délicat leur isolement en vue des analyses ultérieures.

C'est pourquoi nous pratiquons la méthode d'élution continue, dite aussi à front perdu : la cuve utilisée comporte des fentes aménagées dans le couvercle, permettant à la plaque de sortir à l'air ambiant. L'éluant s'évapore au niveau de ces fentes, les polyaromatiques de R_F élevé s'accumulent au front, cependant que ceux de R_F faibles se séparent de façon optimale. Ce procédé évite de faire plusieurs éluions successives. Il résout d'autant mieux le problème que le benzo(a)pyrène possède un des R_F les plus faibles.



Séparation d'un mélange de polyaromatiques
sur cellulose acétylée (dépôt linéaire)

en cuve fermée : durée
d'élution \approx 1 heure

en cuve à élution
continue : 8 heures

Après une telle séparation, le benzo(a)pyrène repris par grattage et remis en solution est le plus pur possible et peut être dosé sans difficulté par spectrofluorimétrie.

II.3. Dosage

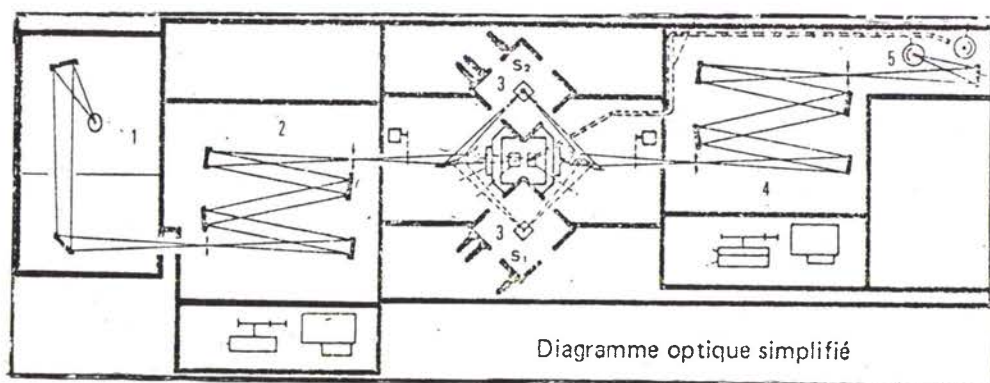
C'est sa grande sensibilité qui est à l'origine du choix de la spectrofluorimétrie. En effet, les concentrations en benzo(a)pyrène dans les produits pétroliers peuvent être très faibles (< 1 ppb) et dans de tels cas, les performances de la spectro UV seraient insuffisantes.

L'appareil utilisé (spectrofluorimètre Différentiel Absolu FICA 55) présente plusieurs caractéristiques intéressantes (voir figure 13) :

- les spectres peuvent être obtenus en absolu (correction en nombre de quanta)

- des cellules spéciales permettent de travailler à très basse température

- le système à double faisceau simplifie la partie quantitative de l'analyse et élimine les artéfacts dus aux particularités des courbes d'émission de la lampe et de réponse du photomultiplicateur, qui apparaissent sur les appareils monofaisceaux.



1 lampe xénon

2 monochromateur excitation

3 blocs échantillons

4 monochromateur émission

5 photomultiplicateur

Figure 13 : diagramme optique simplifié du spectrofluorimètre FICA 55

Le dosage se fait ainsi par comparaison avec une solution étalon, même dans le domaine non linéaire de la courbe intensité de fluorescence en fonction de la concentration, ce qui n'est pas le cas des appareils monofaisceaux conventionnels dont l'utilisation pour l'analyse qualitative reste assez lourde : étalonnages, rajouts...

Soit une solution de benzo(a)pyrène placée en S_1 (S_1 ouvert, S_2 fermé) : le spectre de fluorescence I est obtenu par excitation de la solution à 365 nanomètres. Si une solution de même concentration est placée en S_2 (S_1 fermé, S_2 ouvert), c'est le spectre II symétrique de I qui doit apparaître. Les deux signaux s'annulent lorsque S_1 et S_2 sont ouverts simultanément et le spectre résultant III est réduit à une droite (voir figure 14).

Il suffira donc pour doser une solution de benzo(a)pyrène de

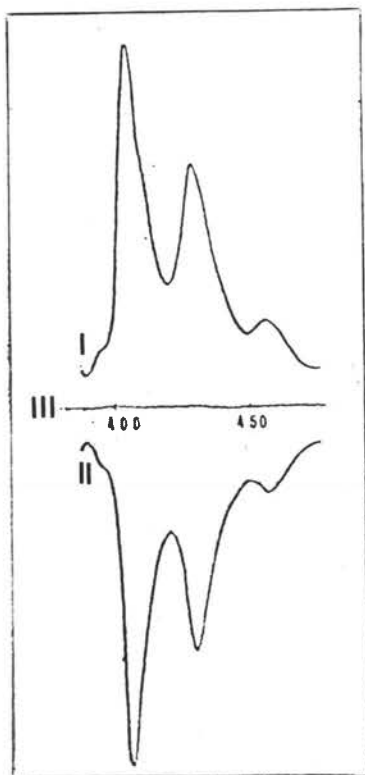


Figure 14 : dosage d'une solution de benzo(a)pyrène par différentiel

concentration inconnue de trouver l'étalon tel que la résultante des deux signaux soit le plus proche possible d'une droite.

II.4. Mode opératoire

Mettre dans une ampoule à décanter une masse m d'huile : entre 2 et 30 g suivant la concentration supposée en benzo(a)pyrène (2 pour un extrait aromatique, 30 pour une base raffinée sévère). Compléter à 50 ml avec du cyclohexane. Ajouter 50 ml de nitrométhane puis agiter 10 mn sur un agitateur mécanique. Laisser reposer (centrifuger si besoin), récupérer la partie nitrométhanique. Répéter l'opération 2 fois, réunir les 3 fractions, sécher à l'évaporateur rotatif à 40°C.

Reprendre par 2 ml d'hexane et déposer sur colonne de 50 g d'alumine neutre d'activité I-11. Eluer par 150 ml d'hexane, puis 250 ml de benzène, 100 de dichlorométhane (vérifier l'absence de benzo(a)pyrène dans cette dernière fraction en déposant sur plaque après évaporation du dichlorométhane).

Evaporer la solution benzénique puis déposer en trait continu sur plaque préparative (1 mm d'épaisseur) de cellulose acétylée à 30 % (Macherey-Nagel MN 300 AC. Déposer un spot étalon de B(a)P en bout de trait. Développer (7-8 heures) la plaque en cuve à élution continue par le mélange éthanol-dichlorométhane-eau, 20-10-1. Après élution, gratter la plage fluorescente, visualisée sous lampe de Wood, correspondant au benzo(a)pyrène, reprendre avec 30 ml de benzène, puis filtrer avant de doser en fluorescence.

Concentrer ou diluer cette solution benzénique à v ml, afin que la molarité soit légèrement inférieure à $10^{-6}M$ (éventuellement $10^{-7}M$) (on opère par tâtonnement en comparant avec une solution étalon, à l'aide du fluorimètre). Mettre cette solution en S_2 . Prendre 2 ml de solution étalon $10^{-6}M$ ($10^{-7}M$), y ajouter x ml de benzène pur pour obtenir égalité des deux signaux : la solution inconnue sera de molarité $\frac{2}{2+x} 10^{-6}M$ et la teneur en benzo(a)pyrène de l'huile sera :

$$C = v \cdot \frac{2}{2+x} 10^{-6} \cdot \frac{252}{m} \text{ g / kg} *$$

* Incertitude relative sur le résultat: 30%.

II.5. Remarques

- Pour l'extraction avec le mélange DMF/H₂O, procéder comme avec le nitrométhane, mais le DMF étant de point d'ébullition trop élevé, réextraire les polyaromatiques par le cyclohexane après avoir ajouté 200 ml d'eau.

- Pour des bitumes ou des brais de pétrole, éliminer tout d'abord les asphaltènes très lourds en les précipitant par l'hexane.

- Avec des extraits aromatiques ou des fractions de distillation non désaromatisées, très riches en polyaromatiques, il est parfois possible de déposer directement l'huile sur plaque sans opération préliminaire.

- Le protocole reste donc assez souple ; il est adapté à l'échantillon étudié, en tenant compte d'une analyse préliminaire nécessaire dans le cas d'un échantillon inconnu.

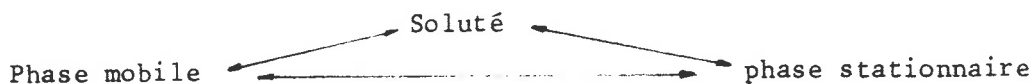
III. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE SOUS PRESSION

Le protocole précédent permet de doser d'autres polyaromatiques que le benzo(a)pyrène : benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, chrysène etc... mais cela allongerait considérablement le temps global d'analyse.

Il est théoriquement plus intéressant d'utiliser une méthode capable de séparer et quantifier simultanément : c'est le cas de la chromatographie liquide sous pression, dont nous avons décidé d'utiliser les possibilités au laboratoire.

III.1. Généralités

Le principe reste la séparation des constituants d'un mélange par leur partage entre les deux phases que sont la phase stationnaire liquide ou solide et la phase mobile liquide.



Suivant les phénomènes mis en jeu, on distingue :

- l'adsorption : la phase stationnaire est un solide qui adsorbe sélectivement les constituants du mélange et permet leur séparation.
- le partage (liquide-liquide) : la séparation est basée sur la différence de solubilité des constituants entre la phase mobile et la phase stationnaire imprégnée ou greffée.
- l'exclusion (perméation de gel) : la phase stationnaire, poreuse, retient les molécules suivant leur taille.
- échanges d'ions : la phase stationnaire solide porte des groupements fonctionnels capables d'échanger des ions avec ceux du soluté.

II.2. Optimisation d'une séparation

Il s'agit de trouver un compromis entre trois paramètres inter-dépendants :

- le facteur de sélectivité : il dépend de la nature, de la composition de la phase mobile, de la phase stationnaire et de la température.
- le facteur de capacité : il dépend du débit, du pouvoir éluant de la phase mobile, de la longueur de la colonne. Lorsqu'il est très grand, les pics sont aplatis : pour les mélanges complexes de large fourchette de polarité, il faudra passer par un gradient d'élution pour optimiser ce facteur.
- l'efficacité : elle est liée aux caractéristiques de la colonne : elle augmente avec la longueur et la finesse du support. Ce sont surtout les difficultés de remplissage (homogénéité de la phase stationnaire) qui limitent ces caractéristiques ; en pratique, les colonnes sont de 20 à 100 cm de longueur, 2 à 8 mm de diamètre intérieur, le support est composé de particules de 5 à 50 μ de diamètre.
- D'autres paramètres influent sur une séparation : quantité de produit injecté, hauteur d'injection dans la colonne, etc...

III.3. Appareillage

Un chromatographe en phase liquide (voir photo) comporte généralement :

- un (ou 2) réservoir(s) **R** pour la phase mobile ;
- une (ou 2) pompe(s) **p** pour propulser cette phase sur la colonne ;
- une colonne avec son système d'injection **C**
- un (ou plusieurs) détecteur(s) **d** ;
- un intégrateur **i**
- un enregistreur **e**.

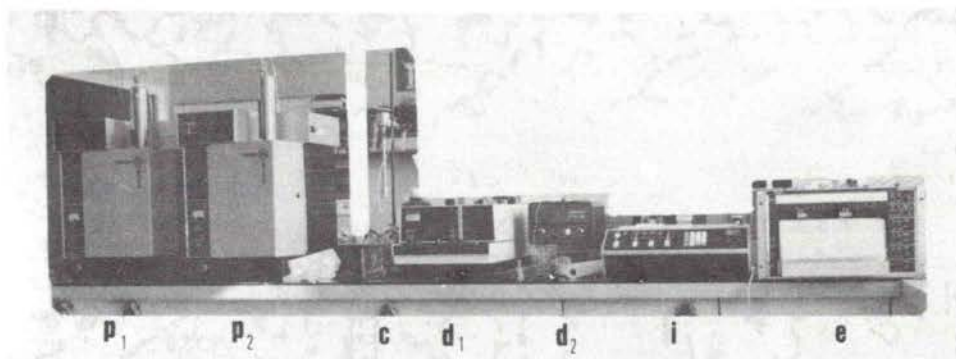


Photo : chromatographe en phase liquide et accessoires

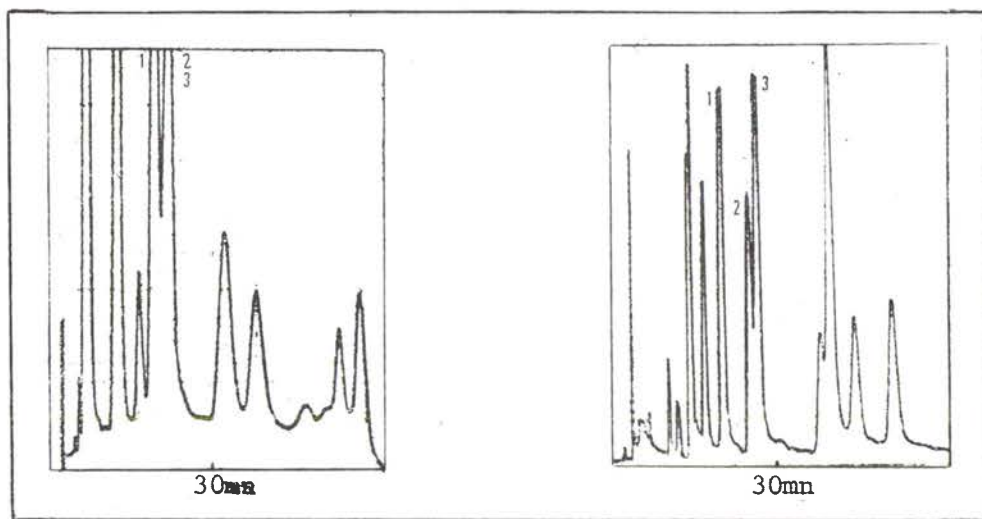
III.4. Choix des divers paramètres

III.4.1. Le système : bien que quelques essais effectués par exclusion ou échange d'ions semblent prometteurs, nous avons vu que les systèmes généralement adoptés sont l'adsorption et le partage. Notre choix s'est porté sur ce dernier plus pour la facilité d'utilisation que pour les résultats : en effet, la phase stationnaire (silice ou alumine) et les solvants utilisés en adsorption doivent avoir une activité (teneur en eau) sévèrement contrôlée si l'on veut des résultats reproductibles, d'autre part, cette méthode impose des mises en équilibre de colonne très longues.

Ces inconvénients n'existent pas en chromatographie de partage avec la phase stationnaire greffée choisie : fixation chimique d'un polymère siliconé avec groupements hydrocarbonés (octadécyl.) sur support poreux en silice.

Excepté quelques éluants basiques ou acides, la majorité des solvants peuvent être utilisés sans problème particulier; d'autre part, l'équilibrage peut se faire très rapidement; en outre cette phase permet le passage de solvants très polaires et convient parfaitement à la technique dite "polarité de phase inversée" : phase stationnaire non polaire et éluant polaire (mélange eau-méthanol par exemple).

III.4.2. La colonne utilisée est une micropack CH Varian de 25 cm de longueur, 8 mm de diamètre intérieur et de diamètre particulaire de 10 μ ; c'est en fait une semi-préparative qui à l'époque de l'achat était la plus efficace disponible parmi les colonnes remplies : le nombre de plateaux théoriques au mètre est 2,3 fois plus élevé que pour une colonne de même longueur, même support mais de diamètre intérieur 2 mm ; la différence de résolution en résultant est illustrée par le chromatogramme suivant : (figures 15a et b) séparation des triphénylène -1-, benzo(a)anthracène -2-, chrysène -3-.



a) colonne micropack CH 10
 \varnothing i 2 mm, l 25 cm
 débit 40 ml/h

b) colonne micropack CH 10
 \varnothing i 8 mm, l 25 cm
 débit 110 ml/h

Le seul inconvénient de cette colonne est la quantité de solvant utilisé : le débit est en effet près de 3 fois plus élevé qu'avec une colonne de 2 mm de diamètre intérieur.

III.4.3. La détection : les systèmes classiques sont la réfractométrie et l'absorption UV. La première n'est pas intéressante pour les polyaromatiques car peu sensible et pratiquement inutilisable avec un gradient d'élution. Le plus utilisé reste le détecteur UV tout à fait adapté à ce problème. Il est très sensible, ne dépend pas des variations de débit ou de température. Il peut être mono longueur d'onde (254 ou 280 nm) ; peu onéreux, fiable, il n'est cependant pas assez spécifique des composés lourds car lorsque l'aromaticité augmente, le maximum d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Le détecteur multilongueur d'onde règle ce problème tout en permettant la détection sélective.

Il est possible d'utiliser un deuxième détecteur en série, ce qui a été fait au laboratoire avec l'installation d'un fluorimètre à filtre tout à fait complémentaire de l'UV 254 ; en effet, s'il détecte de façon passable ou médiocre les produits qui fluorescent dans l'ultra-violet (émission filtrée sous 400 nm), l'UV 254 les détecte très bien (voir chromatogrammes ci-après - figure 16 a et b) ce qui est le cas du phénanth -7-, et du chrysène -21-... Le fluorimètre prend ensuite le relais pour pallier les insuffisances de l'UV 254 : pérylène -25-, anthanthrène -35-. Il est à remarquer que la plus grande sélectivité du fluorimètre permet "d'alléger" les chromatogrammes très complexes et facilite le repérage de certains motifs : pérylène -25-, benzo(b)fluoranthène -26-, benzo(k)fluoranthène -27-, benzo(a)pyrène -28-.

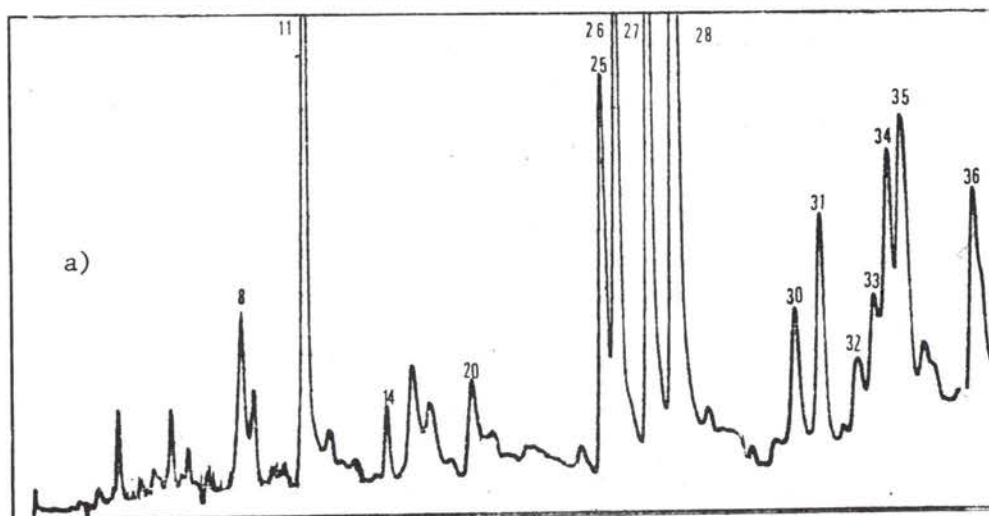


Figure 16 : détection d'un mélange de polyaromatiques
a) par fluorimétrie

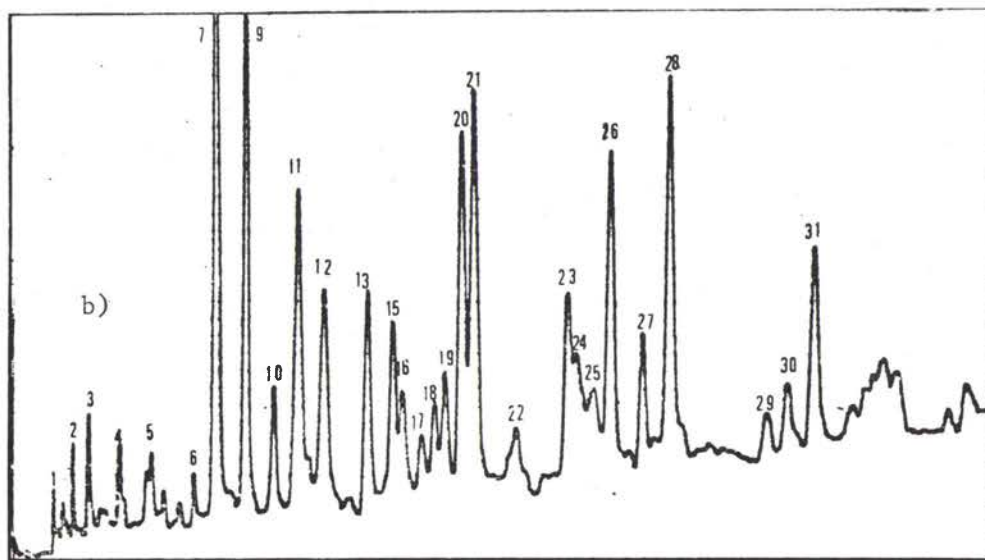


Figure 16 : détection d'un mélange de polyaromatiques
b) par UV 254

III.5. Séparation

Les essais ont été pratiqués sur un mélange étalon composé de 22 produits (voir liste ci-dessous) allant du naphthalène (2 cycles) au coronène (7 cycles) en insistant plus particulièrement sur l'optimisation de la résolution des pentacycliques.

Les molarités de la solution vont de 10^{-3} à $5 \cdot 10^{-3}$ M de façon à harmoniser la réponse du détecteur UV 254.

| | | |
|--------------------|-------------------------|--------------------------|
| 1 Naphthalène | 9 Benzo(a)anthracène | 16 Dibenzo(ah)anthracène |
| 2 Phénanthrène | 10 Chrysène | 17 Benzo(ghi)pérylène |
| 3 Anthracène | 11 Benzo(e)pyrène | 18 Indénopyrène |
| 4 Benzo(c)acridine | 12 Pérylène | 19 1-2-4-5 Dibenzopyrène |
| 5 Fluoranthène | 13 Benzo(b)fluoranthène | 20 Anthanthrène |
| 6 Pyrène | 14 Benzo(k)fluoranthène | 21 3-4-8-9 Dibenzopyrène |
| 7 Triphénylène | 15 Benzo(a)pyrène | 22 Coronène |
| 8 Méthyl-1-pyrène | | |

L'essai retenu* est illustré ci-après (figures 17 a et b). La résolution est presque parfaite mais l'efficacité de cette séparation se fait au détriment du temps d'élution :

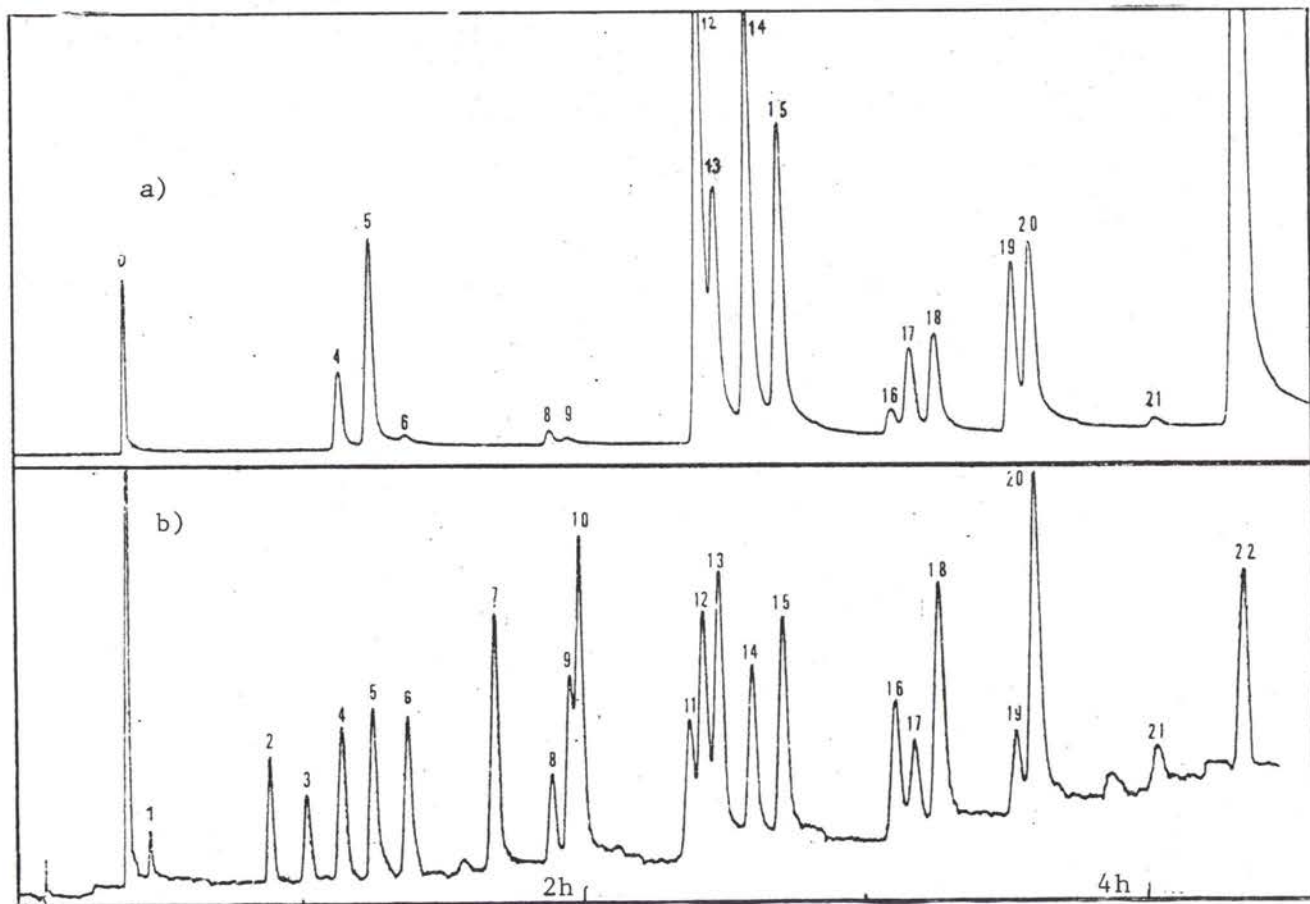


Figure 17 : Séparation d'un mélange synthétique de polyaromatiques. Débit 110 ml/h gradient d'élution MeOH-H₂O/70-30 à MeOH-H₂O/100-0 à 0,11 % mm

a) fluorimètre

b) UV 254

III.6. Application aux huiles

Excepté quelques cas particuliers simples, la plupart des mélanges de polyaromatiques extraits de produits pétroliers sont bien plus complexes que le mélange étalon et nous verrons que l'efficacité de la séparation est encore

* voir en annexe l'évolution de l'optimisation des séparations

insuffisante pour les résoudre correctement et faire une analyse quantitative valable.

L'utilisation de la chromatographie liquide sous pression pour l'analyse des polyaromatiques d'une huile n'élimine pas les manipulations préliminaires déjà décrites pour les autres méthodes. En effet, non seulement l'opération de concentration reste nécessaire, mais il faut de plus éliminer soigneusement les hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques qui interfèrent au niveau de la détection et sont à l'origine d'un fond continu très gênant pour l'analyse du chromatogramme.

Il faut donc procéder à une extraction liquide-liquide, un passage sur colonne d'alumine et souvent même à une dépose sur plaque de cellulose acétylée avec élution en cuve fermée pour obtenir un extrait de polyaromatiques parfaitement exploitable.

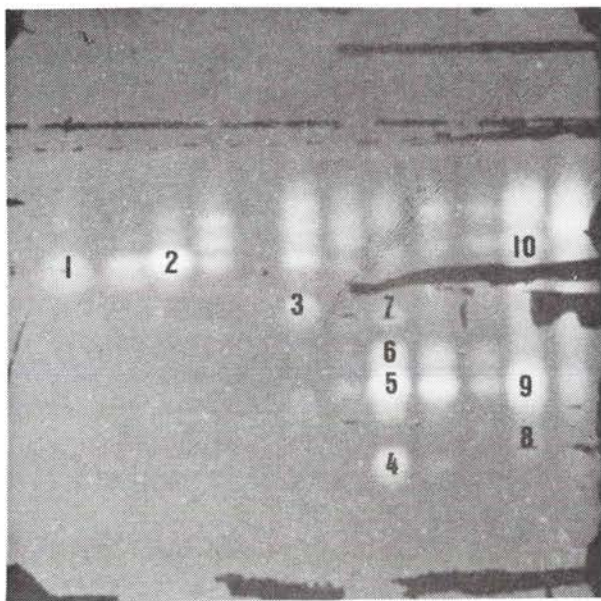
Tout ce travail préparatoire ajouté au temps d'élution diminue bien sûr l'intérêt de la méthode.

| |
|-------------------|
| R E S U L T A T S |
|-------------------|

I. MISE EN EVIDENCE DE POLYAROMATIQUES DANS LES HUILES

I.1. Etude qualitativeI.1.1. Chromatographie sur couche mince et fluorimétrie

I.1.1.1. Huile anthracénique : la première huile analysée au laboratoire était issue de la houille. Un fractionnement préalable sur colonne d'alumine suivi d'une séparation par chromatographie sur couche mince de cellulose acétylée permit d'identifier une dizaine de polyaromatiques déjà connus pour avoir été isolés d'un brai de houille : voir photo.



- 1 pyrène
- 2 fluoranthène
- 3 Benzo(a)anthracène
- 4 Benzo(a)pyrène
- 5 Benzo(b)fluoranthène
- 6 Benzo(k)fluoranthène
- 7 pérylène
- 8 anthanthrène
- 9 indéno pyrène
- 10 benzo(ghi)pérylène

Photo : séparation des polyaromatiques extraits (11 fractions colonne) d'une huile anthracénique

Cellulose acétylée 30%. Eluant: $\text{EtOH-CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}/20-10-1$

De plus, un hétérocycle azoté a été extrait par lavage acide : la

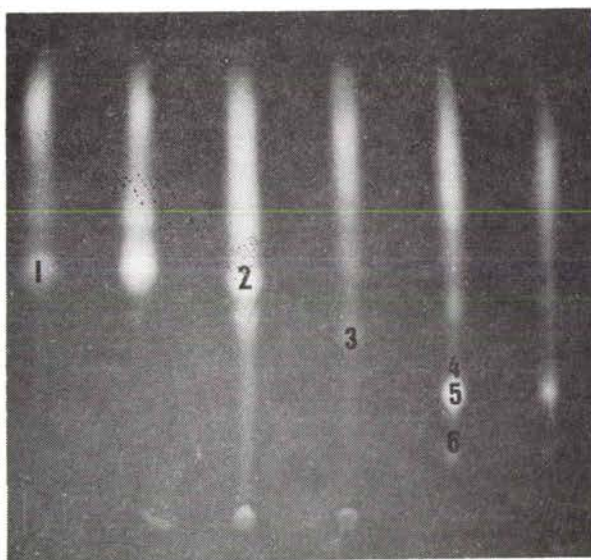
benzo(c)acridine.

Le même travail a été effectué sur une huile dite "de guerre" qui remplaçait les huiles minérales à l'époque où l'approvisionnement en pétrole était difficile : il s'agit d'une huile anthracénique raffinée suivant le procédé Gerland : élimination d'une grande partie des polyaromatiques de 5 noyaux et plus, en particulier la concentration en benzo(a)pyrène passe à environ 2 mg/kg, ce qui représente déjà un début d'épuration intéressant.

I.1.1.2. Huile d'origine pétrolière : il s'agissait d'une huile de coupe de formulation suivante :

- base paraffinique
- paraffines chlorées
- huile végétale
- sulfate de sodium

Après extraction liquide-liquide (nitrométhane/cyclohexane) et fractionnement sur colonne d'alumine en 6 parties déposées sur cellulose acétylée, fut obtenu le chromatogramme suivant (photo).



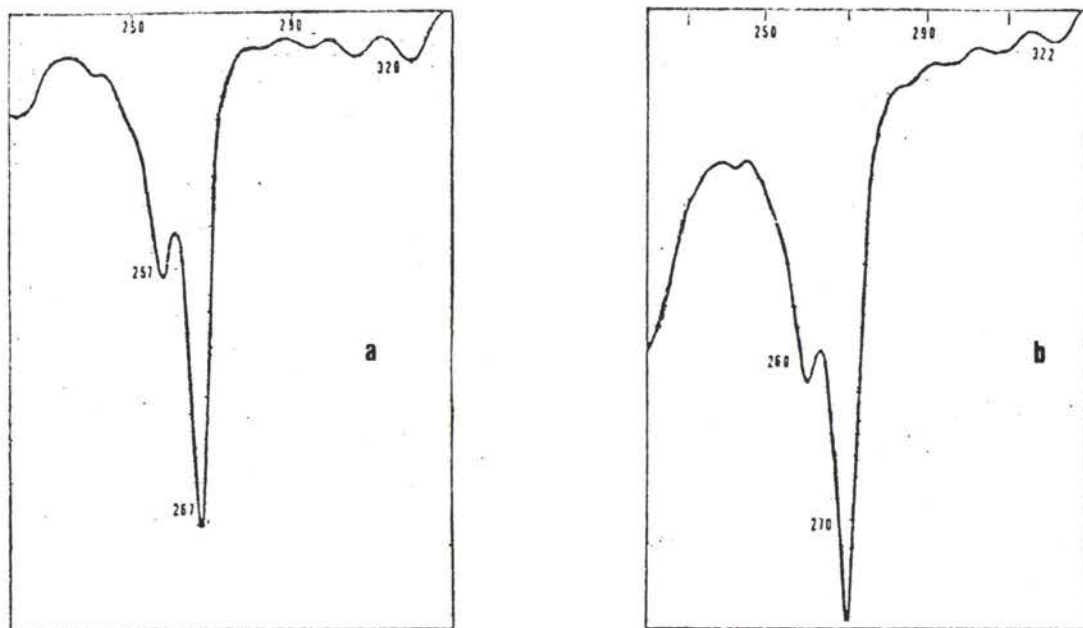
- 1 pyrène
- 2 fluoranthène
- 3 Benzo(a)anthracène
- 4 benzo(k)fluoranthène
- 5 benzo(b)fluoranthène
- 6 benzo(a)pyrène
(évalué à 20 µg/kg)

Photo : séparation de polyaromatiques extraits (6 fractions colonne) d'une huile minérale.

Cellulose acétylée 30 % EtOH-CH₂Cl₂-H₂O/20-10-1

Par la suite, après concentration par chromatographie préparative et utilisation de divers moyens spectrophotométriques (absorption UV, spectrofluorescence), d'autres molécules furent identifiées : triphénylène, méthylpyrène, benzo(ghi)pérylène, un alkylchrysène (voir figures 18 a et b ci-après).

Cette analyse prouve sans conteste l'existence de polyaromatiques cancérogènes dans une huile d'origine pétrolière.



Figures 18 : spectres d'absorption UV de chrysène (a) et du produit inconnu (b) en solution dans l'isooctane; le (b) a même allure avec un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde : alkylchrysène

D'autre part, on constate par rapport à l'huile anthracénique :

- la moindre concentration en polyaromatiques comme en témoigne la faible teneur en benzo(a)pyrène (20 µg/kg).
- la présence de nombreux dérivés alkylés, qui est l'une des différences fondamentales entre les huiles issues de la houille et du pétrole.

Ce deuxième point est confirmé par l'étude d'un extrait aromatique (par définition plus riche en polyaromatiques que l'huile raffinée : teneur en benzo(a)pyrène d'environ 8 mg/kg) ; on retrouve en effet non seulement des

alkylchrysènes, mais aussi des pentacycliques substitués du type méthylbenzopyrène.

Celui-ci a été isolé grâce à la pratique de l'élution continue. En effet, après développement en cuve fermée, la plage fluorescente au niveau du benzo(a)pyrène témoin a été récupérée à fin de dosage par spectrofluorimétrie. Le différentiel (figure 19) a mis en évidence l'existence d'un autre produit dont le spectre n'a pas permis l'identification.

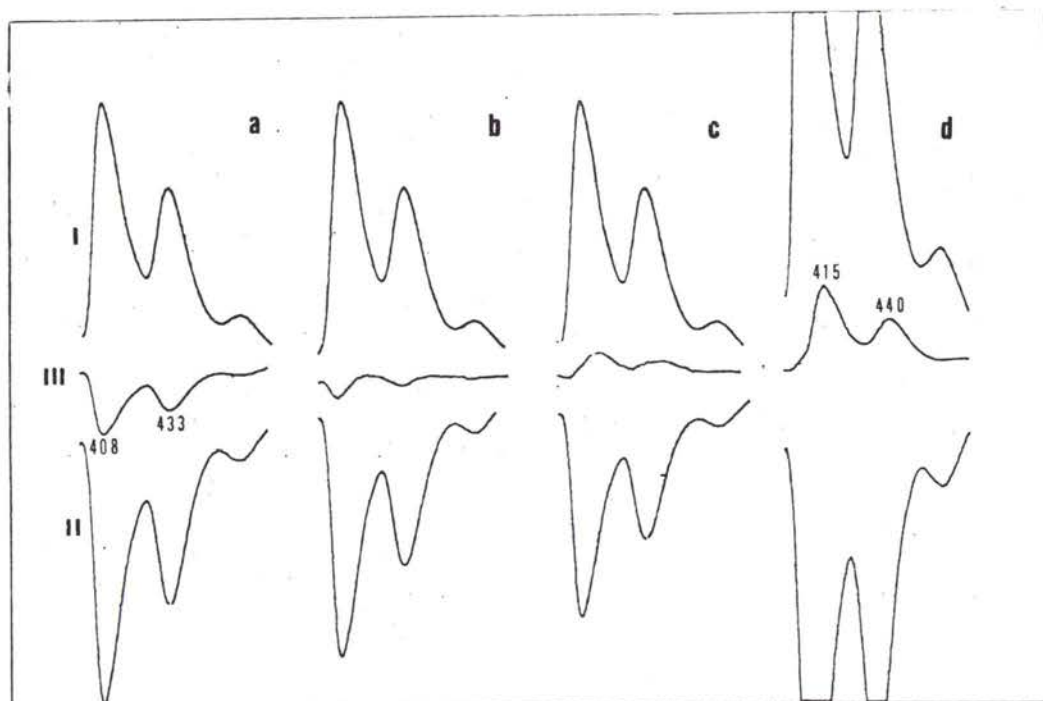


Figure 19 : mise en évidence d'un polyaromatique inconnu par la méthode du différentiel.

Dilution de l'étalon II (a et b) ; l'élimination des pics 408 et 433 nm spécifiques du benzo(a)pyrène fait apparaître (c) le produit inconnu. Une augmentation de sensibilité (d) permet d'en déterminer les pics d'émission. (415 et 440 nm)

Ce polyaromatique, après élution continue, était suffisamment séparé du benzo(a)pyrène pour être isolé (R_f légèrement inférieur). Les spectres d'absorption (figure 20) et de masse (figure 21) ont permis de l'identifier en partie.

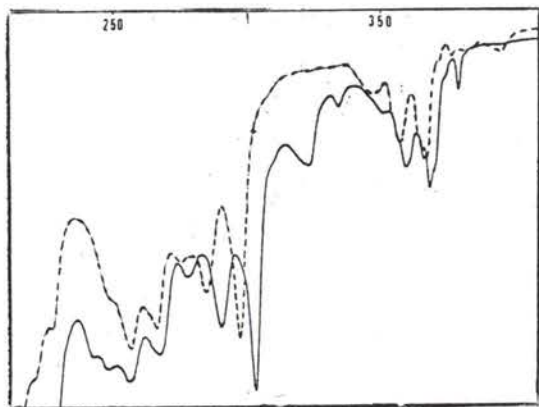


Figure 20 :

Spectres d'absorption UV
du BaP... et du produit
inconnu ~ (en solution dans
l'isooctane)

Les spectres ont même allure, avec un décalage de quelques nanomètres : on est en présence d'un alkyl benzo(a)pyrène.

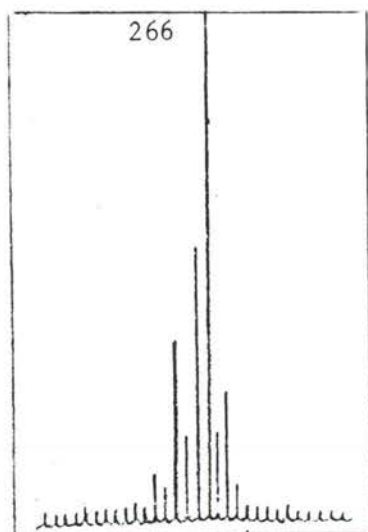
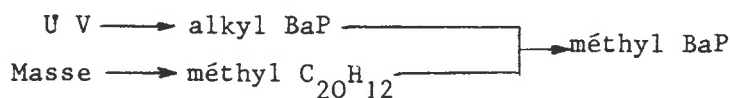


Figure 21 :

Pic moléculaire (266) du produit
inconnu (énergie d'ionisation
75 ev, Tension d'accélération
3 kv, courant électrique :
3mA, température source 180°C
introduction directe par canne
chauffante de 100°C à 160°C.)

L'intensité des pics secondaires ($M^{-1} > M^{-3} > M^{+2}$) est caractéristique du radical méthylé*. Il s'agit d'un méthyl $C_{20}H_{12}$.

Le produit inconnu est donc un méthyl BaP :



Seule la synthèse de tous les méthylbenzopyrènes permettrait

* pour un polyaromatique non substitué : $M^{-2} > M^{+1}$
voir en annexe, page 117, les caractéristiques du spectromètre utilisé

l'identification totale précisant la position du radical méthylé ; l'intérêt est évident lorsqu'on sait que si certains isomères sont peu actifs, d'autres le sont, tel le 5 méthyl BaP plus cancérigène sur l'animal que le BaP lui-même.

I.1.2. Chromatographie liquide sous pression : les essais ont été faits sur une coupe de distillation d'un brut paraffinique Moyen-Orient déparaffiné, de viscosité environ 100 SSU, de courbe de distillation 280° à 500° sous la pression atmosphérique. Cette fraction pourrait être utilisée directement ou après raffinage comme matière de base pour la formulation d'une huile d'usage.

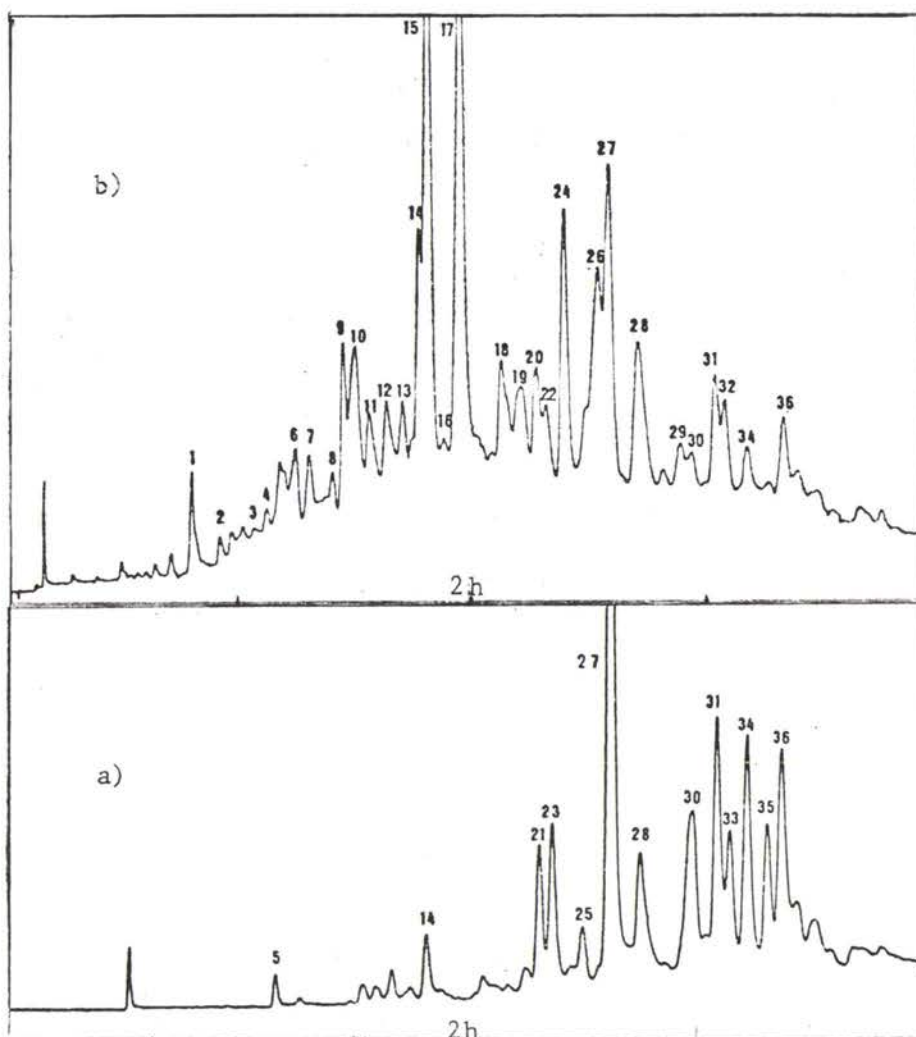


Figure 22 : chromatogramme du concentrat polyaromatique d'une coupe de distillation. (280°C - 500°C)

a) détection fluorimétrique

b) détection UV 254 nm.

| Pic | Masse | Produit | Pic | Masse | Produit |
|-----|-------|--------------------------|-----|-------|---------------------------|
| 1 | 178 | Phénanthrène | 21 | 252 | Pérylène |
| 2 | 178 | Anthracène | 22 | 236 | ? |
| 3 | 229 | Benzo(c)acridine | | 240 | $C_{14}H_8S_2$ |
| 4 | ? | ? | | 248 | Méthyl $C_{16}H_{10}S$ |
| 5 | 202 | Fluoranthène | 23 | 252 | Benzo(b)fluoranthène |
| 6 | 202 | Pyrène | 24 | 238 | ? |
| 7 | 240 | $C_{14}H_8S_2$ | | 240 | Tétraméthyl $C_{12}H_8S$ |
| 8 | 192 | Méthylanthracène | | 242 | Méthyl chrysène |
| 9 | 234 | $C_{16}H_{10}S$ | 25 | 252 | Benzo(k)fluoranthène |
| 10 | 216 | ? | 26 | 242 | Méthylchrysène |
| | 228 | Triphénylène | 27 | 252 | Benzo(a)pyrène |
| 11 | 234 | $C_{16}H_{10}S$ | 28 | 248 | Méthyl $C_{16}H_{10}S$ |
| | 240 | $C_{14}H_8S_2$ | | 266 | Méthyl benzo(a)pyrène |
| 12 | 216 | Méthylpyrène | | 284 | $C_{20}H_{12}S$ |
| | 222 | ? | 29 | 262 | Diméthyl $C_{16}H_{10}S$ |
| 13 | 216 | 2 méthylpyrène | | 298 | Méthyl $C_{20}H_{12}S$ |
| | 222 | ? | 30 | 266 | Méthyl benzo(a)pyrène |
| | 254 | Méthyl $C_{14}H_8S_2$ | | 266 | Méthyl benzo(a)pyrène |
| 14 | 228 | Benzo(a)anthracène | 31 | 266 | Méthyl benzo(a)pyrène |
| 15 | 228 | Chrysène | 32 | 262 | Diméthyl $C_{16}H_{10}S$ |
| 16 | 220 | Triméthyl $C_{14}H_{10}$ | | 268 | ? |
| 17 | 218 | ? | 33 | 256 | Diméthylchrysène |
| | 226 | Triméthyl $C_{12}H_8S$ | | 262 | Diméthyl $C_{16}H_{10}S$ |
| | 234 | $C_{16}H_{10}S$ | 34 | 256 | Diméthylchrysène |
| 18 | 230 | Diméthylpyrène | 35 | 262 | Diméthyl $C_{16}H_{10}S$ |
| | 254 | $C_{15}H_{10}S_2$ | | 266 | Méthyl benzo(a)pyrène |
| 19 | 220 | Triméthyl $C_{14}H_{10}$ | 36 | 266 | Méthyl benzo(a)pyrène |
| | 226 | Triméthyl $C_{12}H_8S$ | | 276 | Triméthyl $C_{16}H_{10}S$ |
| 20 | 242 | Méthylchrysène | | 298 | Méthyl $C_{20}H_{12}S$ |
| | 248 | Méthyl $C_{16}H_{10}S$ | | | |

Tableau 11: Identification des polyaromatiques extraits d'une coupe de distillation (280-500°C).

Après extraction liquide-liquide, passage sur colonne d'alumine, la fraction contenant les hydrocarbures polyaromatiques a été déposée sur colonne greffée et éluée dans les conditions optimales, soit méthanol 70 à 100% à 0,11% par mn avec un débit de 110 ml/h.

Le chromatogramme précédent (figure 22) illustre bien la complexité du mélange et excepté quelques polyaromatiques dont les temps de rétention correspondaient à ceux du mélange étalon, la plupart des pics étaient à identifier. Tous ont été piégés plusieurs fois de façon à avoir la quantité suffisante pour procéder aux analyses suivantes: spectrométrie dans l'ultra-violet, spectrofluorimétrie, chromatographie sur couche mince et spectrométrie de masse. Ce long travail nous a permis d'établir le tableau 11 qui est encore incomplet à cause du manque d'échantillons de référence, en particulier pour les produits alkylés et soufrés.

On remarque: — La présence de nombreux polyaromatiques soufrés et leurs dérivés méthylés; leur existence s'explique par l'origine du brut qui est très soufré comme la plupart de ceux en provenance du Moyen-Orient.

Bien que non identifiés formellement, leur structure est sans doute du type benzothiophénique: ainsi les produits de masse 234 représentent probablement la série des benzonaphtothiophènes.

Ces soufrés n'avaient pas été mis en évidence par la méthode chromatographie sur couche mince-fluorimétrie, car non fluorescents dans le visible, donc non repérés sous lampe de Wood.

— On trouve également une grande quantité de chrysène et de ses dérivés alkylés (méthylés et diméthylés surtout).

La présence de ces produits, décelés au cours de nos expériences, est en bon accord avec les constatations de Grimmer-Böhnke (12) et Carruthers (5).

On met très bien en évidence leur forte concentration dans l'extrait par un spectre de masse global du concentrat aromatique (figure 23 suivante): nette prédominance des pics 228 - 242 - 256 pour le chrysène et ses dérivés méthylés

234 - 248 - 262 - 276 pour les benzonaphtothiophènes et leurs dérivés méthylés.

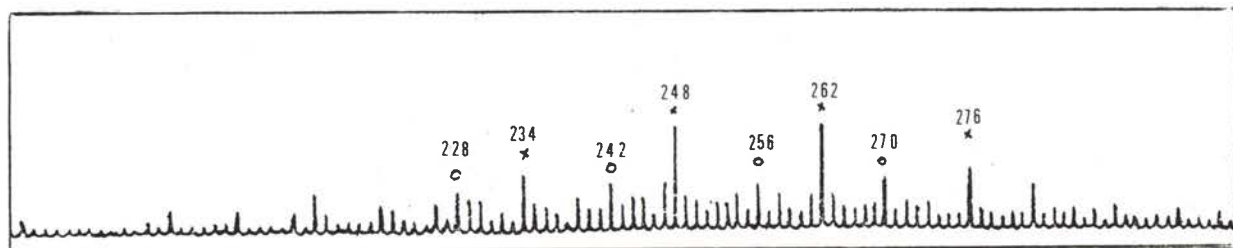


Figure 23: Spectre de masse du concentrat polyaromatique d'une coupe de distillation 280-500°C;

Pics moléculaires: 228,242,256,270 Chrysène et alkylés
234,248,262,276 BNT et alkylés.

- Bien qu'en moindre quantité (c'est la forte intensité de fluorescence qui permet leur mise en évidence), on trouve toute une série de méthylbenzo(a)pyrène. Le manque d'échantillons et de spectres de référence n'en a pas permis l'identification totale.

- Les hydrocarbures hexacycliques de type indénopyrène ou dibenzopyrène n'ont pas été décelés.

- Malgré l'efficacité de la colonne, la plupart des pics sont constitués de 2 ou 3 polyaromatiques (parfois plus mais seuls les principaux étaient retenus), ce qui rend très délicat, voire impossible, un quantitatif correct. En attendant la création de supports plus efficaces, la seule possibilité d'avancer dans l'analyse sera de passer par des préfractionnements (chromatographie sur cellulose acétylée par exemple) afin de réduire le nombre de constituants du mélange et alléger ainsi le chromatogramme.

I.2. Etude quantitative : dosage de benzo(a)pyrène dans les produits pétroliers

Plus d'une centaine d'échantillons* a été traité dans le cadre

* prélevés directement chez les utilisateurs (huiles formulées neuves et usagées) ou fournis par l'Institut français du pétrole et les compagnies pétrolières (coupes de distillation, bases traitées).

de ce travail parmi lesquels des huiles (usagées ou non) d'usinage, de trempe, moteur, antirouille, bases avant formulation, extraits aromatiques... Les analyses étaient limitées à l'identification des polyaromatiques les plus connus dont les benzo(b) et (k) fluoranthène et le benzo(a)pyrène ; ce dernier estimé représentatif du groupe étant le seul quantifié.

I.2.1. Huiles d'usinage (coupe surtout)

I.2.1.1. Huiles pleines (tableau 12)

| | | | | | | | |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
| Echantillon | Shell Garia H | Shell Macron 915 | Shell Macron B | Esso Dortan 36 | Esso Dortan 53 | Esso Teresso 52 | Esso Teresso 56 |
| concentration benzo(a)pyrène en µg/kg | 15 | 30 | 3 | 150 | 25 | 50 | 10 |
| Ech. | Mobil Mobilmet 734 | Mobil Mobilmet 301 | Mobil Mobilmet 320 | Mobil Mobilmet 451 | Labo 2398 | Labo CP 101 | Labo TH 2139 |
| BaP | 1 | 1 | 3 | 1 | 6 | 130 | 170 |
| Ech. | Motul Supraco 528 | Motul Supraco 522 | Motul Supraco 534 | Antar 1050 | Antar Aleda 242 | BP C 01 | Houghton Frappol 47 |
| BaP | 160 | 110 | 35 | 10 | 5 | 1 | 30 |
| Ech. | Opal CT 31 | Opal Grindopal 15 | Condat | Hafa Tail 45 | Speco 674 | Solvolac | Mecanoil H 500 |
| BaP | 50 | 15 | 80 | 45 | 95 | 130 | 30 |

Tableau 12 : teneur en benzo(a)pyrène de quelques huiles pleines

I.2.1.2. Huiles solubles (tableau 13) : les chiffres correspondent aux concentrés, soit avant dilution dans l'eau, ce qui pour le produit à l'utilisation diminue la teneur de plus de 10 fois.

| Echantillon | Ratak | Wynn's | Cimcool | TDN 81 | Magda | Gulfoil | Secco 315 |
|--|-------|--------|---------|--------|-------|---------|-----------|
| concentration en Bap $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 200 | 220 | 20 | 105 | 77 | 80 | 370 |

Tableau 13 : teneur en benzo(a)pyrène de quelques huiles solubles

Il ressort de ces tableaux que toutes les huiles contiennent du benzo(a)pyrène dans des concentrations très variables, inférieures à 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ pour les moins riches, supérieures à 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pour les plus riches. Si les huiles régénérées sont en général les plus chargées (Motul, Spéco), les pétroliers ne vendent pas que des produits à faible teneur (Esso).

Le fait le plus intéressant reste qu'il est possible de trouver des produits pratiquement exempts de benzo(a)pyrène (Mobil).

I.2.2. Bases

I.2.2.1. Bases pétrolières (Tableau 14)

| Echantillon | Traitement raffinerie | benzo(a)pyrène $\mu\text{g}/\text{kg}$ |
|-------------------------|----------------------------|--|
| 1 naphténiq | hydrotraitement sévère | 9 |
| 2 - | - | 8 |
| 3 - 100 SSU | - | 10 |
| 4 - 100 SSU | - | 18 |
| 5 - | extraction solvant sévère | 15 |
| 6 - | - | 15 |
| 7 - 100 SSU | - | 4 |
| 8 paraffinique 100 SSU | non désaromatisée | 340 |
| 9 paraffinique | hydrotraitement modéré | 60 |
| 10 - | - | 45 |
| 11 - | hydrotraitement sévère | 1 |
| 12 - | - | 1,5 |
| 13 - 100 SSU | hydrocraquage | 0,2 |
| 14 paraffinique 100 SSU | extraction solvant modérée | 20 |
| 15 - 100 SSU | extraction solvant sévère | 3 |
| 16 - 200 SSU | - | 15 |
| 17 - 350 SSU | - | 3 |
| 18 - 600 SSU | - | 4 |

Tableau 14 : teneur en benzo(a)pyrène de quelques bases pétrolières

I.2.2.2. Bases de régénération (tableau 15)

| Echantillon | Traitement | benzo(a)pyrène µg/kg |
|-------------|---------------|-------------------------|
| Viscolube | conventionnel | 65 |
| Opal I | - | 10 |
| Opal II | - | 100 |
| Petrocarbol | - | 20 |
| Sopaluna I | sommaire | 170 |
| - 2 | | 450 |
| - 3 | sévère | 75 |
| - 4 | - | 50 |
| - 5 | - | 18 |

Tableau 15 : teneur en benzo(a)pyrène de quelques bases régénérées

On peut faire les mêmes remarques que précédemment : les produits livrés par les régénérateurs sont en général plus chargés que les bases pétrolières, bien que celles-ci, non désaromatisées ou ne subissant qu'un traitement léger, offrent des teneurs non négligeables (bases pétrolières 8,9 et 10).

I.2.3. Produits divers (tableau 16) : d'autres huiles ont été analysées qui ne sont pas d'usinage, mais susceptibles tout de même d'être en contact avec la peau ou de donner lieu à la formation d'aérosols atmosphériques inhalables. D'autre part, leurs qualités techniques ne demandent pas de raffinage poussé, c'est pourquoi elles sont très souvent à base de produits régénérés ou pétroliers non désaromatisés.

Afin d'avoir des chiffres sur l'ensemble des produits pétroliers, y sont ajoutés quelques bruts de départ et quelques bitumes utilisés en général pour les revêtements routiers.

Les huiles moteur et de trempe sont formulées à partir des mêmes bases que pour la coupe, aussi retrouve-t-on les mêmes teneurs.

| Echantillon | Utilisation | benzo (a)pyrène µg/kg |
|-----------------------|-----------------|--------------------------|
| Koweit | brut pétrolier | 225 |
| Zarzaïtine 1 | - | 150 |
| Zarzaïtine 2 | - | 220 |
| Huile blanche | alimentation | < 0,2 |
| Mobil Therm | trempe | 2 |
| Houghton 43 | - | 15 |
| Durferit | - | 15 |
| Fenso | - | 25 |
| Shell Super 200 | moteur | 30 |
| BP super Visco static | - | 20 |
| EDM Fluid | électro érosion | 4 |
| Elf Fluxel | - | 7 |
| Vibroline 3 | décoffrage | 75 |
| Vibroglass | - | 100 |
| Lanco | - | 30 |
| Matchless CH | - | 125 |
| Chryso CH | - | 160 |
| Lissor 2 | - | 40 |
| Shell 440 | - | 3 000 |
| Control 830 | antirouille | 55 |
| BP FX 3 | - | 30 |
| Shell 69-70 | - | 5 |
| Tectyl 122 A | - | 420 |
| Antar | compresseur | 170 |
| Arox 45 | - | 200 |
| Extrait aromatique | enrobage | 20 000 |
| - | - | 2 500 |
| Bitume | route | 1 000 |
| - | - | 500 |
| - | - | 800 |

Tableau 16: Teneur en Bap de quelques produits pétroliers divers.

Les fluides pour électroérosion sont des distillats très légers et (nous le verrons au chapitre suivant) contiennent de ce fait peu de benzo(a) pyrène.

Par contre les huiles de décoffrage (régénérées pour la plupart), antirouille et de compresseur (raffinées ?) sont des produits assez chargés en polyaromatiques.

Les bitumes sont chargés, mais ce sont les extraits aromatiques qui sont logiquement les plus riches en polyaromatiques, donc susceptibles d'être les plus dangereux à manipuler. ceci est d'autant plus ennuyeux qu'on ne sait pas toujours les repérer à la sortie des raffineries.

II. ELABORATION DES HUILES

II.1. Introduction

Nous avons remarqué (voir chapitre précédent), lors des mesures de concentration en benzo(a)pyrène d'huiles prélevées chez les utilisateurs, que certaines huiles commercialisées étaient pratiquement exemptes de polyaromatiques alors que d'autres étaient fortement chargées. Nous nous proposons, dans ce chapitre, d'examiner les différentes phases de l'élaboration des lubrifiants de façon à cerner les facteurs influant sur le contenu en polyaromatiques d'un produit fini.

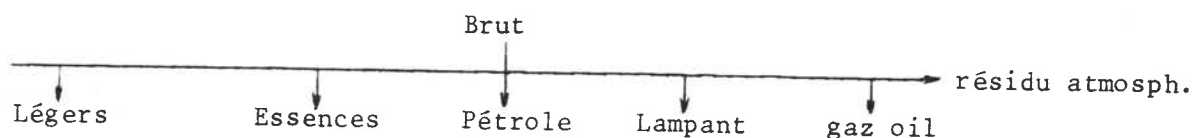
II.2. Généralités

II.2.1. Historique

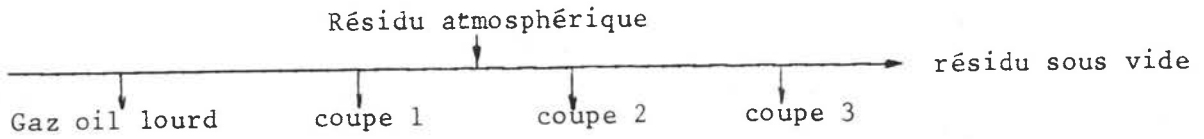
Dès 1900, le raffinage du pétrole par distillation se pratiquait en utilisant de simples chaudières. C'est 20 ans plus tard que la colonne à plateaux permit la généralisation et le perfectionnement de la distillation sous vide. Les premiers déparaffinages et traitements à l'acide datent aussi de cette époque, Après 1930, apparaît le procédé de raffinage par solvants pour éliminer les paraffines et les aromatiques. Si les procédés de fabrication se sont aujourd'hui améliorés techniquement, le principe reste cependant le même : il faut pourtant noter une tendance à généraliser les traitements à l'hydrogène.

Plusieurs étapes sont donc nécessaires pour élaborer une huile de viscosité adéquate en la débarrassant de ses éléments gênants.

— Distillation atmosphérique du brut



- Distillation sous vide du résidu atmosphérique



- Désasphaltage du résidu sous vide

- Extraction à l'aide de solvants sélectifs des aromatiques contenus dans les diverses coupes et le résidu sous vide désasphalté

- Déparaffinage par solvants des fractions ainsi obtenues

- Traitement de finition : clarification et stabilisation par filtration sur terre ou léger traitement catalytique à l'hydrogène

- Formulation par solubilisation d'additifs, choisis en fonction de l'utilisation future

Ces diverses étapes peuvent se schématiser de la façon suivante (figure 24)

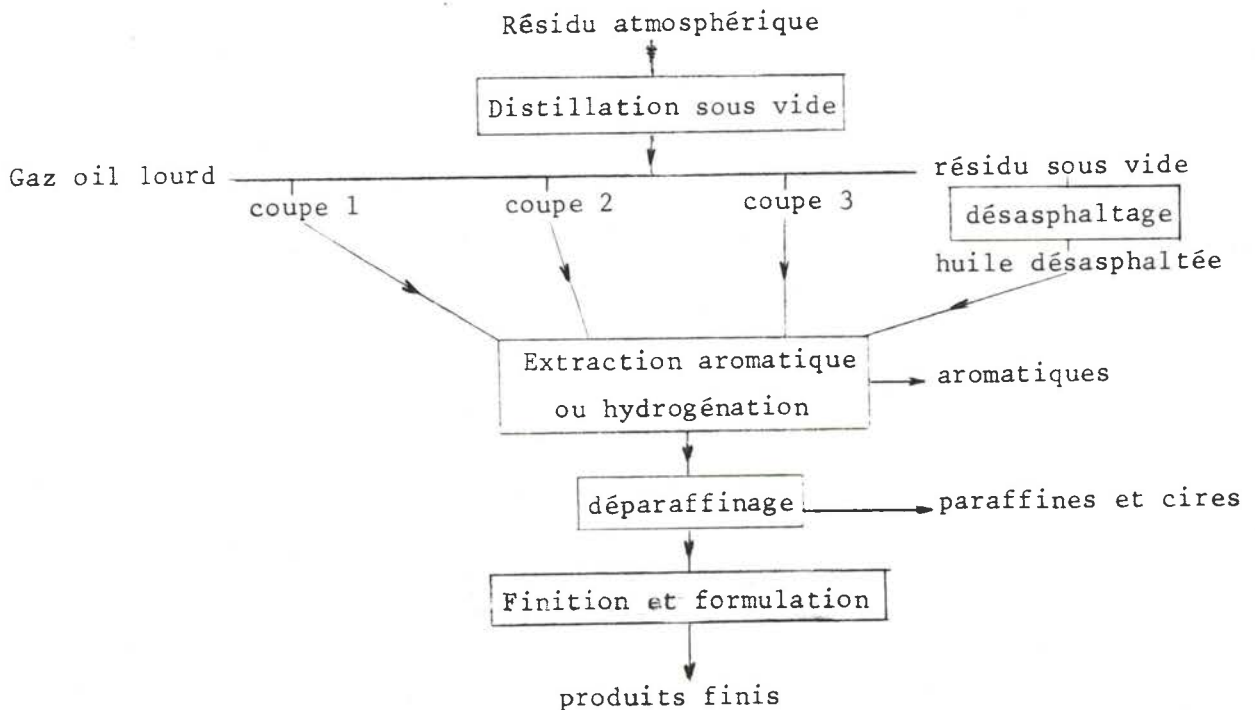


Figure 24 : élaboration des huiles

II.2.2. Distillation sous vide

Le résidu atmosphérique ($T^{\circ}eb$ à $P_0 < 340$ d°C) est transféré dans une tour de distillation sous vide (30 mm/Hg en tête de colonne). La fraction de tête qui correspond à un gaz oil lourd n'est pas utilisée comme lubrifiant. On recueille ensuite, suivant les besoins, plusieurs coupes de viscosité croissante, auxquelles est ajouté le résidu sous vide désasphalté.

II.2.3. Désasphaltage au propane

Il se fait dans une tour d'extraction entre 45 et 75°C, sous une pression de 35 bars. Le propane extrait du résidu sous vide une huile claire et très visqueuse qui, ajoutée aux coupes précédentes, subit les traitements suivants :

II.2.4. Extraction des aromatiques

Les distillats sous vide sont instables à la lumière et à la chaleur et s'oxydent facilement. D'autre part, l'indice de viscosité est insuffisant pour les futures huiles moteur. Ces défauts sont dus en grande partie aux composés aromatiques, polyaromatiques et hétérocycliques que l'on s'efforce d'extraire par un solvant sélectif tel que le phénol ou le furfurol. C'est ce dernier qui est le plus utilisé actuellement. L'opération se pratique à chaud (entre 70 et 120°C) avec le système dit "à contre courant".

II.2.5. Déparaffinage

Après extraction des aromatiques, l'huile qui contient des hydrocarbures à haut point de congélation (paraffines et cires) est solide à température ambiante ; il faut la rendre plus fluide et pour cela procéder à une nouvelle extraction sélective : l'huile est diluée dans un "bisolvant" type méthyl éthyl cétone + toluène, le tout est porté à -20°C pour précipiter les cristaux de paraffine et de cire qui seront éliminés par filtration.

II.2.6. Finition

Une dernière opération avant la formulation consiste à clarifier les huiles et éliminer les quelques impuretés restantes. Deux méthodes sont utilisées actuellement :

- traitement par terre décolorante : percolation ou contact
- hydrogénation catalytique douce.

II.2.7. Traitement catalytique à l'hydrogène

Indépendamment de la finition, le traitement à l'hydrogène, qui se développe de plus en plus, se conçoit de 2 façons:

II.2.7.1. Traitement modéré. Il s'effectue sous 30 bars et à une température de moins de 350°C. Complémentaire de l'extraction au furfurool, il est particulièrement intéressant pour éliminer les produits soufrés et azotés.

II.2.7.2. Traitement sévère.* Il est beaucoup plus élevé en température et en pression. en améliorant considérablement l'indice de viscosité, il peut remplacer l'extraction au furfurool.

Au contraire de toutes les autres opérations de raffinage, qui ne sont que des opérations de séparation, les traitements à l'hydrogène sont susceptibles de modifications chimiques au sein de l'huile.

II.3. Raffinage et polyaromatiques.

Sachant qu'un pétrole brut et qu'une huile de base avant formulation contiennent des polyaromatiques, nous avons voulu savoir dans quelles mesures les diverses étapes de l'élaboration d'une huile étaient susceptibles de concentrer ou de former, de diluer ou éliminer ces polyaromatiques ; pour cela,

* Certaines huiles proviennent de l'hydrocraquage de produits pétroliers divers (en général + lourds.) Ce type de traitement encore plus violent est suivi des opérations classiques de distillation sous vide, déparaffinage, et désaromatisation.

nous avons analysé des échantillons correspondant aux diverses étapes, soit prélevés en raffinerie (suivant la marche industrielle), soit préparés au laboratoire.

II.3.1. Distillation

II.3.1.1. Produits prélevés en raffinerie : Etant donné que les stockages intermédiaires aboutissent à des mélanges de lots différents, il n'a pas été possible de travailler sur la collection d'échantillons successifs : brut \longrightarrow résidu atmosphérique \longrightarrow coupes de distillation sous vide.

Seules ces dernières étaient disponibles : 4 fractions issues d'un brut irakien, et se classant ainsi :

| | | | | |
|---|--------------------|--------------------------|-----------|-------------|
| | une fraction F_1 | de courbe de température | 300-450°C | sous P_0 |
| - | F_2 | - | - | 365-470°C - |
| - | F_3 | - | - | 390-495°C - |
| - | F_4 | - | - | 410-515°C - |

Ces fractions ont été analysées pour voir la répartition du benzo(a)pyrène en fonction de la température de distillation. Comme l'illustre la figure 25 ci-après, le benzo(a)pyrène est concentré dans la partie correspondant à la zone 400-450°C

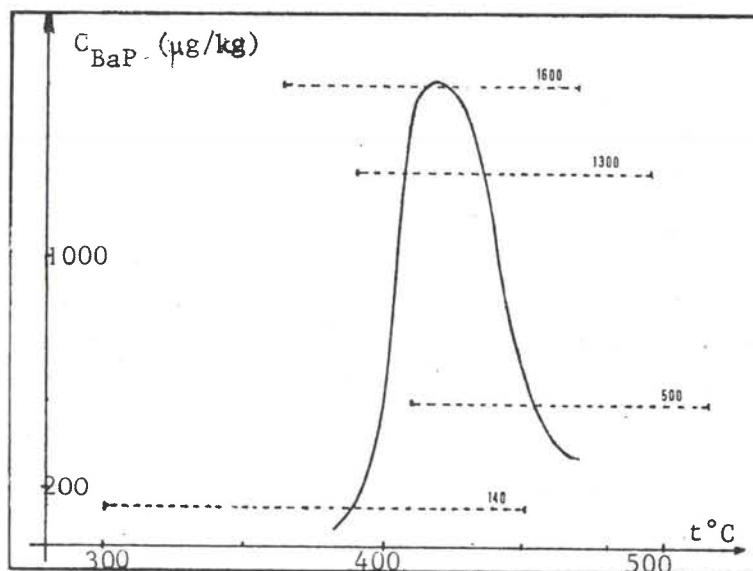


Figure 25 : répartition du benzo(a)pyrène en fonction de la température de fractions de distillation sous vide en raffinerie.

On observe un décalage d'environ 80°C entre le maximum de cette courbe et le point d'ébullition réel du benzo(a)pyrène pur. Il est sans doute dû à un phénomène d'entraînement par des parties plus légères.

II.3.1.2. Distillation au laboratoire : nous avons reproduit suivant les normes ASTM les diverses étapes de la distillation d'un pétrole brut, en prenant garde de ne pas dépasser 340°C pour éviter un craquage éventuel des constituants du pétrole. Le benzo(a)pyrène a été dosé par spectrofluorimétrie dans chaque fraction pour essayer de confirmer sa répartition en fonction de la température de distillation.

II.3.1.2.1. Répartition du benzo(a)pyrène : le brut distillé est un brut Zarzaitine. Après distillation sous pression atmosphérique, le résidu a donné 7 fractions dont le tableau 17 ci-après résume les caractéristiques, ainsi que la teneur en benzo(a)pyrène.

| Fraction | Répartition C paraf. | Zone de t° sous P. | teneur BaP µg/kg |
|-----------|----------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Brut | | | 225 |
| Rés. Atm. | | | 480 |
| 1 | C ₁₃ -C ₁₉ | 235-329 | non décelé |
| 2 | C ₁₄ -C ₂₁ | 254-356 | 8 |
| 3 | C ₁₆ -C ₂₃ | 287-380 | 11 |
| 4 | C ₁₈ -C ₂₅ | 316-402 | 115 |
| 5 | C ₂₀ -C ₂₈ | 343-431 | 400 |
| 6 | C ₂₂ -C ₃₂ | 368-468 | 935 |
| 7 | C ₂₅ -C ₃₅ | 402-491 | 800 |

Tableau 17: Répartition en nombre de carbones paraffiniques, en température (sous pression atmosphérique) et teneur en BaP des coupes de distillation effectuées au laboratoire.

La courbe de répartition obtenue (figure 26), confirme la présence de Benzo(a)pyrène dans les fractions de point d'ébullition 350-500°C avec le maximum de concentration dans la partie 400-450°C.

L'impossibilité de faire une coupe de point d'ébullition plus élevé n'a pas permis de déterminer l'allure descendante de la courbe après les températures supérieures à 450°C.

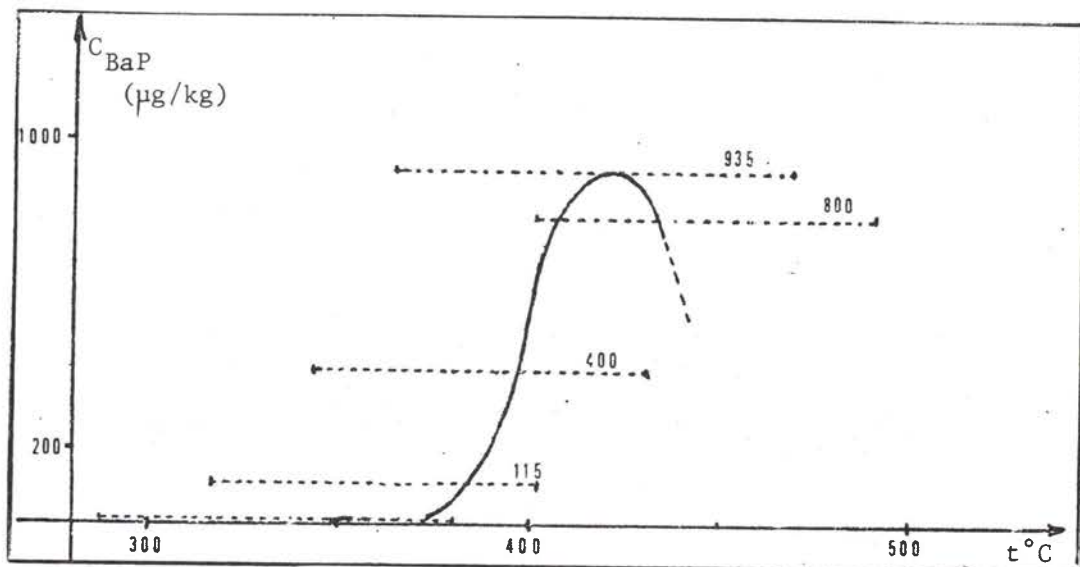


Figure 26: Répartition du benzo(a)pyrène dans les coupes de distillation effectuées au laboratoire.

II.3.1.2.2. Autres polyaromatiques: l'étude par chromatographie en phase liquide sous pression (figure 27) des diverses coupes de distillation a permis de déterminer la répartition de quelques autres polyaromatiques dont le pyrène (1), le chrysène (2) et un hétérocycle soufré de masse 234 du type benzo naphtho thiophène (3). La quantité relative de ces produits est déterminée par l'intensité d'absorption des pics correspondants.

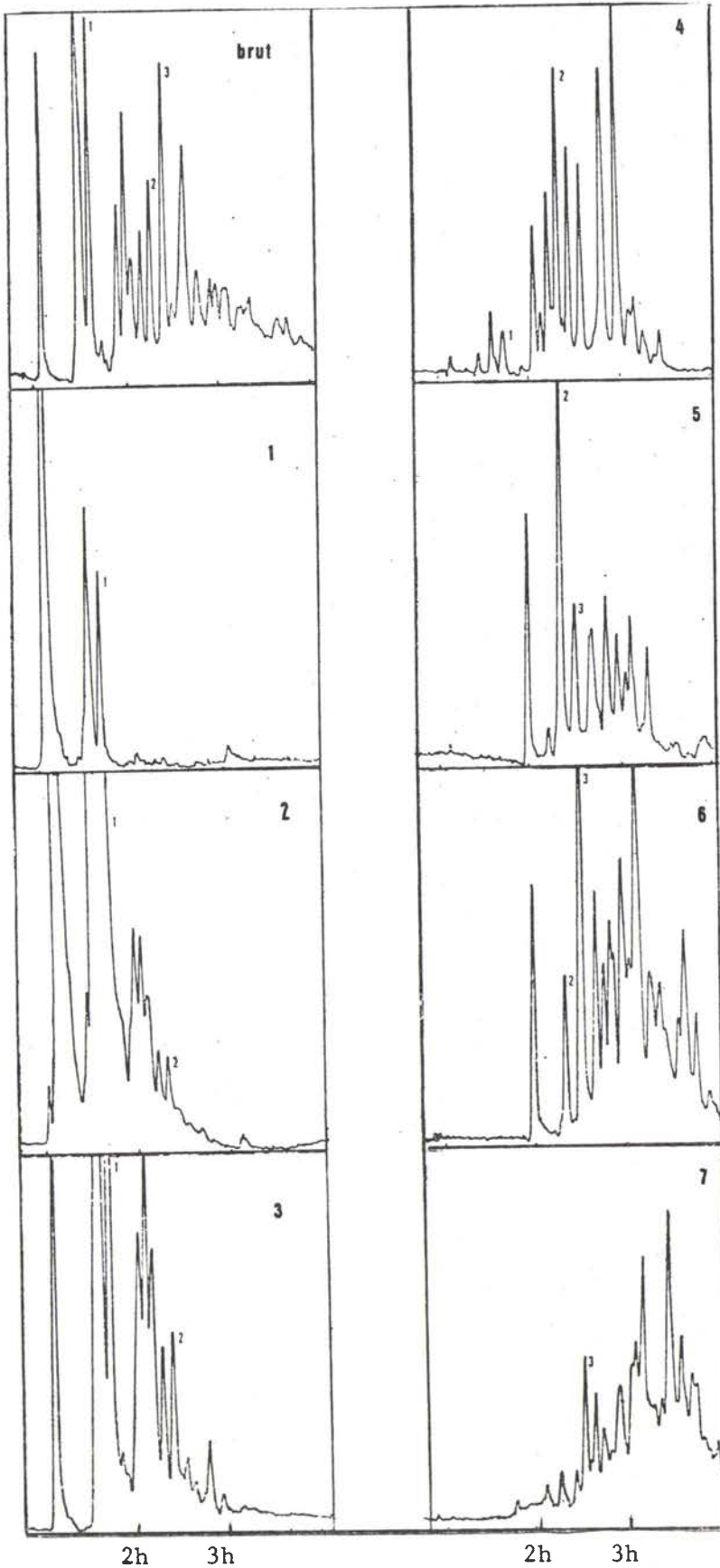


Figure 27 : chromatogramme de 7 coupes de distillation et du brut correspondant. Injection de 1/30 du concentrat aromatique de l'échantillon, même sensibilité UV, mêmes conditions d'élution.

| Pic | coupe de distillation | | | | | | | |
|----------|-----------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| | brut | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 Pyr. | 37 | 12 | 90 | 65 | 5 | | | |
| 2 Chrys. | 17 | | | | 29 | 54 | 15 | |
| 3 B N T | 30 | | | | | 18 | 49 | 13 |

Tableau 18 : intensité relative I_r (surface des pics) du pyrène, du chrysène et du benzo naphthothiophène des 7 coupes et du brut correspondant.

Cela nous permet d'illustrer ci-dessous (figure 28) la répartition de ces 3 produits en fonction de la température de distillation.

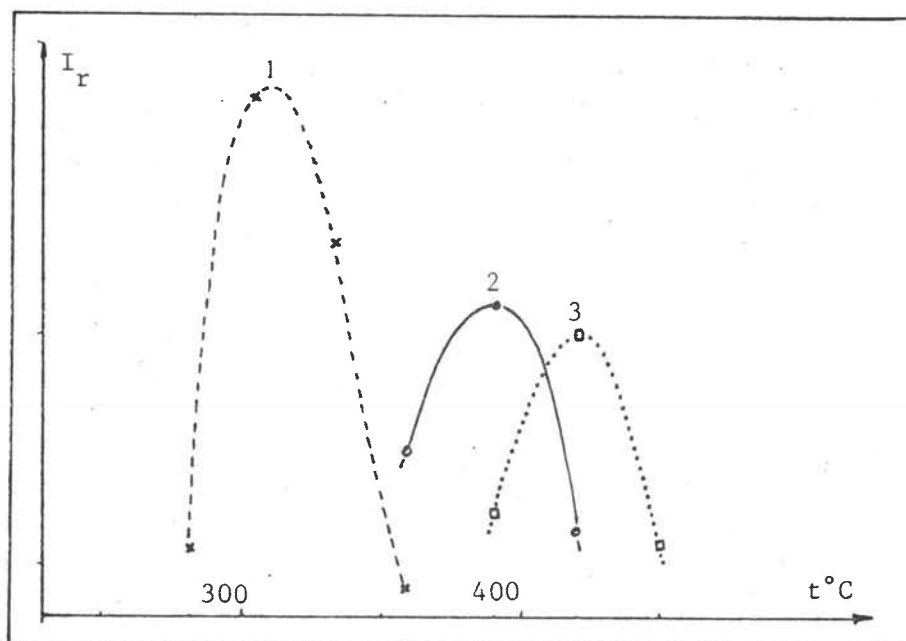


Figure 28 : répartition des pyrène, chrysène et benzo naphthothiophène en fonction de la température de distillation.

Les zones de température optimale d'apparition sont respectivement :

- | | |
|-------------------|-------------|
| 1 pyrène | 280 - 330°C |
| 2 chrysène | 360 - 420°C |
| 3 $C_{16}H_{10}S$ | 400 - 440°C |

Comme pour le benzo(a)pyrène, on observe un décalage de plus de 50°C avec le point d'ébullition des produits à l'état pur (pyrène 380°C, chrysène 448°C).

II.3.1.3. Facteur de concentration : les polyaromatiques contenus dans un pétrole sont donc concentrés au cours de la distillation sous vide, les tétra et pentacycliques étant plus particulièrement regroupés de 250 à 500°C, soit précisément les températures extrêmes d'ébullition des bases destinées à l'élaboration d'huiles d'usinage (60 à 400 SSU à 37°C).

Les tétracycliques alkylés, les pentacycliques (dont le benzo(a)pyrène et le benzo(b)fluoranthène) et les pentacycliques alkylés se trouvent plus particulièrement dans la zone 380-500°C avec des enrichissements très importants: d'un facteur de concentration de 10 ou plus pour le benzo(a)pyrène (voir tableau 19).

| | | Koweit | Zarzaïtine I | Zarzaïtine 2 |
|---------------------------|------------------------|--------|--------------|--------------|
| Teneur en BaP µg/kg | Brut | 225 | 150 | 220 |
| | coupe la plus riche | 3500 | 900 | 3000 |

Tableau 19 : comparaison de la teneur en Benzo(a)pyrène de bruts et de la coupe de distillation correspondante la plus concentrée.

II.3.2. Extraction solvant.

II.3.2.1. Généralités : c'est l'opération la plus importante quant à la teneur en aromatiques du produit final, puisqu'elle est destinée à en éliminer le maximum (ceci pour des raisons uniquement techniques au départ).

Au cours de leur travail analytique, Grimmer et Böhnke avaient comparé des coupes de distillation et les raffinats correspondants. La teneur en benzo(a)pyrène variait de 1000 - 10000 µg/kg pour les coupes à 10 - 100 µg/kg pour les raffinats, ce qui donne une amélioration d'un facteur 100, valeur trouvée pour d'autres polyaromatiques : chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo

(e)pyrène, pérylène...

Nous avons retrouvé cette même efficacité d'extraction lors d'analyses effectuées au laboratoire : ainsi pour un brut paraffinique haute teneur en soufre, un distillat 100 SSU contient 340 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de benzo(a)pyrène, un distillat raffiné peu sévère 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ et raffiné sévère 0,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

II.3.2.2. Echantillons "pilotes" : illustrer l'efficacité de l'extraction solvant nécessite une parfaite correspondance des échantillons. Aussi nous sommes-nous procurés, par l'intermédiaire de la C.F.R., 2 séries de 3 échantillons dits "strictement homogènes entre eux" : traitement solvant suivant les marches industrielles classiques, déparaffinage en unité pilote. La figure 29 ci-après illustre la diminution d'environ pour l'extraction modérée et de plus de pour l'opération sévère.

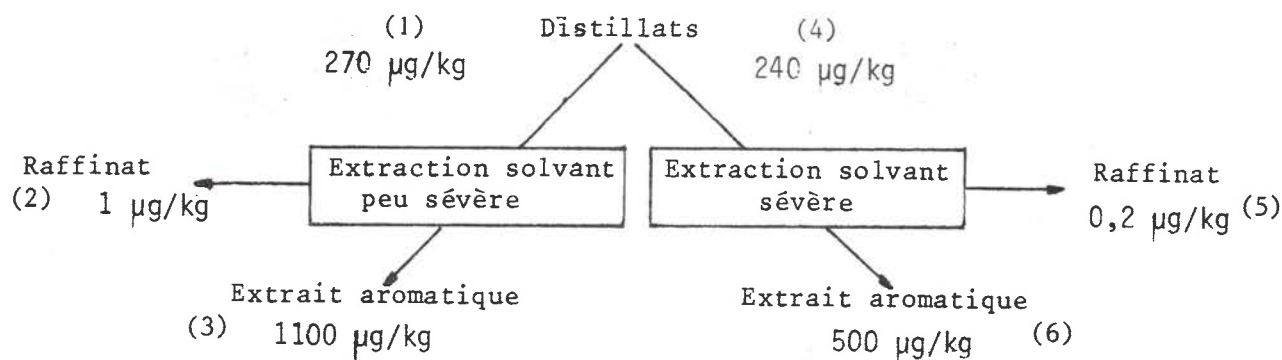
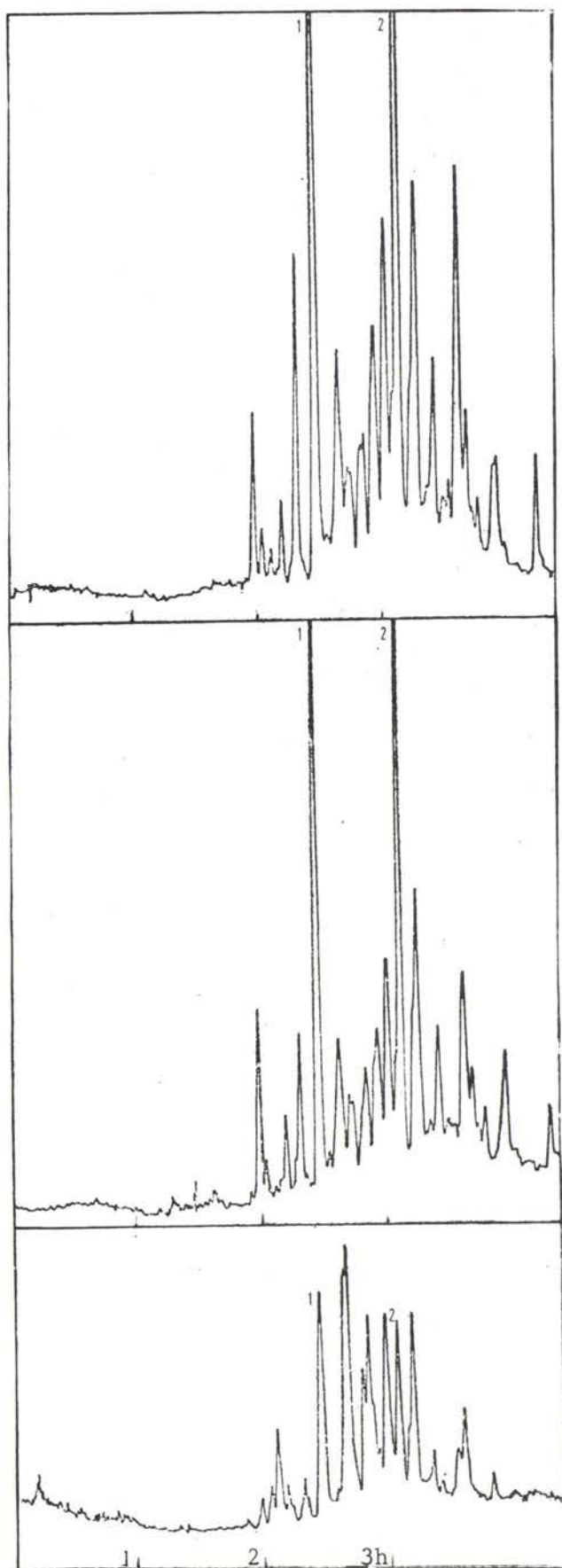


Figure 29 : efficacité, suivant sévérité, de l'extraction solvant

L'empreinte chromatographique de ces échantillons (figure 29) semble indiquer d'autre part que l'extraction se fait avec un rendement du même ordre de grandeur pour tous les polyaromatiques, avec cependant une plus grande efficacité pour les molécules soufrées (pics (1) $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}$ et (2) méthyl $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}$).



Distillat (1)
 Extraction sur 5g d'échantillon
 Injection 5 μ l sur 200 de
 concentrat aromatique

Extrait aromatique (3)
 Extraction sur 1g
 Injection 5 μ l sur 200

Raffinat (2)
 Extraction sur 50 g
 Injection 5 μ l sur 50

Figure 30 : Chromatographie en phase liquide d'un distillat, de l'extrait aromatique et du raffinat correspondant.
 Détection UV: Sensibilité identique pour les 3 expériences.

II.3.3. Déparaffinage : il influe légèrement sur la concentration en polyaromatiques de deux façons : le solvant d'extraction des cires et paraffines entraîne toujours un peu de polyaromatiques. D'autre part, une reconcentration se produit par diminution de volume (20 % environ) due à l'extraction.

En fait ces variations sont négligeables en comparaison de celles dues aux autres étapes de l'élaboration des huiles.

II.3.4. Hydrogénation

II.3.4.1. Modification chimique

C'est l'opération qui modifie le plus profondément la composition chimique du raffinat par rapport à la coupe de distillation initiale. Ceci est remarquablement illustré par les chromatogrammes suivants :

- extrait d'une huile hydrogénée peu sévère (figure 31)

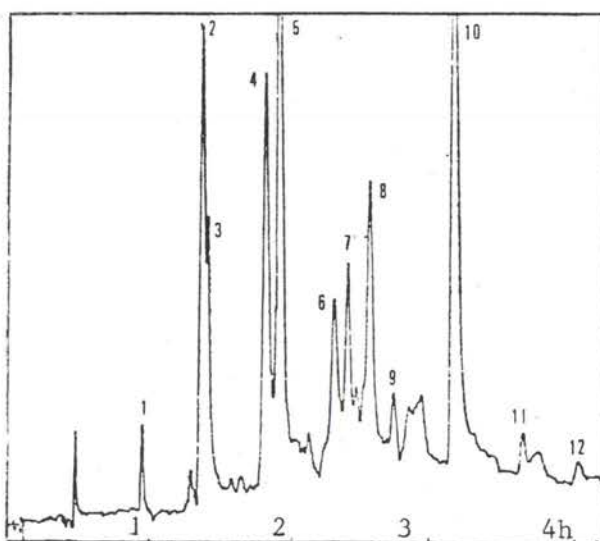


Figure 31 : chromatogramme en phase liquide d'un concentrat aromatique d'huile hydrogénée (traitement peu sévère). Gradient d'élution : MeOH-H₂O:70-30 à 100-0 (0,11%/mn)

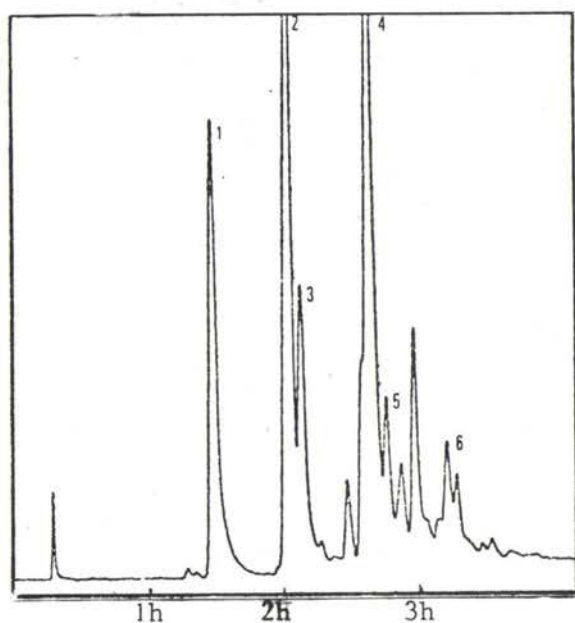
L'analyse a permis d'identifier les produits suivants (tableau 20) :

| | | | | | |
|---|--------------|---|-----------------|----|----------------------|
| 1 | ? | 5 | méthylpyrène | 9 | ? |
| 2 | pyrène | 6 | diméthylpyrène | 10 | benzo(ghi)pérylène |
| 3 | ? | 7 | -id- | 11 | méthyl B(ghi) Per. |
| 4 | méthylpyrène | 8 | triméthylpyrène | 12 | diméthyl B(ghi) Per. |

Tableau 20 : identification des polyaromatiques extraits d'une huile hydrogénée (traitement peu sévère)

On note la disparition d'un certain nombre de molécules présentes dans la coupe de distillation : hétérocycles soufrés, chrysène et alkylés benzo fluoranthènes, benzo(a)pyrène et alkylés... par contre, il y a apparition, après hydrogénation, de structures aromatiques bien particulières, telles celles du pyrène et dérivés alkylés et de benzo(ghi)pérylène et dérivés alkylés.

- L'analyse d'une huile d'hydrocraquage, donc issue d'un traitement



- 1 Pyrène
- 2 Méthyl Pyrène
- 3 Méthyl Pyrène
- 4 Diméthyl Pyrène
- 5 Triméthyl Pyrène
- 6 Benzo(ghi)Pérylène

Figure 32: Identification de polyaromatiques extraits d'une huile d'hydrocraquage (traitement très sévère) mêmes conditions d'élution que figure 31

très sévère, confirme cette apparition de dérivés du pyrène et du benzo(ghi)pérylène (en moindre proportion), comme l'indique le chromatogramme précédent (figure 32).

- Cette évolution chimique est parfaitement illustrée par le spectre de masse global ci-après (figure 33).

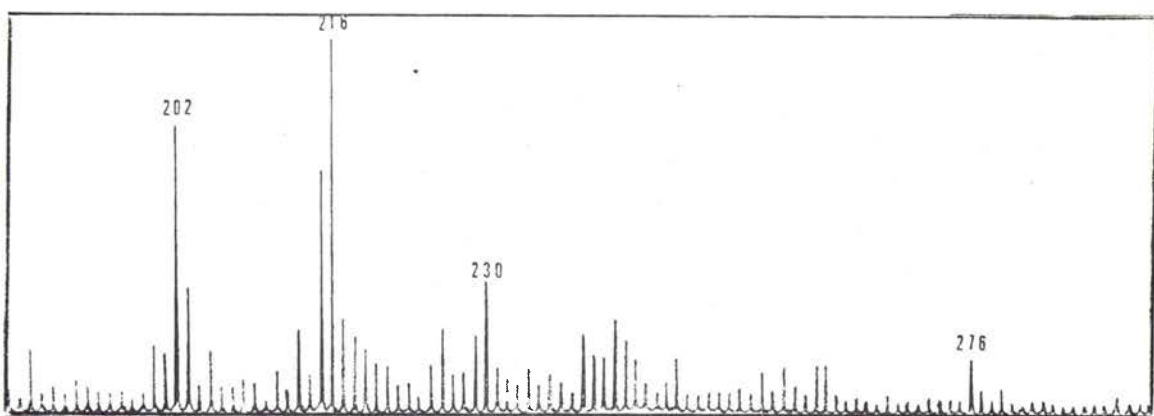


Figure 33 : Spectre de masse du concentrat aromatique d'une huile d'hydrocraquage (202: pyrène, 216: méthylpyrènes, 230: diméthylpyrènes, 276: benzo(ghi)pérylène.

II.3.4.2. Efficacité de l'hydrogénation catalytique:

bien que le processus chimique de ces réarrangements des structures

| base | viscosité | traitement | Bap µg/kg |
|----------------|-----------|-------------------|--------------|
| 1 naphténique | 100 SSU | hydrofinissage | 0,3 |
| 2 paraffinique | 100 SSU | hydrocraquage | 0,2 |
| 3 paraffinique | 400 SSU | hydrofinishing | 0,2 |
| 4 naphténique | | léger traitement | 15 |
| 5 naphténique | | léger traitement | 18 |
| 6 paraffinique | | expérimental | 60 |
| 7 paraffinique | | expérimental | 45 |
| 8 paraffinique | | traitement sévère | 0,2 |
| 9 paraffinique | | traitement sévère | 0,2 |

Tableau 21: efficacité de l'hydrogénation.*

*Il n'a pas été possible de connaître la signification exacte (conditions opératoires) des différents termes utilisés: hydrotraitement, hydrofinissage, hydrofinishing, hydrocraquage, traitements léger, expérimental, sévère....

polyaromatiques lors du traitement soit encore à élucider, l'efficacité de l'hydrogénation quant à l'élimination des polyaromatiques cancérigènes est démontrée, en particulier pour les opérations sévères, puisque la teneur en benzo(a)pyrène est toujours abaissée à une concentration inférieure à 1 µg/kg (tableau 21 précédent).

II.3.5. Conclusion: avant formulation, la présence de polyaromatiques dans une huile minérale de base est donc liée aux 2 étapes de l'élaboration de la façon suivante : concentration au cours de la distillation, diminution par extraction solvant ou par hydrotraitement. C'est au niveau de ces opérations qu'il est possible de jouer pour obtenir des huiles pratiquement exemptes de polyaromatiques cancérigènes.

- distillation : utilisation des fractions légères, dont la température extrême d'ébullition est inférieure à 380°C, donc relativement pauvres en polyaromatiques tétracycliques alkylés et pentacycliques. La faible viscosité de ces fractions pourrait être compensée par l'emploi d'additifs.

- désaromatisation : quelqu'en soit le principe (solvant ou hydrotraitement), il suffit d'opérer avec la sévérité suffisante pour réduire la teneur en polyaromatiques cancérigènes à l'état de traces (benzo(a)pyrène < 0,5 µg/kg).

II.4. Régénération d'huiles usagées

Régénérer des huiles usagées et livrer à l'utilisateur des bases aussi performantes que celles sortant des raffineries, consiste en fait à considérer le produit de départ (huiles usagées) comme l'équivalent d'un pétrole brut très riche en huile (80 % environ).

Cependant, l'extraction des produits indésirables (eau, essence, additifs, particules métalliques...) pose des problèmes et demande pour un résultat satisfaisant tout un processus de régénération dont certaines étapes sont identiques à celles d'un raffinage conventionnel.

II.4.1. Technique de régénération (figure 34) : l'huile usagée (vidanges moteur en général) subit tout d'abord une décantation qui permet d'éliminer les plus grosses impuretés non solubles et l'eau libre. On procède ensuite au déessencement qui est en fait une distillation grossière à 250° sous léger vide.

La troisième étape est la plus importante du processus puisqu'elle consiste à se débarrasser des suspensions carbonées, des produits d'oxydation ainsi que des additifs par traitement à l'acide sulfurique. Les boues acides précipitent et l'huile épurée, mais légèrement acide, est neutralisée, puis décolorée à la terre. La dernière opération est la distillation qui permet de faire deux coupes légère et moyenne.

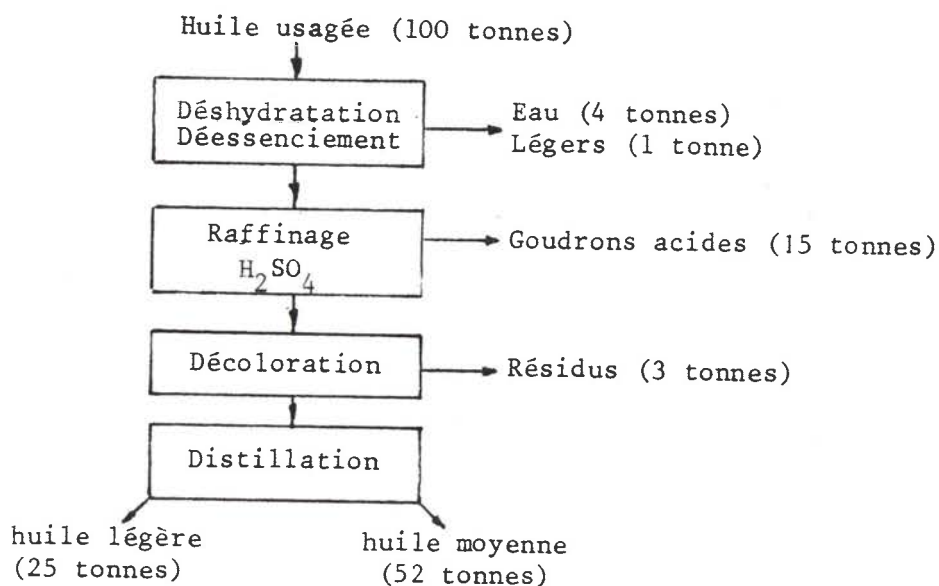


Figure 34 : processus et rendement de la régénération.

II.4.2. Efficacité de la régénération : elle est réelle pour ce qui concerne les performances physiques. Nous avons voulu voir ce qu'il en était de la teneur en polyaromatiques ; les produits de départ, qui sont donc des huiles (en général moteur) usagées, éventuellement mêlées à des huiles industrielles, sont très riches en polyaromatiques formés au sein du moteur puisqu'ils contiennent du benzo(a)pyrène à des teneurs presque toujours supérieures au ppm (1000 µg/kg), comme l'illustre le tableau 22.

Il n'a pas été possible de faire un suivi rigoureux de toutes les

étapes du processus de régénération.

Cependant, les concentrations en benzo(a)pyrène des produits après régénération illustrent suffisamment l'intérêt du raffinage acide (voir tableau 22).

| | Echantillon | Teneur en BaP $\mu\text{g}/\text{kg}$ |
|-----------------------|------------------------|---------------------------------------|
| Avant régénération | Shell Super 200 usagée | 9 000 |
| | UFP avant régénération | 2 500 |
| | Sopaluna I | 7 000 |
| | Sopaluna 2 | 15 |
| | Sopaluna 3 | 500 |
| | Sopaluna 4 | 3 000 |
| Après régénération | Viscolube | 65 |
| | Opal I | 10 |
| | Opal II | 100 |
| | Petrocarbol I | 20 |
| | Petrocarbol II | 170 |
| | Sopaluna 5 | 170 |
| | Sopaluna 6 | 450 |
| | Sopaluna 7 | 75 |
| | Sopaluna 8 | 50 |
| | Sopaluna 9 | 18 |

Tableau 22 : Concentration en BaP de quelques huiles avant et après régénération.

L'efficacité de la régénération est donc nette puisque pouvant dépasser un facteur 100, mais les produits obtenus restent cependant plus chargés que les bases élaborées en raffinerie. Un traitement solvant ou à l'hydrogène permettrait de descendre à des concentrations acceptables.

* 2 échantillons intermédiaires (après acidification) ont été examinés récemment: voir résultats et commentaires en annexe IV.

III. VIEILLISSEMENT DES HUILES

III.1. Introduction

Nous avons vu que les bases entrant dans la préparation des huiles formulées pour l'usinage des métaux pouvaient contenir des hydrocarbures polyaromatiques cancérogènes, en proportion non négligeable. Il est donc logique de penser qu'il suffirait d'utiliser des produits "sains" au départ (exempts de polyaromatiques) pour prévenir les risques de cancer cutané dus à leur emploi.

Cependant, un autre phénomène doit être pris en compte : le vieillissement ; en effet, indépendamment d'effets spectaculaires tels que le noircissement (particules de carbone et métalliques) et la prolifération bactérienne (fluides émulsionnables en particulier) se pose le problème de l'évolution chimique possible d'une huile en fonction de la température d'usinage et en particulier l'enrichissement éventuel en polyaromatiques. C'est d'autant plus important que dans certains ateliers de décolletage, l'huile est peu renouvelée : les ajouts effectués le sont à partir de produits régénérés sommairement, où seules les particules solides sont éliminées.

III.2. Phénomène de pyrosynthèse

III.2.1. Premières études : s'il paraissait évident à de nombreux auteurs (Kennaway 1930, Kuratshué 1950, Hueper 1960) que les polyaromatiques se formaient lors de la pyrogénéisation de produits hydrocarbonés tels que le bois ou la houille (goudron), c'est seulement au début des années 60 que des études expérimentales ont été menées. Mukař en 1962 (30) provoque des combustions incomplètes de gaz naturel, de propane, de fuels... et étudie la composition des fumées : celles-ci se révèlent contenir des polyaromatiques en grande proportion. Il propose un mécanisme de formation à partir de molécules et de radicaux libres qui se recombinent.

Lang (31) "brûle" du naphthalène (a) et observe la formation de pérylène (b), benzo(k)fluoranthène (c) et benzo(j)fluoranthène (d) qu'il

explique par les schémas suivants (figure 35) :

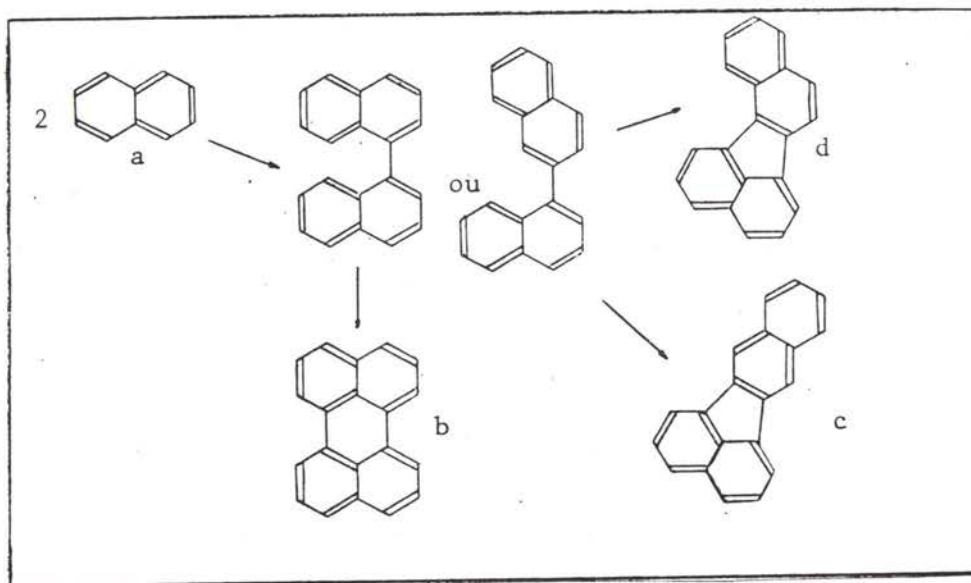


Figure 35 : formation de Pér. BkF et BjF par pyrolyse de Naphtalène

III.2.2. C'est Badger qui fait l'étude la plus complète (1958-1964). Il procède à la pyrolyse, à 700°C, sous azote de nombreux hydrocarbures, dont :

- des alcanes : isooctane, n décane...
- des alcènes : butadiène, isoprène ...
- de l'acétylène
- des aromatiques : benzène, naphtalène...
- des aromatiques substitués : toluène, styrène...
- des mélanges complexes : tabac, pétrole

Il recueille et analyse les gaz et goudrons formés lors de ces expériences. Toutes ces combustions produisent des aromatiques en grande quantité (benzène + toluène + styrène + xylènes représentent plus de 10 % de la masse de départ) et des polyaromatiques en quantité importante (lg d'isooctane de n-décane, de butylbenzène, de pétrole produisent respectivement 2 000, 200, 200 et 5 000 µg de benzo(a)pyrène).

III.2.2.1. Suivant les produits de départ, il propose divers mécanismes qui favorisent la formation de certains polyaromatiques. Ainsi la pyrolyse :

- de l'acétylène (e) fournit surtout du pyrène (f) et du benzo(a)pyrène (g) de la façon suivante (32): voir figure 36

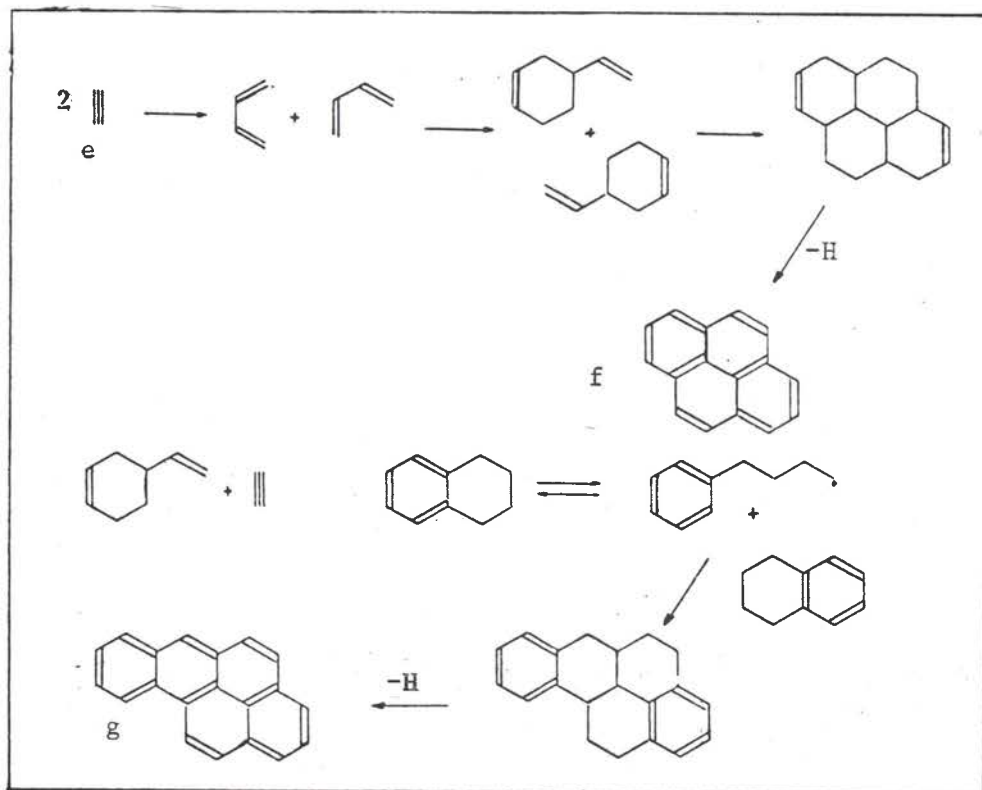


Figure 36: formation de pyrène et de BaP à partir d'acétylène.

- du naphthalène donne des benzo(k) et (j)fluoranthène et du pérylène suivant le processus déjà décrit par Lang.

- de l'indène (h) favorise plutôt (33) la formation de chrysène (i) et de benzo(a)anthracène (j) (figure 37 ci-après).

Si le produit de départ est déjà lui-même un mélange d'alcane, d'alcènes, aromatiques et polyaromatiques (pétrole par exemple), toutes les conditions sont requises pour favoriser vers 700°C la pyrosynthèse de polyaromatiques par le jeu de réactions à majorité de type Diels-Alder et radicalaires, puis de déhydrogénations.

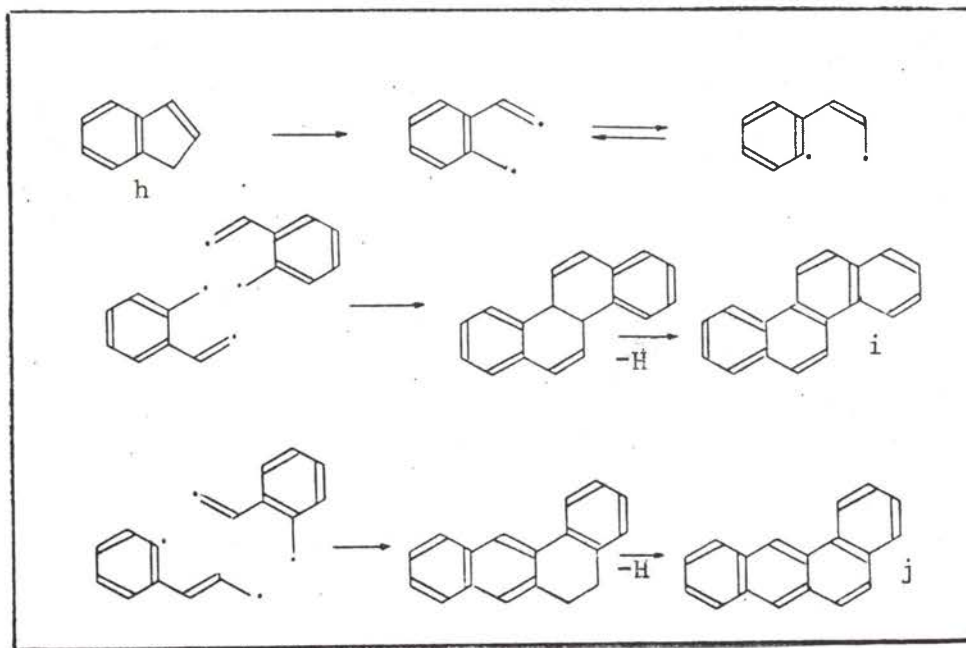


Figure 37 : formation de chrysène et de BaA à partir d'indène.

III.2.2.2. En plus de ces combustions à 700°C, Badger étudie l'influence de la température (34) sur la formation de divers polyaromatiques.

Il prend pour cela du n-butylobenzène qu'il pyrolyse de 300 à 900°C à des intervalles de 50°C : la température moyenne optimale de formation est de 700°C, nécessaire à la déhydrogénation étape finale de la synthèse (figure 38)

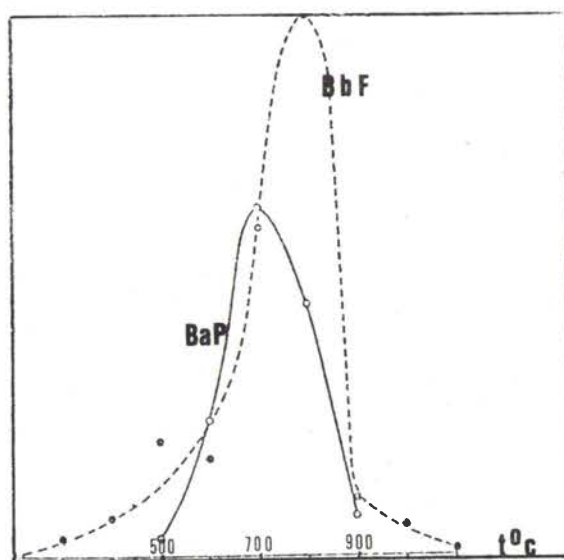


Figure 38 : température optimale de formation de BaP et BbF par pyrolyse.

III.2.3. Cas des huiles : il apparaît donc d'après ces expériences que la formation de polyaromatiques demande au départ l'existence (ou la formation) de molécules légères du type diéniques ou (et) d'aromatiques ainsi que les facteurs (température surtout) favorisant la recombinaison de ces molécules et la déhydrogénation finale * ; or, nous savons que certaines utilisations industrielles sont génératrices d'échauffements locaux au sein des huiles, en particulier l'usinage et la trempe des métaux.

C'est pourquoi nous avons voulu vérifier, par des prélèvements dans l'industrie et par des expériences de vieillissement contrôlé en atelier ou laboratoire, si le phénomène de pyrosynthèse avait lieu et provoquait un enrichissement notable de l'huile en polyaromatiques cancérogènes.

III.3. Huiles d'usinage (décolletage)

III.3.1. Prélèvements en entreprise : de nombreux échantillons d'huile provenant de diverses entreprises de décolletage de la région de Cluses ont été réunis. L'huile usagée était prélevée sur les machines au moment de l'utilisation. La concentration en benzo(a)pyrène a été mesurée et comparée à celle de l'huile neuve prise dans le récipient d'origine livré à l'utilisateur (tableau 23 ci-après).

On a ainsi un lot représentatif des fluides d'usinage, de la taille et la propreté des ateliers, de la dureté du travail...

Il ressort de l'examen de ce tableau que les huiles ont tendance, dans la pratique industrielle, à s'enrichir de façon significative, bien que faiblement.

* cette dernière étape n'est pas nécessaire dans le cas le plus favorable type III.2.1. (naphtalène).

| Entreprise | Huile | Type d'usinage | Métal usiné | BaP µg/kg | |
|------------|-------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------|--------|
| | | | | neuve | usagée |
| 1 | Esso Dortan 53 | Taillage Tournage | aciers laitons duralumin | 25 | 45 |
| 2 | Motul Suproca 528 | Décolletage | aciers | 160 | 200 |
| | Motul Suproca 522 | Décolletage | laitons | 110 | 120 |
| 3 | Shell Garia H | Décolletage | Inox | 13 | 24 |
| 4 | BP C 01 | Reprise | aciers laitons | 0,9 | 1 |
| 5 | Antar 1050 | Décolletage | Aciers | 10 | 20 |
| 6 | Antar Aléda 242 | Décolletage | | 5 | 5 |
| 7 | Mobil Met 320 | Décolletage | Aciers | 3 | 9 |
| 8 | Mobil Met 451 | Décolletage | Aciers | 0,6 | 0,6 |
| 9 | Labo 2398 | Décolletage | inox duralumin | 6 | 15 |
| 10 | Labo CP 101 | Décolletage | | 130 | 140 |
| 11 | Hafa Tail 45 | Décolletage | aciers laitons duralumin | 45 | 60 |
| 12 | Speco 674 | Tournage rectification | aciers spéciaux | 95 | 105 |

Tableau 23 : concentration en benzo(a)pyrène d'un échantillonnage d'huiles de coupes utilisées dans l'industrie de décolletage (année 1973).

III.3.2. Vieillissements contrôlés

III.3.2.1. Essais préliminaires : difficilement réalisables en laboratoire (utilisation d'un tour automatique), les vieillissements ont été effectués en entreprise, ce qui a permis d'être le plus près possible de la réalité. Ces expériences doivent répondre à un certain

nombre d'impératifs : nettoyage complet des machines, quantité maximale d'huile au départ et minimum de pertes, afin de retarder les ajouts (qui seront bien sûr faits avec la même huile). Il faut aussi essayer de garder les mêmes caractéristiques de travail tout au long de l'expérience (mêmes pièces, même cadence, etc...).

Deux essais préliminaires ont été effectués qui nous ont permis de mettre en évidence les problèmes divers posés au cours de ces suivis.

- ATELIER A SAINT PIERRE DE FAUCIGNY (Haute-Savoie)

Huile utilisée : Mobilmot 320. Teneur en benzo(a)pyrène de l'huile neuve : 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$. L'expérience a porté sur toutes les machines de l'atelier. Les prélèvements se faisaient lors de l'opération d'essorage des pièces et copeaux qui suit l'usinage et permet le réégalage de l'huile.

Malgré un certain nombre d'incidents dans le déroulement du programme d'un mois (ajouts non prévus rendus obligatoires par la consommation importante d'huile), l'expérience s'est avérée concluante : la courbe obtenue (figure 39) est tout à fait caractéristique d'un enrichissement en benzo(a)pyrène au cours du temps : augmentation au départ, décroissance à la suite des premiers ajouts (phénomène de dilution) et nouvelle croissance, pour atteindre un palier à 9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ correspondant à l'équilibre observé lors de la première campagne de prélèvement (l'atelier en question correspond au n° 7 du tableau précédent).

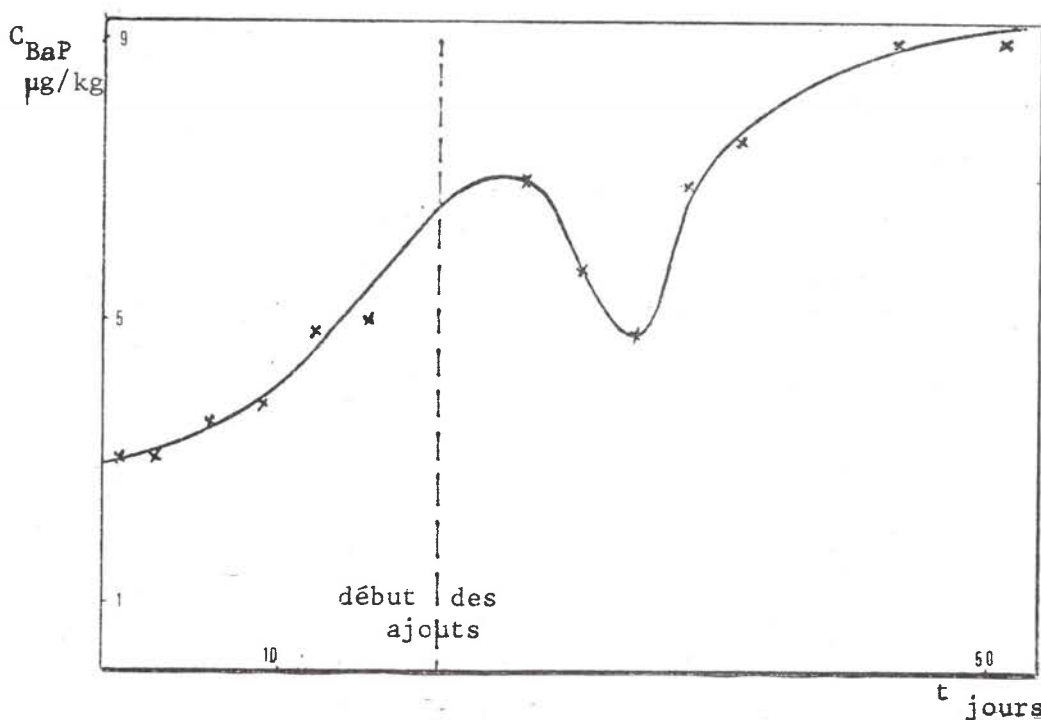


Figure 39 : enrichissement en BaP en fonction du temps d'usinage.

- ATELIER A BENFELD (Haut-Rhin)

Huile utilisée : Antar 1050. Teneur en benzo(a)pyrène : 15 µg/kg.

Mettant à profit l'enseignement de l'expérience précédente, un tour a été spécialement isolé du reste de l'atelier avec une essoreuse particulière. Pour éviter les ajouts, un bac additionnel de 320 l était placé en série avec le carter du tour (≈ 40 l). Le travail a pu ainsi durer 5 mois, et le résultat n'a pas confirmé celui de l'expérience précédente : aucun enrichissement notable n'a été enregistré.

III.3.2.2. Expérience décisive : Société SNEP de Montbrison (Loire) spécialisée dans la fabrication d'écrous de sécurité en acier spécial.

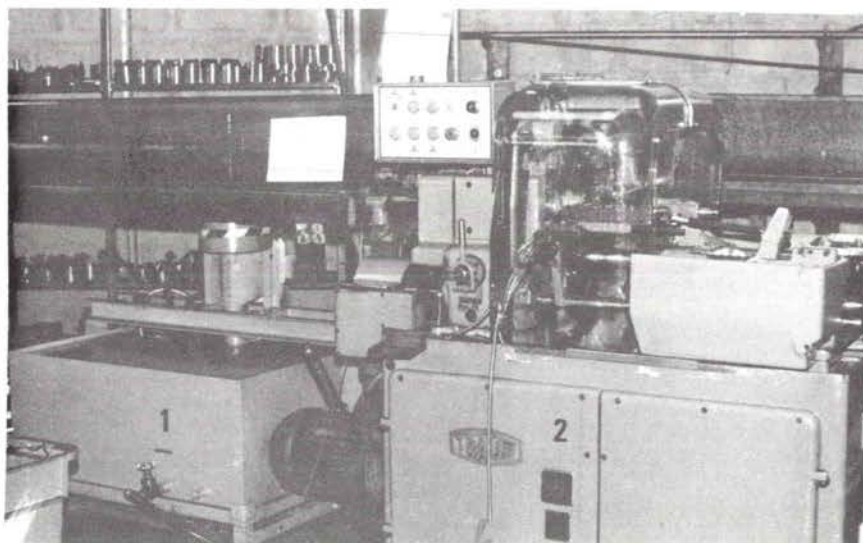
Dans les deux expériences précédentes, on ne tenait pas compte de la sévérité de l'opération d'usinage réalisée. Dans le but de disposer du concours de spécialistes de l'usinage des métaux, capables d'apprécier ce paramètre important, l'expérience décisive a été faite en étroite collaboration avec le centre technique des industries mécaniques (C.E.T.I.M.) * de Saint-Etienne qui est intervenu sur 3 aspects importants du travail (35) :

- suivi du parfait déroulement des opérations et des prises d'échantillons
- évolution des caractéristiques physiques de l'huile et teneur en particules métalliques
- mesure des températures de coupe.

III.3.2.2.1. Expérience : dispositif : le réservoir supplémentaire de 320 l de l'expérience antérieure a été réutilisé, ce qui, avec le carter machine, portait le volume d'huile au départ à 400 l environ. Une centrifugeuse spécialement affectée à la machine a permis de récupérer et remettre en circuit le maximum d'huile entraînée par les copeaux.

* M. Ganier responsable du service Lubrifiants.

La machine est un tour automatique Traub (voir photo).



1 Bac additionnel

2 Carter machine

Montage expérimental

L'opération de décolletage est jugée sévère : échauffement important de l'huile ($> 40^{\circ}\text{C}$ dans le bac), dégagement de fumées intenses au niveau de l'outil.

- choix de l'huile : il nous était permis, à condition que cette huile possède des caractéristiques d'utilisation identiques à celle utilisée habituellement, et soit adaptée à l'opération. Le choix s'est porté sur une huile déjà connue, ne contenant pas d'additifs gênant l'analyse et de teneur en benzo(a)pyrène idéale : une teneur trop forte ($> 50 \mu\text{g/l}$) au départ risque de masquer l'enrichissement éventuel en benzo(a)pyrène, une teneur trop faible ($< 3 \mu\text{g/l}$) pose des problèmes d'incertitude relative sur l'analyse. L'huile retenue est l'Esso Dortan 53 (BaP : $15 \mu\text{g/l}$). Sa composition est la suivante : base à tendance paraffinique raffinée au solvant, paraffines chlorées, ester gras, triphénylphosphates.

- température d'usinage : c'est un paramètre très important qui n'avait pas été enregistré lors des expériences précédentes. Il existe plusieurs méthodes d'évaluation de la température dans la zone d'usinage de la pièce : effet thermocouple outil-pièce, thermocouple incorporé dans l'outil,

pyrométrie, photographie infrarouge, peintures thermosensibles, etc...

Bien que les auteurs donnent rarement les chiffres de telles mesures, il est généralement considéré que la température à l'interface outil-copeau lors d'un usinage classique varie de 300 à 600°C et pour des avances ou des vitesses de coupe plus élevées atteint 800°C (36) avec des répartitions illustrées par la figure 40.

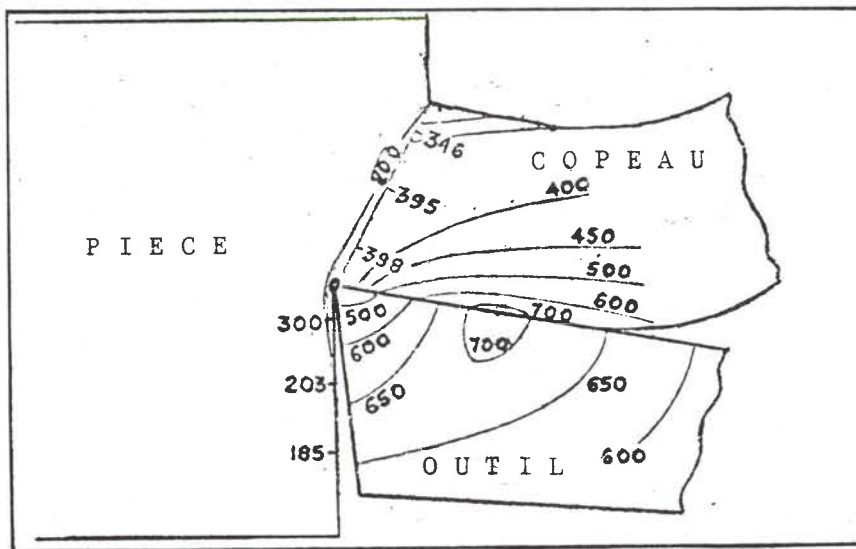


Figure 40 : diagramme de température au cours de la coupe.

La zone la plus chaude correspond au frottement à l'interface outil-copeau. C'est dans l'outil à proximité de cette zone, à 5/10 mm de la surface qu'a été inséré, après perçage par électroérosion, un thermocouple relié à un enregistreur à tracé continu.

III.3.2.2.2. Résultats : deux expériences successives ont été réalisées qui ont donné des résultats identiques. Les chiffres cités ci-dessous correspondent au deuxième essai pour lequel le travail a duré 547 heures, sans ajout d'huile vierge (400 l au départ).

| | | |
|------------------|----------------------|-------|
| - Températures : | arrosage plein débit | 297°C |
| | usinage à sec | 363°C |

Du fait de l'obligation technique de placer le thermocouple à 5/10 mm de la surface, la température détectée n'est pas exacte. L'intérêt de la mesure réside surtout dans la possibilité de comparaison des sévérités de l'usinage lors d'opérations diverses.

- Caractéristiques physico-chimiques (tableau 24)

| Temps | η à 98°C | Point éclair | Indice acide mg KOH/g | Saponification mg KOH/g | Teneur en soufre |
|-------|---------------|--------------|--------------------------|----------------------------|---------------------|
| to | 6,38 | 216°C | 0,07 | 7,30 | 0,74 % |
| 547 h | 6,38 | 216°C | 0,06 | 6,45 | 0,73 % |

Tableau 24 : évolution au cours du temps d'usinage des caractéristiques physico chimiques de l'huile.

Elles n'ont guère évolué, si ce n'est une légère diminution de l'indice de saponification (perte des esters gras).

| | | |
|------------------------------|------------------|---------|
| - Teneur en benzo(a)pyrène : | au départ | 15 µg/l |
| | après 547 heures | 20 µg/l |

L'enrichissement est faible.

III.3.2.2.3. Cette expérience menée de façon rigoureuse pour une opération d'usinage considérée comme "sévère", amène à conclure qu'il ne se produit pas d'enrichissement notable en substances cancérologènes lors d'une opération de coupe menée selon les règles de l'art. Sans doute, ce résultat est-il en rapport avec la valeur relativement faible des élévations de températures enregistrées au contact de l'outil de coupe : la température supérieure à 550°C nécessaire à l'apparition du phénomène de pyrosynthèse des polyaromatiques, n'est pas atteinte.

Cependant, on sait que dans la pratique industrielle, des opérations d'usinage peuvent donner lieu épisodiquement à des rougeoiments du copeau, et il ne faut donc pas éliminer totalement la possibilité d'un enrichissement dû vraisemblablement à des températures locales trop élevées.

Ainsi dans un autre suivi en milieu industriel, l'amorce d'une courbe croissante de la concentration en benzo(a)pyrène a été décelée.

III.3.2.3. Ultime essai: Cluses (Haute-Savoie)

Comme pour la précédente, cette étude s'est faite en collaboration avec le CETIM pour la détermination des températures d'usinage et les caractéristiques physico-chimiques de l'huile.

Expérience: Tour automatique Tarex M 52, carter de contenance; 60 litres environ; pas de réservoir supplémentaire. L'opération est estimée 1,7 fois plus sévère* qu'à la SNEP (Brouillard et fumées intenses). L'huile utilisée est la Mobilmet 734 dont la concentration est de 5 µg/kg.

Résultats: Ils sont tout à fait exploitables malgré un certain nombre d'incidents (renseignements erronés, ajouts non prévus et irréguliers, arrêt brutal de l'expérience...) Le travail a porté sur un mois dont 17 jours effectifs seulement.

-La moyenne des maximum de température déterminés par le thermocouple est d'environ 340°C

-Caractéristiques physico-chimiques

| temps | t ₀ | 17 j |
|--------------|----------------|-------|
| ↓ cSk 40°C | 21,42 | 21,70 |
| ↓ cSk 100°C | 4,64 | 4,53 |
| V I | 137 | 124 |
| Indice acide | 1,82 | 1,06 |

-Enrichissement (tableau 25)

| jours | 0 | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 | 13 | 14 | 17 |
|------------------------|---|-----|----|---|----|----|---------|----|---|--------|----|----|----|----|
| ajouts 1 | | | | | 15 | | 14 6 | | 8 | 8 8 | 9 | | 8 | |
| C _{BaP} µg/kg | 5 | 6,5 | 14 | 7 | 28 | 21 | 30 | 24 | | 24 | | 18 | | 18 |

Tableau 25: Evolution de la concentration en Bap au cours du temps.

* Calcul effectué à partir des vitesses de coupe, de la dureté du métal usiné....

Le vieillissement est illustré par la figure 41 ci-après.

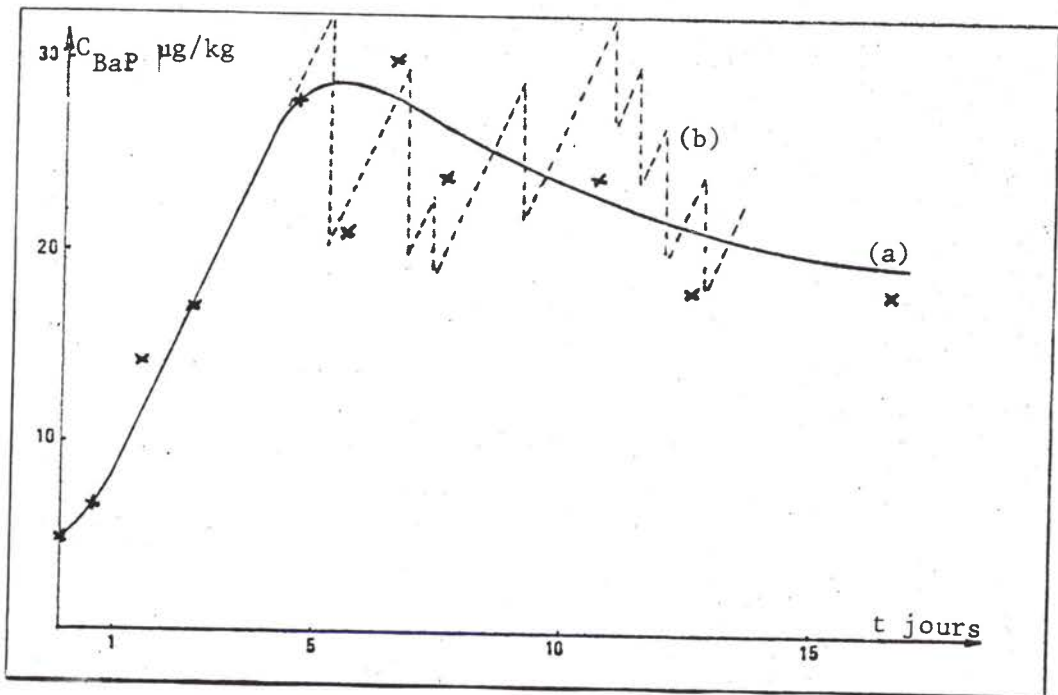


Figure 41: Enrichissement en benzo(a)pyrène au cours du temps;
(a) allure générale —
(b) allure théorique en fonction des ajouts ----

Nous observons un enrichissement très net, quasi-linéaire au cours des 5 premiers jours de travail (multiplication par 6 de la concentration de départ), puis un renversement de pente avec le premier ajout, et enfin une tendance à la stabilisation; l'arrêt prématuré ne permet pas d'extrapolation sérieuse sur la concentration à long terme.

III.4. Huiles de trempe

Les possibilités d'apparition de cancers cutanés dus aux opérations de trempe de métaux ne semblent pas avoir été décrites comme dans le cas du décolletage. Cela tient sans doute à ce que dans les conditions normales de travail, les contacts avec la peau sont rares. Cependant, l'huile des bains de trempe en cours d'utilisation est en général riche en polyaromatiques, ce qui rend le risque non négligeable.

Les bases utilisées pour l'élaboration des fluides de coupe et de trempe étant presque identiques, la forte teneur de ces dernières en cours de travail ne pouvait provenir que d'un enrichissement résultant des trempes successives, ce que nous avons voulu vérifier de la même façon que précédemment : par prélèvements dans l'industrie et essais en laboratoire.

III.4.1. Prélèvements en industrie

Sur le tableau 26, figurent les teneurs en benzo(a)pyrène de couples huile vierge et usagée utilisées pour la trempe de pièces métalliques diverses portées à des températures de 875 à 1100°C.

| Entreprise | Huile | Teneur en BaP $\mu\text{g/l}$ | |
|------------|--------------------|-------------------------------|--------|
| | | vierge | usagée |
| 1 | Mobil Therm D | 2 | 200 |
| 2 | - | 8 | 500 |
| 3 | Houghton 43 | 15 | 110 |
| | Houghton 2 | 40 | 90 |
| 4 | - | 7 | 100 |
| | Durferit Martensol | 15 | 550 |

Tableau 26 : concentration en benzo(a)pyrène de quelques huiles de trempe industrielle.

La concentration dans ces bains de 5 000 à 30 000 l d'huile rarement renouvelée peut donc être multipliée par 100 et atteindre des valeurs proches du ppm.

III.4.2. Etude expérimentale

De même que pour le vieillissement d'huiles de coupe, cette étude s'est faite en collaboration avec des spécialistes de ces problèmes (37), en l'occurrence des chercheurs de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy (ENSMIN). * Ils possèdent en effet :

- d'une part, les appareils adéquats pour ce genre d'études : reproduction de trempes successives, travail à des régimes déterminés
- d'autre part, une grande connaissance théorique et pratique des divers régimes de trempe.

III.4.2.1. Choix de l'huile : il est moins important, comme nous le verrons, que pour les essais de coupe car le vieillissement est beaucoup plus net ; l'huile utilisée est une base paraffinique BP WM6 blanche, type Codex, de teneur en benzo(a)pyrène négligeable : inférieure à 0,2 µg/l au départ.

III.4.2.2. Températures : le principe de la technique étant de refroidir la pièce métallique par perte de calories transmises au bain d'huile, les températures de contact varient donc beaucoup au cours de la trempe. La figure 42 illustre le phénomène avec ses 3 étapes : I - la caléfaction (850°C à 550°C), II : l'ébullition nucléée (550 à 400°C), et III la convection.

La température est mesurée par un thermocouple placé au centre de l'éprouvette. Nous voyons que c'est l'étape de caléfaction qui semble la plus propice à la formation éventuelle de polyaromatiques.

* G. Beck, F. Moreaux, B. Cortinchi-Carnus.

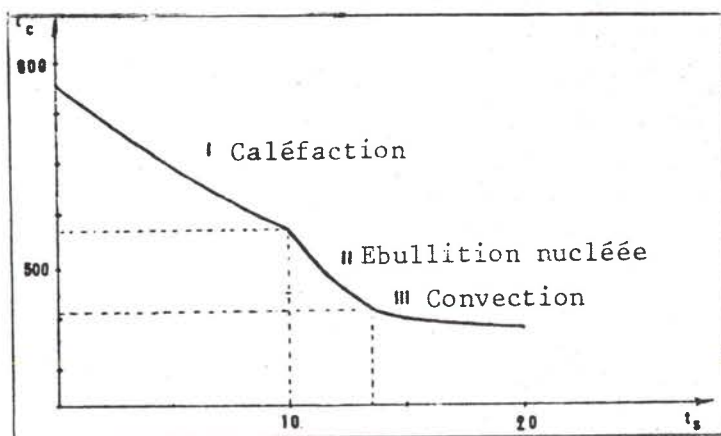


Figure 42 : refroidissement au centre d'une éprouvette cylindrique (\varnothing 16 mm, h 48 mm) en argent dans une huile minérale.

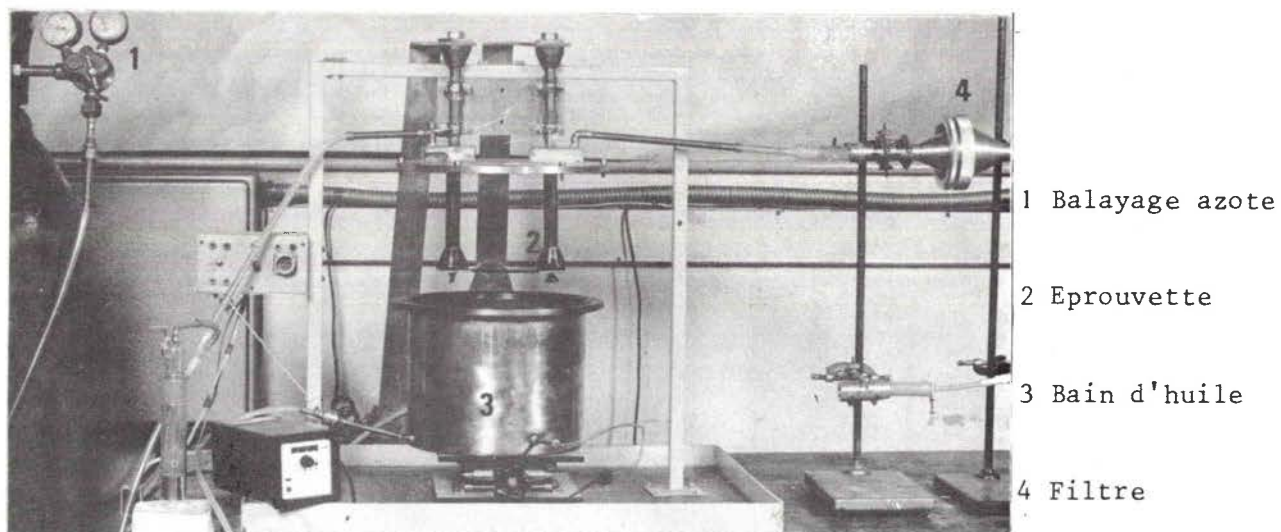
III.4.2.3. Appareillage : 2 types d'essais ont été entrepris.

III.4.2.3.1. Au Sénilimètre : c'est un trempemètre automatique, représentatif à petite échelle des trempes réalisées dans l'industrie ; la durée d'un cycle est de 3 mn, dont 1 mn 30 pour le chauffage de l'éprouvette vers 900°C, 30s de tremp et 1 mn de décokage.

III.4.2.3.2. Régime permanent : Si ce montage (photo) ne permet pas de reproduire les conditions réelles de tremp, il a l'avantage de sélectionner à volonté l'une des 3 étapes du processus et, en particulier, celle de caléfaction. Le dispositif est constitué d'une plaque en acier inoxydable à immerger dans un bain de 5 l d'huile agité de façon permanente. La plaque conductrice est chauffée par effet Joule et maintenue à la température désirée (en fait, si le maintien en isotherme des régimes de convection et d'ébullition ne pose pas de problème technique, il est difficile de maîtriser le phénomène de caléfaction : rougeoiement intempestif de certaines zones de la plaque, éventualité de rupture...).

Il est possible de travailler sous atmosphère inerte avec balayage d'azote ou sous atmosphère oxydante à l'air libre. Les "fumées" dégagées

au-dessus du bain peuvent être captées par un système de filtration et de barbotage pour d'éventuelles identifications.



Montage expérimental

III.4.2.4. Atmosphère inerte : résultats

III.4.2.4.1. Pendant la phase de caléfaction : 2 essais en régime de caléfaction ont été effectués avec, au départ, 5 l d'huile WM6 à 150°C. La température de la zone de caléfaction supérieure à 600°C n'est pas exactement connue. Au cours des expériences limitées dans le temps par les pertes (11h et 26h), l'huile a nettement évolué tant physiquement (voir tableau 27) que chimiquement : apparition de bandes d'absorption à 785 et 810 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} en spectrométrie infrarouge, caractéristiques de la présence d'insaturés (figure 43).

| temps | t_0 | 11 h |
|--------------------------------|----------|-------|
| $\downarrow 100^\circ\text{C}$ | 7,39 | 8,66 |
| I V | 86 | 80 |
| couleur | incolore | noire |

Tableau 27 : évolution physique d'une huile après 11 h de caléfaction

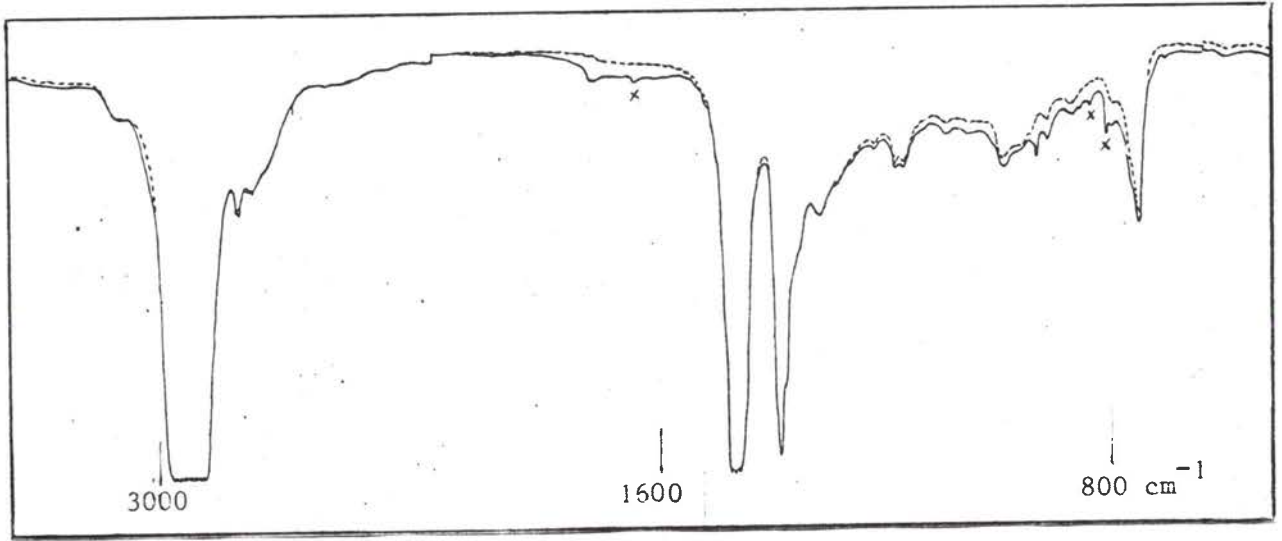


Figure 43 : spectre IR de l'huile WM6 avant et après 11 h de caléfaction atmosphère inerte (neuve -----, usagée ———)

Cette évolution est confirmée par l'analyse de la teneur en polyaromatiques : il se produit en effet un net enrichissement en ces produits, parmi lesquels sont identifiés les plus notoires : phénanthrène, anthracène (5) fluoranthène (6), pyrène (7), benzo(a)anthracène (9), chrysène, benzo(b) fluoranthène (12), benzo(a)pyrène (14), etc... voir figure 44 et tableaux 28 et 29. Cet enrichissement est très important puisque pour le benzo(a)pyrène

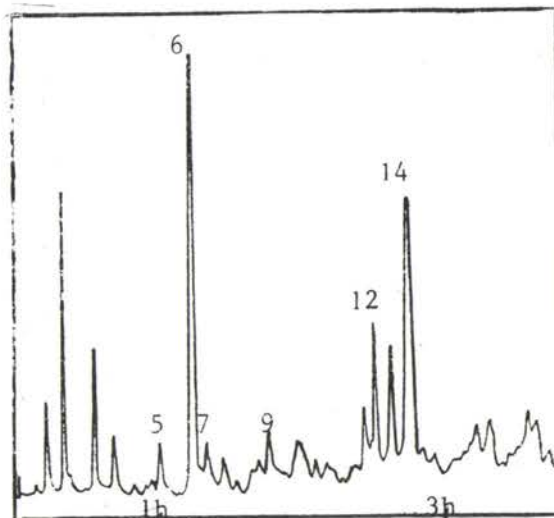


Figure 44 : chromatogramme d'un condensat polyaromatique de l'huile WM6 après 11 h de caléfaction en atmosphère inerte. Détection fluorimétrique. Elution : MeOH-H₂O/70-30 → 100-0 à 0,11%/mn

on passe de 0 à 15 mg/l.

| concentration mg/l | | | | | |
|--------------------|--------|--------|-----|-----|-----|
| temps | Fluor. | Péryl. | BbF | BkF | BaP |
| 0 h | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 h | 14 | 0,4 | 2,1 | 1,1 | 3,5 |
| 11 h | 65 | 1,6 | 9 | 4 | 15 |

Tableau 28.

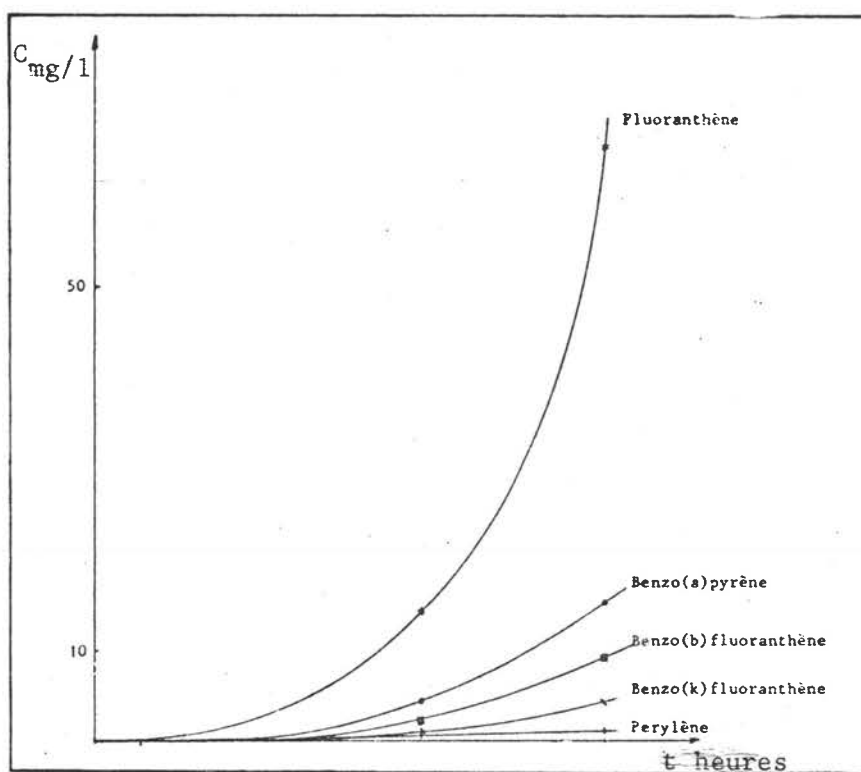


Figure 45 : enrichissement en polyaromatiques en fonction du temps de caléfaction.

Les courbes représentatives de l'enrichissement, en fonction du temps, des polyaromatiques, sont d'allure exponentielle (figure 45 et 46).

Les pertes d'huile n'ont pas permis de poursuivre et voir si l'on aboutissait à un palier de concentration.

| temps caléf. | 1 h | 2 h | 3 h | 4 h | 5 h | 6 h | 7 h | 8 h | 9,6 h | 11 h |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|------|
| $C_{\text{BaP}}^{\text{mg/l}}$ | 0,2 | 0,5 | 0,7 | 0,3 | 1,5 | 1,9 | 3,7 | 5,1 | 9,4 | 15 |

Tableau 29

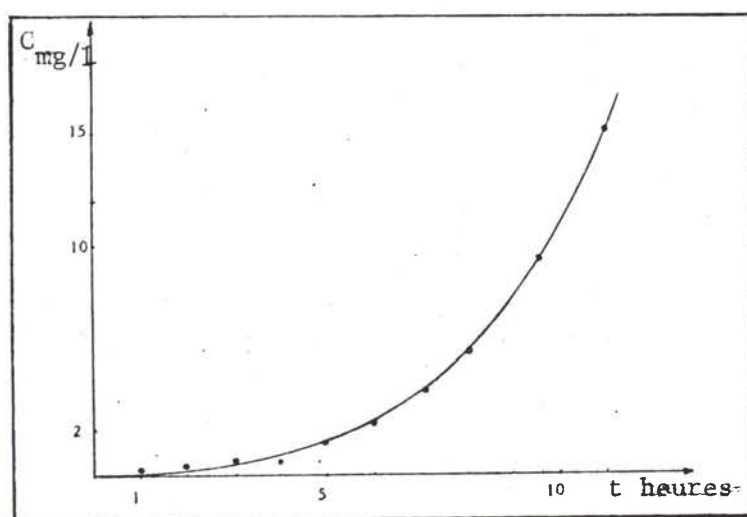


Figure 46 : enrichissement en BaP en fonction du temps de caléfaction (1er essai).

Le 2ème essai (tableau 30, figure 47) confirme parfaitement ces observations : l'allure de la courbe est la même, bien que la durée ait été augmentée (l'enrichissement est moins prononcé, car la surface de caléfaction sur la plaque était plus faible que précédemment).

| temps caléf. | 3 h | 12 h | 13 h | 15 h | 17 h | 18 h | 22 h | 24 h |
|--------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| $C_{\text{BaP}}^{\text{mg/l}}$ | 0,9 | 3 | 3,2 | 3,8 | 5,2 | 6,6 | 7,3 | 12,3 |

Tableau 30

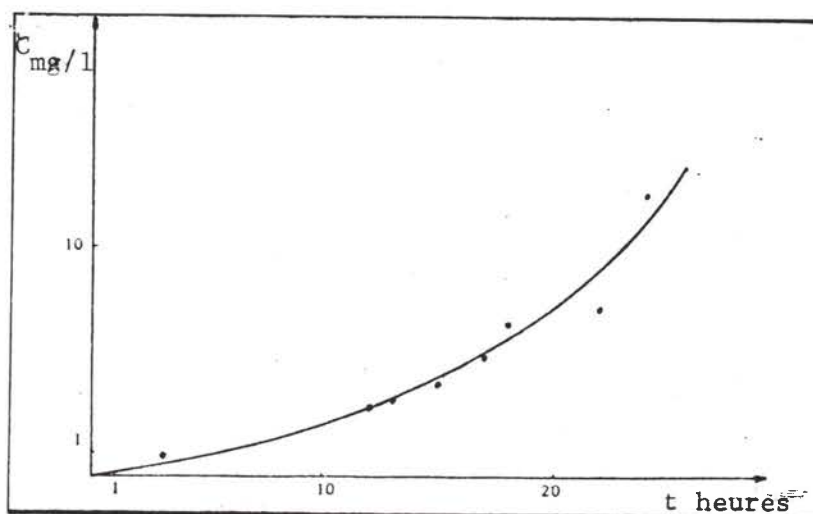


Figure 47 : enrichissement en BaP (2ème essai).

Indépendamment des polyaromatiques, le chromatogramme indique l'apparition de produits plus légers, du type benzéniques substitués. Ceci est confirmé par les analyses pratiquées sur la phase gazeuse piégée par barbotage (analyse par chromatographie gaz, couplée à la spectrométrie de masse) : présence en quantité importante de benzène, toluène, styrène...

Tous ces résultats sont en accord avec les travaux de Badger, si ce n'est une moindre teneur en polyaromatiques formés, ce qui est logique puisque, dans ce cas, seule une faible partie d'huile, en contact avec la surface de caléfaction, est pyrolysée.

Donc il se produit probablement au voisinage de la plaque :

- dès 350°C, un craquage des paraffines lourdes composant l'huile, avec formation d'hydrocarbures légers, tels ceux identifiés par Badger et surtout C. Brackman-Danheux et P. Bradel (38) après craquage de n-décane ; 1-2 butène (C_4H_8), 2 méthyl 1-3 butadiène (C_5H_8), 1-4 pentadiène (C_5H_8) hexène (C_6H_{12}) etc...

- puis, suivant les schémas vus en ce début de chapitre, apparition d'aromatiques et polyaromatiques par recombinaison et déshydrogénation.

III.4.2.4.2. Expérience pendant la phase d'ébullition nucléée : elle démontre l'importance de la température pour l'apparition du phénomène de pysosynthèse. En effet, la plaque a été laissée 5 h dans le bain d'huile WM6 vierge, au régime d'ébullition nucléée vers 550°C : aucun enrichissement notable en polyaromatiques n'a été décelé.

Avec ce dispositif, il n'a pas été possible d'effectuer des expériences à des températures légèrement supérieures, de façon à déterminer le seuil de température efficace, à cause du déclenchement intempestif du phénomène de caléfaction.

III.4.2.5. Atmosphère oxydante : résultats

III.4.2.5.1. Caléfaction. Seul un paramètre expérimental a varié : au lieu de vieillir sous atmosphère d'azote, le bain d'huile est resté à l'air libre. Le régime de caléfaction a été maintenu 11 h. L'analyse de l'huile vieillie dans ces conditions permet d'observer des différences nettes avec l'expérience sous azote :

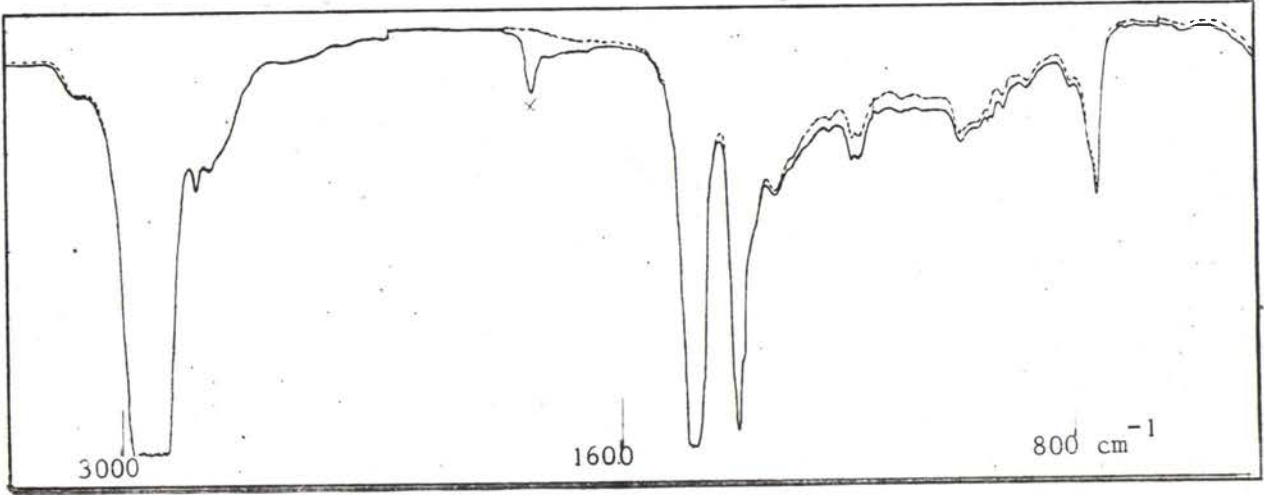


Figure 47 : spectre IR de l'huile après 11 h de caléfaction en atmosphère oxydante.

- la couleur : léger jaunissement
- spectrométrie IR (figure 47 précédente) : rien à 785 et 810 cm^{-1} , par contre apparition d'une bande à 1720 cm^{-1} , caractéristique de produits d'oxydation.

- courbe d'apparition de benzo(a)pyrène en fonction du temps de caléfaction (figure 48) : non seulement l'allure est différente, mais surtout si l'enrichissement est net, il est très inférieur au précédent puisqu'après 11 h, le cap des 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ est à peine franchi.

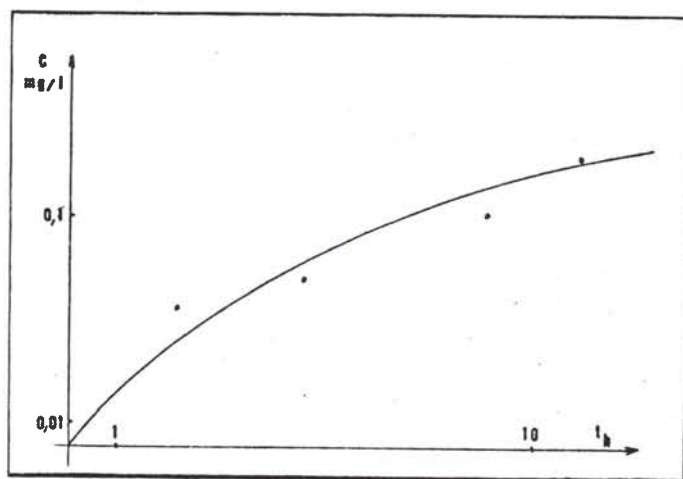


Figure 48 → évolution de la concentration en benzo(a)pyrène au cours de la caléfaction en atmosphère oxydante.

Il est probable que si le craquage se produit normalement, une grande partie des hydrocarbures légers et des polyaromatiques formés s'oxyde, et les réactions de pyrosynthèse s'effectuent avec un rendement faible (concurrence entre oxydation et réaction radicalaire sans intervention de l'oxygène).

Il est intéressant de noter que les valeurs obtenues lors de cette expérience sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les bains de trempe industriels : un vieillissement contrôlé en entreprise reste à faire pour confirmer ces chiffres.

III.4.2.5.2. Sénilimètre : l'expérience a

porté sur un nombre important de cycles : 2 000 trempes successives dont les conséquences sur l'état de l'huile sont illustrées par le tableau 31.

| huile | neuve | 2 000 cycles |
|------------------------|-------|--------------|
| csk 100°C | 7,4 | 10 |
| indice acide mg KOH | 0,01 | 3,62 |
| C (BaP) µg/l | 0,2 | 3,5 |

Tableau 31 : évolution physico-chimique de l'huile après 2 000 trempes successives.

L'oxydation est très importante, ce que démontrent l'indice acide et le spectre (figure 49) d'absorption IR (forte bande à 1720 cm^{-1}). Par contre, le phénomène d'enrichissement en polyaromatiques est à peine marqué, malgré un temps de caléfaction global équivalent à environ 4 h : le rendement de la pyrosynthèse s'est encore réduit.

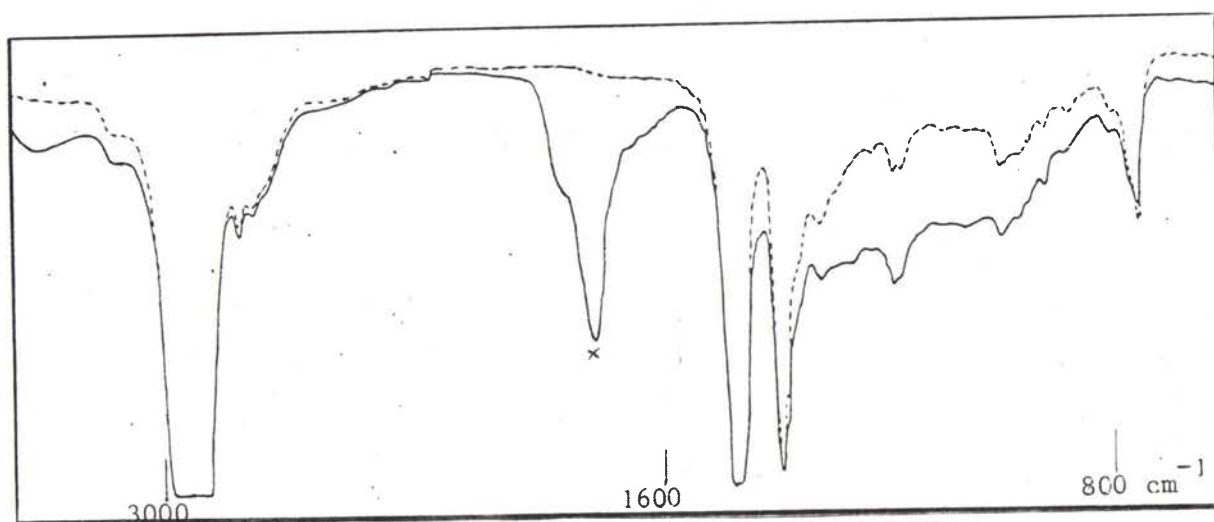


Figure 49 : spectre IR de l'huile après 2 000 trempes successives.

III.5. CONCLUSION

Les mesures en milieu industriel sont délicates d'interprétation étant donné la multiplicité des facteurs intervenant, et il convient d'être prudent avant d'en tirer des conclusions d'ordre général.

Les essais effectués permettent cependant d'avancer que :

- dans la majorité des opérations d'usinage, avec des conditions normales de lubrification, il n'y a pas d'enrichissement vraiment net en polyaromatiques ; dans les cas les plus favorables, cet enrichissement est de toute façon peu important.

- Au contraire, toutes les huiles de trempe usagées présentent une concentration en polyaromatiques importante, ceci étant dû à des phénomènes de pyrosynthèse (du type de ceux décrits dans les expériences de "pyrolyse" au laboratoire) qui interviennent dans le domaine de température 600-900°C.

| |
|---------------------|
| P R E V E N T I O N |
|---------------------|

I. GENERALITES

Nous avons vu au cours de cette étude que les huiles d'usinage livrées aux utilisateurs contenaient généralement des polyaromatiques cancérogènes à des concentrations variables (traces $< C_{BaP} < 200 \mu\text{g/kg}$), les teneurs les plus fortes étant surtout le fait des huiles régénérées.

L'étude des diverses étapes de l'élaboration a permis de constater que c'est la sévérité de l'extraction ou de l'hydrogénation catalytique qui influe sur la concentration finale en polyaromatiques.

Donc, l'obtention en raffinerie de produits sains (quasiment exempts de polyaromatiques cancérogènes) semble possible et dépend plus d'un contrôle rigoureux de produits élaborés que de la nécessité d'introduire des procédés nouveaux de raffinage.

Ce n'est hélas pas le cas des huiles de régénération qui, pour répondre aux mêmes critères, devraient, après distillation, subir une désaromatisation, ce qui évidemment nécessite un certain investissement.

Le problème du cancer du décolleteur devrait donc en principe être résolu par la mise sur le marché de tels produits, d'autant plus que, comme nous l'avons vu, une utilisation rationnelle au cours de l'usinage ne provoque qu'un enrichissement faible, ou même nul. (Pour ce qui concerne les huiles de trempe, l'enrichissement en polyaromatiques peut être très important et si, en utilisation industrielle courante, les contacts cutanés sont rares, il ne faut cependant pas négliger les risques pulmonaires dus à l'apport possible dans l'atmosphère de polyaromatiques, véhiculés par les brouillards d'huile engendrés au niveau des bains de trempe).

II. PROPOSITION DE REGLEMENTATION CHIFFREE

La vérification de l'inocuité des produits livrés aux utilisateurs ne peut se faire, en théorie, que par une expérimentation biologique effectuée

pour chaque cas particulier.

Etant donné la lourdeur de tels essais de cancérogénèse, nous proposons une réglementation préventive, fondée sur la définition d'une valeur chiffrée, représentative de la concentration en polyaromatiques, au-delà de laquelle il y a potentialité cancérogène effective.

Cependant, et c'est le point délicat, il faut donner les critères d'établissement de cette valeur maximale admissible (norme toxicologique) qui permettra au législateur d'élaborer une réglementation applicable dans la pratique.

Plusieurs choix sont possibles :

II.1. Estimer comme certains auteurs qu'une quantité même infime d'un produit cancérogène est susceptible d'induire des tumeurs, et donc n'accepter comme valeur seuil que le chiffre 0 ; cette valeur idéale est rarement compatible avec les réalités techniques.

II.2. S'appuyer sur les études biologiques (essais sur animal) : aucune de celles qui ont été citées (7) à (11) n'est accompagnée d'analyses chimiques permettant une corrélation entre la concentration en polyaromatiques cancérogènes et le pouvoir tumorigène.

Une telle étude de relation dose/effet est en cours actuellement en France (application sur la peau de souris de bases minérales de concentrations croissantes dans une gamme allant de traces à 1 mg/kg de benzo(a)pyrène) et pourrait permettre d'établir une valeur seuil par extrapolation de l'animal à l'homme en introduisant un coefficient de sécurité suffisant.

II.3. Partir des données actuelles :

- épidémiologiques : les études récentes (1) (15) forcent à admettre le rôle cancérogène de certaines huiles industrielles actuelles, ayant des teneurs de l'ordre de la centaine de μg de benzo(a)pyrène par kg.

- techniques : l'industrie est capable actuellement de fournir des huiles hautement raffinées (extraction solvant et hydrotraitement

sévères) de concentration en benzo(a)pyrène inférieure à 0,5 µg/kg. De telles huiles se rapprochent de la qualité "Codex" ou alimentaire dont l'inocuité est établie.

Face à la nécessité concrète de se prononcer sur une norme d'intérêt pratique, il est logique à partir de ces données de proposer une valeur qui soit d'une part, nettement inférieure à 100 µg de benzo(a)pyrène par kg (facteur de sécurité), mais qui d'autre part, reste proche des réalités industrielles, donc légèrement supérieure à 0,5 µg/kg.

La norme de 1 µg/kg (1 ppb) nous semble, en l'occurrence, fort réaliste, en attendant les résultats des expérimentations biologiques en cours.

Il est évident que cette réglementation éventuelle ne devra pas s'appliquer uniquement aux fluides d'usinage, mais à tous les produits d'origine pétrolière susceptibles d'être manipulés ou inhalés, en particulier aux extraits aromatiques, d'autant plus dangereux actuellement que livrés à l'utilisateur sous des appellations nobles, le laissant donc dans l'ignorance de leur toxicité potentielle.

III. REMARQUES

Une autre possibilité d'assainissement du marché des fluides d'usinage serait d'utiliser des produits synthétiques exempts de polyaromatiques, à condition bien sûr de les tester soigneusement avant, afin d'éviter que des composants anodins par eux-mêmes ne réagissent entre eux et forment des produits cancérogènes (nitrosoamines).

Ce n'est pas dans cette voie qu'évoluent les fabricants puisqu'en fait, la pénurie et la cherté des produits pétroliers favorisent (39) d'une part, la récupération et la réutilisation d'huiles usagées, mais aussi la réexploitation de gisements de schistes bitumineux, ce qui, plus que jamais, met en évidence la nécessité d'une réglementation.

CONCLUSION

Une enquête épidémiologique menée dans la région de Cluses par les Docteurs Thony met en évidence l'existence de plus d'une centaine de cas de cancers cutanés chez des ouvriers décolleteurs utilisant des huiles minérales.

La corrélation entre exposition professionnelle à l'huile et les cancers est confirmée par d'autres enquêtes menées dans divers pays.

L'étude sur animal met plus particulièrement en cause les fractions lourdes, en principe riches en polyaromatiques, tandis que le soufre dissous et les hydrocarbures aliphatiques à longue chaîne se révèlent être des agents cocancérogènes.

Notre travail consistait à démontrer l'existence de polyaromatiques cancérogènes dans les huiles d'usinage utilisées ces dernières années.

Pour cela, deux méthodes ont été mises au point au laboratoire :

- la première, après concentration des polyaromatiques et séparation par chromatographie sur couche mince permet de doser le benzo(a)pyrène par spectrofluorimétrie.

- la seconde utilise la chromatographie liquide sous pression pour séparer plus finement et identifier le maximum de constituants du concentrat polyaromatique.

Cet outil analytique nous a permis, dans un premier temps, de déceler de nombreux polyaromatiques dans les huiles minérales, dont plusieurs biologiquement actifs tels : le benzo(b)fluoranthène et le benzo(a)pyrène.

Nous avons ensuite examiné un grand nombre d'échantillons d'huiles d'usinage et d'huiles de base d'origines diverses : toutes contiennent du benzo(a)pyrène dans une fourchette de concentration de 0,2 à 200 µg/kg. Ces variations semblent essentiellement liées au procédé de fabrication, en particulier les huiles de régénération sont généralement plus riches que celles élaborées en raffinerie.

D'autres dérivés pétroliers susceptibles d'être manipulés dans l'industrie ont été analysés, certains comme les extraits aromatiques peuvent contenir jusqu'à 20 000 µg de BaP/kg !

Nous avons poursuivi cette enquête chimique en examinant des échantillons correspondant aux différentes phases de l'élaboration des huiles industrielles, de façon à connaître les divers facteurs influençant le contenu en polyaromatiques du produit fini :

Il apparaît que, pour les bases issues des raffineries, les polyaromatiques existant dans le brut d'origine sont concentrés lors de la distillation, et c'est de la sévérité de la désaromatisation que dépend leur concentration dans le produit final: en effet par extraction solvant ou par hydrocraquage ils peuvent être réduits à l'état de traces (< 0,5 ug de BaP/kg).

Par contre, et c'est une confirmation des premiers essais, l'efficacité de la régénération, telle qu'elle est pratiquée actuellement, n'est pas suffisante car le contenu en benzo(a)pyrène est encore en moyenne de l'ordre de la centaine de µg/kg.

En complément, nous avons étudié l'influence de la température sur le vieillissement des huiles, lors d'opérations industrielles courantes.

Il s'avère que dans la majorité des cas, l'usinage des métaux provoque un enrichissement en polyaromatiques nul ou faible et que, seules, des conditions très sévères donnent lieu à une évolution nette de la concentration en benzo(a)pyrène.

Ce n'est pas le cas des huiles de trempe qui peuvent voir cette concentration augmenter d'un facteur 100. L'enrichissement est dû à un phénomène de pyrosynthèse optimale entre 600 et 900°C.

Des expériences plus suivies en atelier et en laboratoire ont confirmé ces résultats en accord avec le travail fondamental de Badger.

Les éléments apportés par ce travail doivent permettre au législateur d'établir une réglementation susceptible d'éliminer du marché les produits les plus nocifs.

Nous proposons une valeur limite de concentration en benzo(a)pyrène de 1 µg/kg. Ce chiffre réaliste techniquement doit être appliqué, non

seulement aux huiles d'usinage, mais aussi à tout produit pétrolier susceptible d'être manipulé couramment.

La réglementation sur le produit responsable, accompagnée d'une prévention au niveau de l'individu et du milieu de travail, devrait permettre d'éliminer totalement ces cas de cancers cutanés.

| |
|---------------|
| A N N E X E S |
|---------------|

I. MATERIEL, APPAREILLAGE

- Solvants Spectro ou Puriss
 - Merck : Cyclohexane, benzène, éthanol, méthanol.
 - Prolabo : Dichlorométhane.
 - Fluka : Nitrométhane.
 - Riedel : hexane.
- Alumine
 - Aluminoxyd 90 aktiv neutral Merck,
 - 70→230 Mesch Aktiv. 1.
- Cellulose acétylée,
 - MN 300 AC 30 Macherey Nagel.
- Benzo(a)pyrène,
 - Fluka.
- Benzo(b)fluoranthène,
 - Rütgers.
- Evaporateur rotatif,
 - Rotavapor EL Büchi.
- Etaleur de plaques,
 - Camag automatique.
- Agitateur mécanique,
 - Agitelec.
- Spectromètre UV visible,
 - Perkin Elmer 402 ($190 < \lambda < 850$ nm)
- Spectromètre IR,
 - Perkin Elmer ($400 < \nu < 4000$ cm⁻¹)
- Spectromètre de masse,
 - Varian CH7 A, moyenne résolution
 - Simple focalisation (secteur magnétique)
 - Ionisation : Impact électronique.
- Spectrofluorimètre différentiel absolu Fica 55
 - 2 faisceaux de mesure indépendants pour étude différentielle

Excitation et émission corrigées en nombre de quanta
(Compensation en excitation : solution de rhodamine B, en émission : par potentiomètres).

Source lumineuse : lampe au Xénon

Monochromateurs d'excitation et d'émission à 2 réseaux.

- Chromatographe liquide sous pression Varian 8500,

2 pompes à débit constant type seringue

Système de programmation pour gradient

Injection type "stop-flow"

Colonne Micropack CH 10 diam. intér. 8 mm

Détecteur fluorimétrique Labotron FFM 32 à filtres

(excitation 365 nm, émission $<$ 400 nm)

II. OPTIMISATION DE LA SEPARATION DES CONSTITUANTS D'UN MELANGE ETALON

Les expériences ont été pratiquées sur un mélange composé de 22 produits (voir liste ci-dessous) allant du naphthalène (2 cycles) au coronène (7 cycles) en insistant plus particulièrement sur l'optimisation de la résolution des pentacycliques.

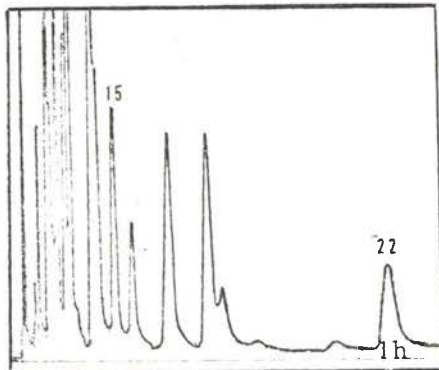
Les molarités de la solution vont de 10^{-3} à $5 \cdot 10^{-3}$ M de façon à harmoniser la réponse du détecteur UV 254.

| | | |
|--------------------|-------------------------|--------------------------|
| 1 Naphthalène | 8 Méthyl -1-Pyrène | 15 Benzo(a)pyrène |
| 2 Phénanthrène | 9 Benzo(a)anthracène | 16 Dibenzo(ah)anthracène |
| 3 Anthracène | 10 Chrysène | 17 Benzo(ghi)pérylène |
| 4 Benzo(c)acridine | 11 Benzo(e)pyrène | 18 Indénopyrène |
| 5 Fluoranthène | 12 Pérylène | 19 1-2-4-5 Dibenzopyrène |
| 6 Pyrène | 13 Benzo(b)fluoranthène | 20 Anthanthrène |
| 7 Triphénylène | 14 Benzo(k)fluoranthène | 21 3-4-8-9 Dibenzopyrène |
| | | 22 Coronène |

II.1. Isocratique

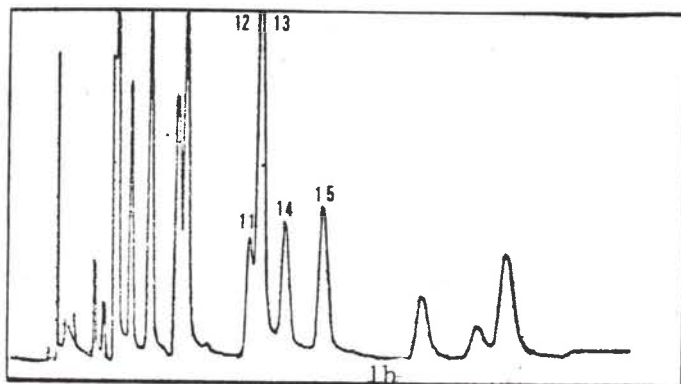
Les premiers essais en élution isocratique (composition de solvant constante) ont débuté par le méthanol pur, puis avec des ajouts de 5 en 5 % d'eau. Le débit était constant à 110 ml/h.

II.1.1. Méthanol : tous les composés sont élués en 1 heure



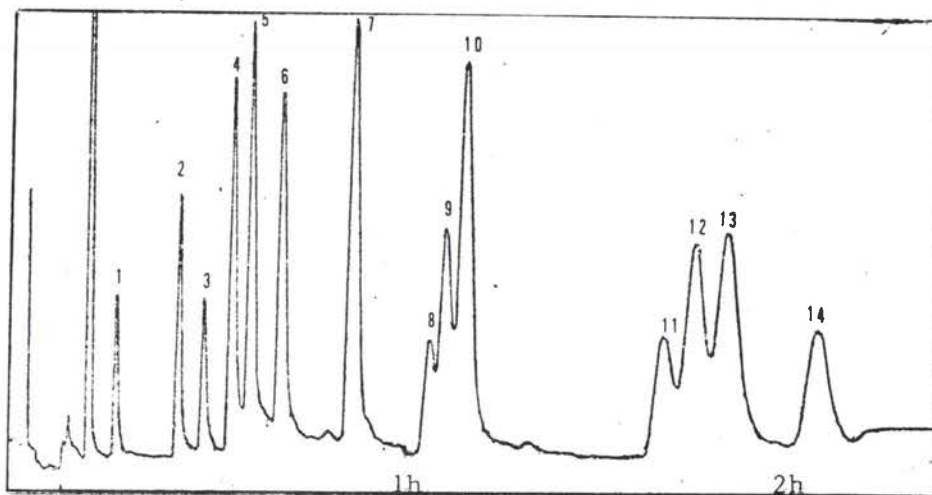
Le benzo(a)pyrène -15- qui sort en 15 mn est bien séparé des autres pentacycliques, mais ceux-ci restent groupés. Les tri et tétracycliques sont encore plus mal résolus.

II.1.2. Méthanol 90 - Eau 10 : l'élution totale se fait en



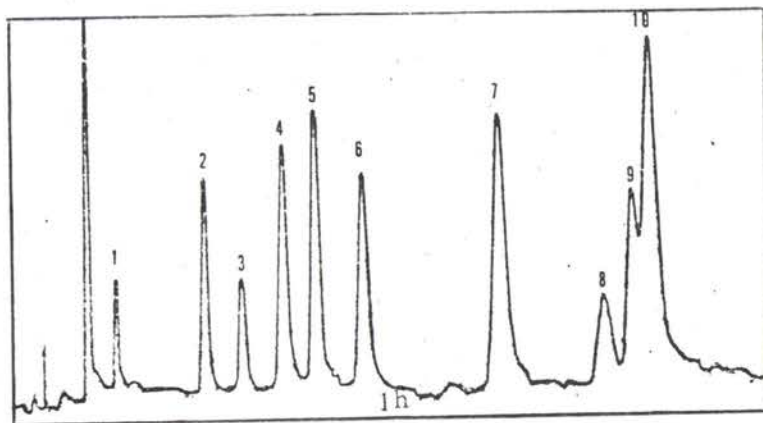
2 heures, dont 50 mn pour le benzo(a)pyrène. La séparation est meilleure que précédemment, mais certains composés sortent encore groupés. C'est le cas des paires méthyl Pyrène-Benzo(a)anthracène et Pérylène-Benzo(b)fluoranthène.

II.1.3. Méthanol 80 - Eau 20 : l'élution totale dure plus



de 4 heures, dont > 125 mn pour le benzo(a)pyrène. La résolution est assez bonne dans l'ensemble, mais les pics commencent à s'étaler à partir des pentacycliques (facteur de capacité trop grand) et le gradient devient nécessaire.

II.1.4. Méthanol 75 - Eau 25 : la durée d'élution totale



n'a pu être déterminée : les pompes sont vides après 4 h 30 mn, alors que le benzo(a)pyrène n'est pas encore sorti.

La résolution est bonne mais le chromatogramme n'est exploitable que pour les tri et tétracycliques.

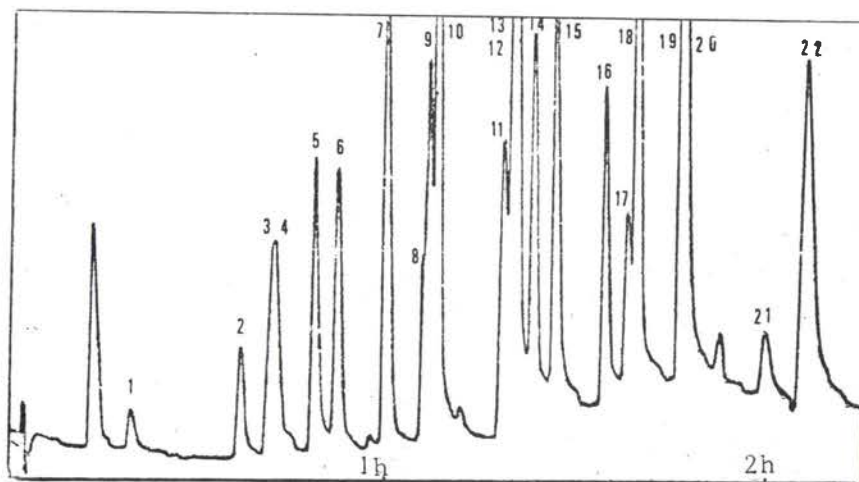
II.2. Gradient d'élution

Les essais précédents suggèrent l'utilisation d'un gradient d'élution pour sortir tous les composés du mélange en un temps raisonnable avec une résolution correcte. Il s'agissait donc d'augmenter au cours de la séparation la quantité de méthanol dans l'eau afin de diminuer le facteur de capacité pour les polyaromatiques les plus lourds.

La composition de départ retenue est le mélange méthanol 70 - eau 30 (une trop forte concentration en méthanol risquant d'être préjudiciable à la séparation des di et tricycliques). Les chromatogrammes suivants faits dans les mêmes conditions de débit et de détection que les précédents illustrent l'optimisation de la séparation en fonction des gradients au détriment

cependant du temps d'élution et de la facilité de détection.

II.2.1. Méthanol 70 → 100 % à 0,35 % mn *

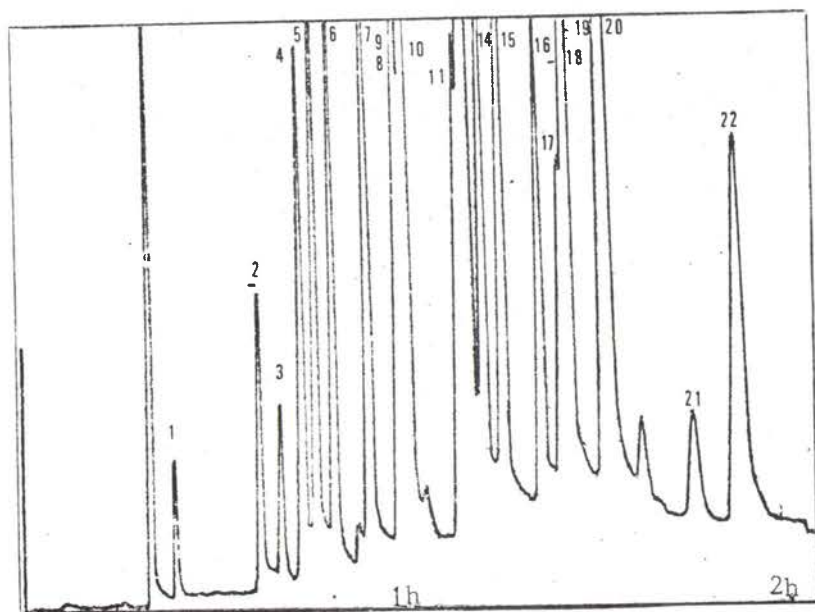


La durée d'élution est de moins de 2 h. Le benzo(a)pyrène sort après environ 75 mn, bien isolé des autres pentacycliques qui, eux, sont mal résolus.

II.2.2. Méthanol 70 → 100 % à 0,28 % mn

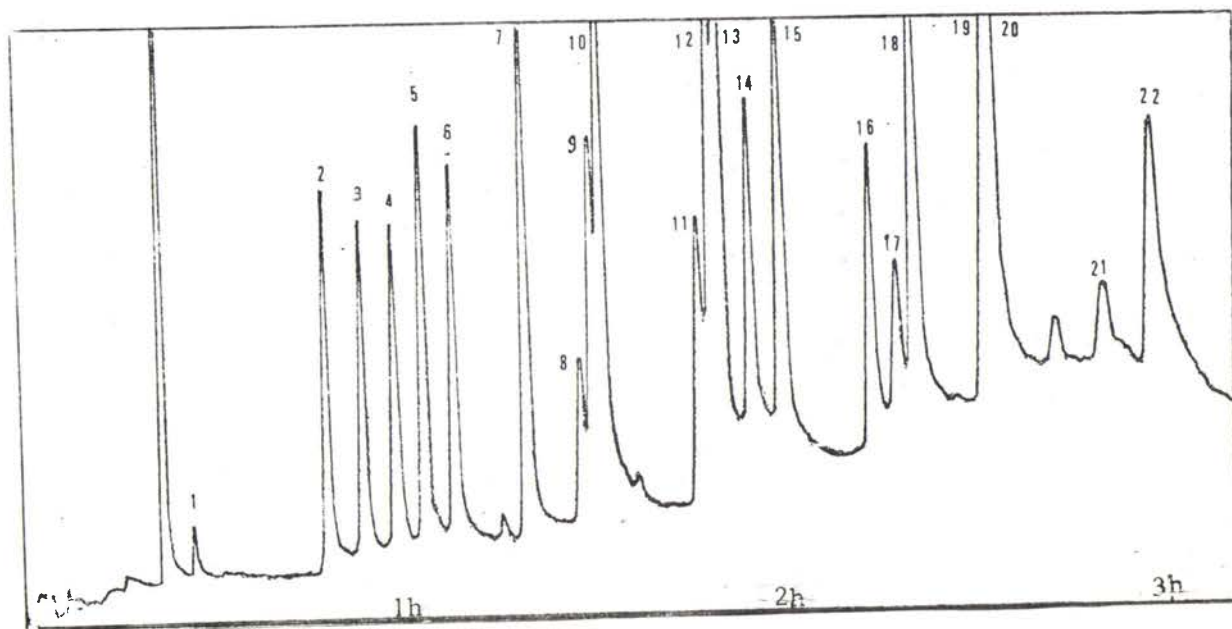
L'élution totale se fait en 130 mn dont 85 pour le benzo(a)pyrène. La résolution est meilleure pour les légers, mais le pérylène -12- et le

* les chiffres indiqués sont absolus ; en fonction d'impératifs techniques inhérents à l'appareillage (dégazage de solvant, contenance des seringues...) le réservoir R_1 est rempli de méthanol pur et R_2 d'un mélange méthanol 65 - eau 35. Le gradient affiché est alors 15 à 100 % de R_1 dans R_2 à 1 % par mn.



benzo(b)fluoranthène -13- sont confondus, de même que le 1-2-4-5
dibenzopyrène -19- et l'anthanthrène -20-.

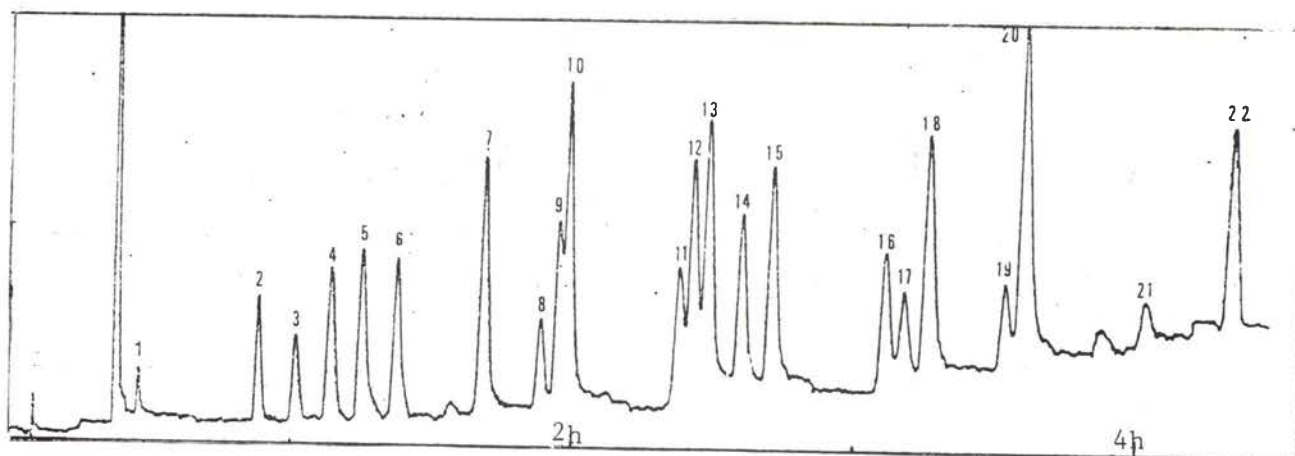
II.2.3. Méthanol 70 → 100 % à 0,18 % mn



Il faut attendre près de 2 h pour voir apparaître le benzo(a)pyrène et 3 h ;
pour le coronène. La résolution devient correcte pour l'ensemble des pics,

en particulier le pérylène -12- et le benzo(b)fluoranthène -13- qui se distinguent, mais le 1-2-4-5 dibenzopyrène -19- et l'anthanthrène -20- restent groupés.

II.2.4. Méthanol 70 \longrightarrow 100 % à 0,11 % mn



La résolution est presque parfaite, c'est en particulier la seule expérience qui permet la séparation de 1-2-4-5 dibenzopyrène et de l'anthanthrène. Evidemment, le temps d'analyse s'est encore accru puisqu'il est de plus de 4 h dont 2 h 45 pour le benzo(a)pyrène.

III. VALEUR DES ANALYSES

Malgré l'extrême complexité des mélanges à analyser, il est nécessaire d'avoir une idée de la répartition et de la teneur des polyaromatiques dans une huile, afin d'apprécier par une analyse chimique l'éventuelle potentialité cancérogène de celle-ci. Pour cela, s'offrent 2 possibilités :

- le dosage d'un élément chimique défini choisi comme traceur et considéré représentatif de la famille des polyaromatiques et du pouvoir cancérogène de l'huile.
- le dosage global de toute la famille des tétra, penta et hexacycliques parmi lesquels se trouvent les éléments biologiquement actifs.

III.1. Représentativité du benzo(a)pyrène

Jusqu'à présent, la plupart des auteurs qui ont tenté d'effectuer le contrôle des potentialités cancérogènes de produits industriels ou d'atmosphère contenant des polyaromatiques dosent un seul élément, en l'occurrence le benzo(a)pyrène. Même si les progrès en chromatographie permettent d'en mesurer d'autres, c'est presque toujours lui qui est pris en référence pour évaluer à long terme les dangers présentés par un produit industriel ou alimentaire, une ambiance d'atelier, etc...

Ces auteurs (40) et (41) s'accordent en effet sur sa représentativité fondée d'une part, sur le fait qu'il est à l'état pur l'un des polyaromatiques les plus actifs biologiquement, et d'autre part sur le fait qu'il est présent de façon très universelle dans les échantillons riches en polyaromatiques. Cependant, d'autres raisons ont dicté ce choix, qui sont, elles, d'ordre analytique : ses particularités spectroscopiques ou chromatographiques en font un élément facile à isoler et à identifier.

Ce choix n'est pourtant pas tout à fait satisfaisant, car on peut se demander si le benzo(a)pyrène accompagne toujours les autres polyaromatiques cancérogènes, et si les concentrations respectives restent du même ordre de grandeur.

III.2. Dosage des polyaromatiques totaux par gravimétrie

Cette méthode, en principe rapide et peu coûteuse *, consiste à peser l'extrait aromatique d'une huile obtenu soit :

- par extraction liquide-liquide
- par extraction sur colonne chromatographique classique
- combinaison des deux.

En plus de la pesée, l'extrait pur peut être caractérisé par d'autres paramètres, tels l'indice de réfraction, l'absorption UV, l'émission de fluorescence...

Le gros inconvénient de ce genre de méthode est la pratique "en aveugle" consistant à peser une fraction dont on ignore en fait la composition exacte. Un spectre de masse donnerait des indications intéressantes en relevant, par exemple comme Bingham (10) les pics caractéristiques des familles dangereuses (242, 252, 266).

Il est tout de même possible d'avoir une bonne idée de la teneur globale en polyaromatiques et de classer divers produits suivant ces valeurs.

III.3. Fiabilité de ces méthodes

La seule façon de les tester est évidemment d'essayer de corrélérer les résultats analytiques avec les tests sur animal. On ne peut donc pour l'instant juger laquelle est la plus représentative, ceci est d'autant plus important que les classements obtenus sur un échantillonnage d'huiles de base ne correspondent pas du tout, tant pour les méthodes globales entre elles que par rapport au dosage du benzo(a)pyrène (voir tableau).

Il faut donc rester prudent lors de leur interprétation et ne les considérer que comme des indicateurs grossiers de la teneur en polyaromatiques d'une base pétrolière.

* c'est son principal intérêt pour les tests de contrôle à la production.

| Base | a | b | c | d | e | f | g | h | i | j | k |
|------------|-----|-----|----|-----|------|----|-----|-----|-----|------|------|
| BaP µg/kg | 0,3 | 3,8 | 2 | 0,4 | 340 | 2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,3 |
| Classement | 6 | 2 | 3 | 5 | 1 | 3 | 9 | 8 | 9 | 9 | 6 |
| HPA g/kg | 62 | 27 | 49 | 8,7 | 70,8 | 38 | 20 | 9,5 | 30 | 11,3 | 10,1 |
| Classement | 2 | 6 | 3 | 11 | 1 | 4 | 7 | 10 | 5 | 8 | 9 |

Tableau: Classement du potentiel cancérigène d'une huile suivant la méthode.

IV. REGENERATION: HUILES APRES ACIDIFICATION.

Comme pour les produits de raffineries, nous avons vu qu'il était très difficile d'avoir l'échantillonnage homogène: huile récupérée → huile après acidification → huile régénérée.

C'est pourquoi nous avons seulement comparé (voir II.4.2.) les ordres de grandeur des teneurs en benzo(a)pyrène des huiles récupérées et des bases régénérées.

Nous nous sommes tout de même procurés 2 échantillons intermédiaires (entre les opérations d'acidification et de distillation) que nous avons analysés

Sopaluna: 6 µg/kg

Pétrocarbol: 14 µg/kg

Les concentrations en benzo(a)pyrène sont faibles. Or la plupart des huiles régénérées analysées au laboratoire présentent des teneurs nettement plus importantes. Il semble donc que les produits, parfaitement raffinés par le traitement acide, s'enrichiraient en polyaromatiques au cours de la dernière étape de la régénération: la distillation.

L'analyse de plusieurs autres huiles après acidification pourrait confirmer ce phénomène, à défaut de l'expliquer (à moins que la distillation soit faite dans des conditions telles qu'il y ait craquage et possibilité de réarrangement moléculaire pour éventuellement former des polyaromatiques...)

| |
|---------------------------|
| B I B L I O G R A P H I E |
|---------------------------|

- (1) C. et J. THONY,
 "Le cancer du décolleteur"
 Centre de médecine du travail de Cluses 1970, 175 p.
- (2) A. SCOTT,
 "Cancers in mineral oils refineries"
 International conference on cancer, London 1938.
- (3) BRIDGE and HENRY,
 "Industrial cancer"
 International conference on cancer, London 1938.
- (4) C.N.D. CRUICKSHANK and J.R. SQUIRES,
 "Skin cancer in the engineering industry from the use of mineral oils"
 Brit. J. Industr. Med. 1952,9(1),74-79.
- (5) H.A. WALDRON, A.J. BROWN, J.A.H. WATERHOUSE,
 "Report on a study of occupational skin cancer"
 University of Birmingham 1975,88p.
- (6) C.C. TWORT and H.R. ING,
 "Mule spiners cancer and mineral oils"
 Lancet 1928,1,752-754.
- (7) J.P.W. GUILMAN and S.D. VESSELINOVITCH,
 "Cutting oils and squamous cell carcinoma"
 Brit. J. Industr. Med. 1955,12(3),244-248.
- (8) W.E. SMITH,
 "Experimental analysis of the carcinogenic activity of certain petroleum products"
 Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. 1951,4(4),299-314.

- (9) MEDICAL RESEARCH COUNCIL,
"The carcinogenic action of mineral oils: a chemical and biological study"
Special report 306 1968, 251 p.
- (10) E. BINGHAM, A.W. HORTON, R. TYE,
"The carcinogenic potency of certain oils"
Arch. Environ. Health 1965,10,449-451.
- (11) H. OSANAÏ,
"An experimental study on dermatitis caused by refined mineral oils and their products"
Rado kagaku 1975,51(9),525-541.
- (12) D. HOFFMANN, W.E. BLONDINELL, E.L. WYNDER,
"Carcinogenicity of methylchrysenes"
Science 1974,183(421),215-216.
- (13) R.A. DEAN and J.F. FORD,
"Discussions on carcinogenic studies of Kuwait crude oil with W. CARRUTHERS of the M.R.C."
Visit note VN 5/65 dated 15-3 -1965.
- (14) W. GRÄF und Chr. WINTER,
"3-4 Benzpyren im Erdöl"
Archiv für Hygiene und Bakteriologie 1968,152(4),289-293.
- (15) J.F. Mc KAY and D.R. LATHAM,
"Polyaromatic hydrocarbons in high boiling petroleum distillates"
Anal. Chem. 1973,45(7),1050-1055.
- (16) G. GRIMMER und H. BÖHNKE,
"Anreicherung und gas-chromatographische Profil Analyse der Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Schmieröl"
Chromatographia 1976,9(1),30-40.

- (17) A.W. HORTON,
"Carcinogenesis of the skin II.
The acceleratory properties of aliphatic and related hydrocarbons"
Cancer Research 1957,17,758-766.
- (18) J. SICE,
"Tumour promoting activity of n-alkanes and n-alkanols"
Toxicol. App. Pharmacol. 1966,9(1),70-74.
- (19) A.W. HORTON, E.L. BINGHAM, J.G. BURTON, R. TYE,
"Carcinogenesis of the skin III.
The contribution of the elemental sulfur and organic sulfur compounds"
Cancer Research 1965,25,1759-1763.
- (20) R.W. BALDWIN, G.J. CUNNINGHAM and D. PRATT,
"Carcinogenic action of motor engine oil additives"
British Journal of Cancer 1964,18,503-507.
- (21) D. HOFFMANN and E. WYNDER,
"Analytical and biological studies on gasoline engine exhaust"
National cancer Institute Monograph n°9,91-116.
- (22) R.E. SCHAAD,
"Chromatographie polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe"
Chromatographic Reviews 1970,13,61-82.
- (23) G. CHATOT, R. DANGY CAYE, R. FONTANGES,
"Etude des hydrocarbures polycycliques de l'atmosphère"
J. Chromatog. 1972,72,202-206.
- (24) R.C. LAO, R.S. THOMAS, H. OJA, L. DUBOIS,
"Application of a gas Chromatograph-mass spectrometer-data processor
combination to the analysis of the polycyclic aromatic hydrocarbons
content of airborne pollutants"
Anal. Chem. 1973,45(6),912.

- (25) M. MARTIN,
"Etude de la chromatographie en phase liquide sous pression.
Application à l'analyse des hydrocarbures aromatiques polynucléaires"
Thèse Paris VI 29 juin 1973.
- (26) M.C. LOPEZ,
"La chromatographie liquide haute pression et son application à la
séparation des hydrocarbures polycycliques aromatiques contenus dans les
poussières atmosphériques et les résidus de combustion"
Rapport CEA R.4678 Septembre 1975.
- (27) H. BODEN,
"The determination of benzo(a)pyren in coal tar pitch volatiles using
HPLC with selective UV detection"
J. of chromat. science 1976,14,392-395.
- (28) H.L. BOITEAU, M. ROBIN, S. GELOT,
"Identification et microdosage des hydrocarbures polycycliques par
spectrométrie infra-rouge"
J.E.T. 1972,5,293-301.
- (29) B. MUEL et G. LACROIX,
"Caractérisation et dosage du 3-4 benzopyrène par spectrométrie de
luminescence à -190°C.
Bull. Soc. Chim. F. 1960,5,2139-2147.
- (30) B.D. TEBBENS, J.F. THOMAS, M. MUKAI,
"Particulate air pollutants resulting from combustion"
University of California 1962,53p.
- (31) K.F. LANG, H. BUFFLEB, M. ZANDER,
"Pyrolysen von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen"
Erdöl und Kohle, Erdgas Petrochemie 1963,(9),944-946.
- (32) G.M. BADGER,
"The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures"
J. Chem. Soc. 1958,2449-2452.

- (33) G.M. BADGER, S.D. JOLAD, T.M. SPOTSWOOD,
"The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures.
Part. XXV. The pyrolysis of indene"
Austr. J. Chem. 1966,19,85-93.
- (34) G.M. BADGER, R.W.L. KIMBER, J. NOVOTNY,
"The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures.
Part. XXI. The pyrolysis of n-butylbenzene over a range of temperatures
from 300 to 900°C at 50°C intervals.
Austr. J. Chem. 1964,17,778-786.
- (35) M.J. GANIER,
"Suivi d'une huile de coupe entière dans une opération de décolletage"
Rapport CETIM Avril 1976.
- (36) M. St YVES,
"La coupe et les émulsions"
Le décolletage 1976,13,23-36.
- (37) B. CORTINCHI-CARNUS,
"Comportement thermique et chimique de liquides caloporteurs au cours de
la trempe"
Thèse Nancy Avril 1977.
- (38) G. BRACKMAN-DANHEUX et P. BRADEL,
"Identification des produits de craquage thermique du n-décane par
couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse"
J. of Chromat. 1975,106,395-400.
- (39) First international conference on waste oil recovery and reuse.
Chem. Eng. News Février 1974,p 26.
- (40) E. SAWICKI,
"Pollution de l'environnement et risques cancérogènes"
Lyon CIRC Novembre 1975.

{41) L.M. SHABAD et H. FONTANGES,

"Pollutions de l'environnement et risques cancérogènes"

Lyon CIRC Communications personnelles Novembre 1975.

| |
|-------------------------------------|
| T A B L E D E S M A T I E R E S |
|-------------------------------------|

AVANT PROPOS p.1

I. Etude clinique p.1

II. Etude factorielle et importance du risque p.2

II.1. Influence des divers facteurs

II.2. Nature des huiles utilisées

II.3. Importance du risque

LES HUILES: GENERALITES p.5

I. Historique p.5

II. Origine et composition p.5

II.1. Huiles naturelles

II.2. Huiles anthracéniques

II.3. Huiles de schistes

II.4. Huiles minérales

II.4.1. Distillation de pétrole

II.4.2. Huiles régénérées

II.5. Huiles de synthèse

III. Caractérisation des huiles p.8

III.1. Viscosité

III.2. Autres paramètres

IV. Utilisation des huiles p.10

IV.1. Huiles blanches

IV.2. Huiles moteurs

IV.3. Huiles d'usinage

IV.4. Huiles de trempe

IV.5. Huiles diverses

IV.6. Extraits aromatiques

V. Les additifs p.11

V.1. Généralités

V.2. Huiles moteurs

V.3. Huiles d'usinage

HUILES MINERALES ET CANCERS CUTANES p.13

- I. Activité sur l'homme p.13
- II. Activité sur l'animal p.15

RECHERCHE DES AGENTS ETIOLOGIQUES p.20

- I. Les polyaromatiques p.20
 - I.1. Eventualité de présence p.20
 - I.2. Polyaromatiques et pouvoir cancérogène p.21
 - I.2.1. Historique
 - I.2.2. Polyaromatiques non substitués
 - I.2.3. Polyaromatiques alkylés
 - I.2.4. Les hétérocycles
 - I.3. Mise en évidence des polyaromatiques dans les huiles p.26
 - I.3.1. Années 1960
 - I.3.2. Années 1970
- II. Les cocancérogènes p.28
- III. Les additifs p.29
 - Note: Les nitrosoamines

METHODES ANALYTIQUES p.31

- I. Concentration p.31
- II. Séparation p.32
 - II.1. Sur papier
 - II.2. Sur colonne
 - II.3. Sur couche mince
 - II.4. Chromatographie gaz
 - II.5. Chromatographie liquide sous pression
- III. Identification et dosage p.35
 - III.1. Chromatographie
 - III.2. Spectrométrie infra-rouge
 - III.3. Spectrométrie de masse
 - III.4. Absorption UV et fluorimétrie

INTRODUCTION p.39

METHODES ANALYTIQUES p,40

- I. Premiers essais p.40
- II. Dosage du benzo(a)pyrène p.40
 - II.1. Concentration p.40
 - II.1.1. Extraction liquide-liquide
 - II.1.2. Passage sur colonne
 - II.2. Séparation p.41
 - II.3. Dosage p. 43
 - II.4. Mode opératoire p.45
 - II.5. Remarques p. 46
- III. Chromatographie en phase liquide sous pression p. 46
 - III.1. Généralités p. 46
 - III.2. Optimisation p. 47
 - III.3. Appareillage p. 47
 - III.4. Choix des divers paramètres p. 48
 - III.4.1. Système
 - III.4.2. Colonne
 - III.4.3. Détection
 - III.5. Séparation p. 51
 - III.6. Application aux huiles p. 52

RESULTATS p. 54

- I. Mise en évidence de polyaromatiques dans les huiles p. 54
 - I.1. Etude qualitative p. 54
 - I.1.1. Chromatographie sur couche mince et spectrofluorimétrie p. 54
 - I.1.1.1. Huile anthracénique
 - I.1.1.2. Huile d'origine pétrolière
 - I.1.2. Chromatographie liquide sous pression p. 59
 - I.2. Etude quantitative p. 62
 - I.2.1. Huiles d'usinage p. 63
 - I.2.1.1. Huiles pleines
 - I.2.1.2. Huiles solubles

- I.2.2. Huiles de base p. 64
 - I.2.2.1. Bases pétrolières
 - I.2.2.2. Bases de régénération
- I.2.3. Produits divers p. 65
- II. Elaboration des huiles p. 68
 - II.1. Introduction p. 68
 - II.2. Généralités p. 68
 - II.2.1. Historique
 - II.2.2. Distillation sous vide
 - II.2.3. Désasphaltage au propane
 - II.2.4. Extraction des aromatiques
 - II.2.5. Déparaffinage
 - II.2.6. Finition
 - II.2.7. Traitement catalytique à l'hydrogène
 - II.2.7.1. Traitement modéré
 - II.2.7.2. Hydrocraquage
 - II.3. Raffinage et polyaromatiques p. 71
 - II.3.1. Distillation p. 72
 - II.3.1.1. Produits prélevés en raffinerie
 - II.3.1.2. Distillation au laboratoire
 - II.3.1.2.1. Répartition du benzo(a)pyrène
 - II.3.1.2.2. Autres polyaromatiques
 - II.3.1.3. Facteur de concentration
 - II.3.2. Extraction solvant p. 77
 - II.3.2.1. Généralités
 - II.3.2.2. Echantillons "pilotes"
 - II.3.3. Déparaffinage p. 80
 - II.3.4. Hydrogénation p. 80
 - II.3.4.1. Modification chimique
 - II.3.4.2. Efficacité
 - II.3.5. Conclusion p. 83
 - II.4. Régénération d'huiles usagées p. 83
 - II.4.1. Technique
 - II.4.2. Efficacité de la régénération
- III. Vieillissement des huiles p. 86
 - III.1. Introduction p. 86
 - III.2. Phénomène de pyrosynthèse p. 86

- III.2.1. Premières études
- III.2.2. Badger
- III.3. Huiles d'usinage p. 90
 - III.3.1. Prélèvements en entreprise p. 90
 - III.3.2. Vieillissements contrôlés p. 91
 - III.3.2.1. Essais préliminaires
 - III.3.2.2. Expérience décisive
 - III.3.2.2.1. Expérience
 - III.3.2.2.2. Résultats
 - III.3.2.3. Ultime essai
- III.4. Huiles de trempe p. 99
 - III.4.1. Prélèvements en industrie p. 99
 - III.4.2. Etude expérimentale p. 100
 - III.4.2.1. Choix de l'huile
 - III.4.2.2. Températures
 - III.4.2.3. Appareillage
 - III.4.2.3.1. Sénilimètre
 - III.4.2.3.2. Régime permanent
 - III.4.2.4. Atmosphère inerte
 - III.4.2.4.1. Caléfaction
 - III.4.2.4.2. Ebullition nucléée
 - III.4.2.5. Atmosphère oxydante
 - III.4.2.5.1. Caléfaction
 - III.4.2.5.2. Sénilimètre
- III.5. Conclusion p. 110

PREVENTION p. 111

- I. Généralités p. 111
- II. Proposition de réglementation chiffrée p. 111
 - II.1. Valeur 0 p. 112
 - II.2. Etude sur animal p. 112
 - II.3. Valeur proposée p. 112
- III. Remarques p. 113

CONCLUSION p. 114

ANNEXES p. 117

I. Matériel - Appareillage p. 117

II. Optimisation de la séparation des constituants d'un mélange étalon p.119

II.1. Isocratique p. 119

II.2. Gradient d'élution p. 121

III. Valeur des analyses p. 125

III.1.Représentativité du BaP p. 125

III.2.Dosage des polyaromatiques totaux p. 126

III.3.Fiabilité de ces méthodes p. 126

IV. Régénération : huiles après acidification p. 128

BIBLIOGRAPHIE p. 129

TABLE DES MATIERES p. 135