

Tout ce que vous avez toujours voulu savoir sur la biodégradabilité des lubrifiants et des graisses

Vincent Bouillon, Eurofins BFB Oil Research S.A; Les Isnes (Gembloux); Belgique



1. Introduction

Le développement durable est une des préoccupations majeures de l'industrie des lubrifiants. Les efforts en cette matière sont nombreux et les lubrifiants font partie de la solution. Le potentiel des lubrifiants à réduire les frottements et l'usure, à prévenir la surchauffe, à réduire la consommation d'énergie et à augmenter la durée de vie des équipements est essentiel pour les industries qui les utilisent.

Néanmoins, nous ne devons pas oublier que les lubrifiants peuvent être nocifs, dangereux et causer des effets indésirables à long terme sur l'environnement. Une seule goutte de lubrifiant peut contaminer une grande quantité d'eau souterraine et la rendre impropre à sa consommation. Malgré les nombreux efforts déployés pour récupérer, régénérer et raffiner les lubrifiants, il est reconnu que plus de cinq millions de tonnes de lubrifiants ne sont pas collectées et sont rejetées dans l'environnement chaque année dans le monde.



Les substances biodégradables sont éliminées facilement des égouts, des stations d'épuration ou directement de l'environnement, empêchant ainsi leur infiltration dans les eaux souterraines.

La biodégradabilité est par conséquent l'une des propriétés intrinsèques les plus importantes des substances lorsqu'il s'agit de déterminer leur danger potentiel pour l'environnement.

1.1 Pourquoi évaluer la biodégradabilité

L'exposition des produits chimiques organiques à l'environnement dépend de leurs taux de biodégradation et, par conséquent, est un paramètre clé pour estimer le risque d'effets indésirables à long terme sur l'environnement. C'est pourquoi les données sur la biodégradation sont demandées dans de très nombreuses réglementations, directives, lois et labels (VIDA, VGP, EEL, DSD, DPD, CLP, REACH, GHS, WGK, SDS et LCA).

2. Stratégie générale pour l'évaluation la biodégradabilité

Une approche adaptée permet d'organiser les tests de biodégradabilité en une stratégie générale qui suit trois étapes :

- Tout d'abord, la biodégradabilité aérobie est évaluée via un test de biodégradabilité immédiate.
- Si le résultat du test de biodégradabilité immédiate est négatif, une analyse à l'aide d'un test de simulation peut être effectuée pour obtenir des données décrivant le taux réel de biodégradation dans l'environnement. Alternativement, ou en complément, un test de biodégradabilité inhérente peut être réalisé afin de générer des données décrivant la biodégradabilité potentielle dans des conditions aérobies optimisées, comme dans les stations d'épuration.
- Enfin, la biodégradabilité potentielle en conditions anoxiques peut être examinée dans un test de biodégradabilité anaérobie.

¹(<https://www.lube-media.com/oil-industry-abbreviations/>), Ed

2.1 Utilisez le terme adéquat

De nombreux termes sont associés à la biodégradabilité : primaire, immédiate, potentielle, inhérente, ultime, facile, rapide, test de simulation, transformation abiotique, ... Tous ces termes sont associés à des méthodes d'essai spécifiques et leurs significations sont clairement définies dans les directives de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Économiques).

La biodégradation **primaire** s'intéresse à l'altération de la structure chimique d'une substance, provoquée par une action biologique et pouvant entraîner la perte d'une propriété spécifique de cette substance. Les tests effectués en laboratoire pour évaluer la biodégradation primaire sont principalement basés sur une analyse spécifique de la disparition de la substance testée ou de la concentration des substances intermédiaires formées.

Bien que les résultats de ces tests soient informatifs, un résultat positif ne peut toutefois pas être considéré comme une preuve que la substance testée se biodégradera rapidement dans l'environnement.

Les tests de biodégradabilité **inhérente, potentielle et intrinsèque** présentent des conditions plus favorables à la biodégradation. Les procédures appliquées permettent une exposition prolongée de la substance d'essai aux micro-organismes et un faible rapport entre la substance d'essai et la biomasse, ce qui offre plus de chance d'obtenir un résultat positif. Certains de ces essais peuvent également être réalisés en utilisant des micro-organismes préalablement exposés à la substance testée, ce qui peut entraîner une augmentation significative du taux de dégradation compte tenu de l'adaptation de la substance d'essai aux micro-organismes.

En raison des conditions favorables utilisées dans ces essais, on ne peut généralement pas prédire une biodégradation rapide dans l'environnement des produits chimiques intrinsèquement ou potentiellement biodégradables. On peut toutefois attester que la substance d'essai présente un fort potentiel de biodégradabilité.

La biodégradation aérobie **ultime, immédiate et facile** se réfère au niveau de dégradation atteint lorsque la substance d'essai est entièrement dégradée par les micro-organismes, produisant du dioxyde de carbone, de l'eau, des sels minéraux et de nouveaux constituants cellulaires microbiens (biomasse).

Ces tests sont si sévères que les résultats positifs sont sans équivoque, et l'on peut supposer que le produit chimique subira une biodégradation rapide et définitive dans l'environnement. Dans ce cas, il n'est normalement pas nécessaire d'approfondir l'étude de la biodégradabilité de cette substance d'essai.

Les essais de **biodégradabilité par simulation** simulent la dégradation dans un environnement spécifique avec des conditions réalistes (biomasse indigène, température, sol, sédiments ou surfaces permettant la sorption du produit chimique et une faible concentration de la substance testée). La biodégradation est mesurée soit par des techniques de marquage radioactif, soit par des analyses chimiques spécifiques.

Souvent, une étape importante de la dégradation des produits chimiques dans l'environnement, qui peut se produire avant la biodégradation, est la **dégradation abiotique** c'est-à-dire sans la présence de micro-organismes ; elle comprend l'oxydation, la photolyse et l'hydrolyse.

Bien que la transformation abiotique ne soit en elle-même qu'une dégradation primaire, les produits formés par ces processus abiotiques peuvent être davantage biodégradés par les micro-organismes.

3. Principe général de la biodégradabilité et méthodes d'essai

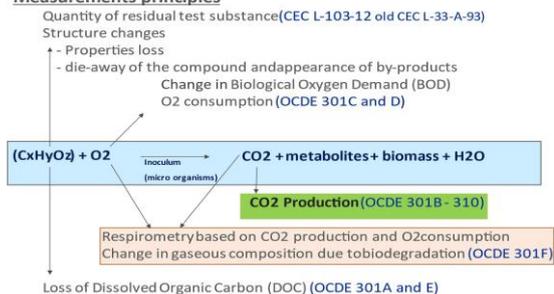
Une solution ou une suspension de la substance d'essai dans un milieu minéral est inoculée et incubée pendant 28 jours dans des conditions aérobies, dans l'obscurité ou sous une lumière diffuse. La quantité de carbone organique dissous (COD) dans la solution d'essai due à l'inoculum doit être maintenue aussi basse que possible par rapport à la quantité de carbone organique provenant de la substance testée. L'activité endogène de l'inoculum est prise en compte en effectuant des mesures en parallèle avec l'inoculum mais sans substance d'essai, bien que l'activité endogène des cellules en présence d'un produit chimique ne corresponde pas exactement à celle du contrôle endogène.

Un composé de référence est testé en parallèle pour vérifier le bon fonctionnement des procédures. En général, la dégradation est suivie par la détermination de paramètres tels que la perte de COD, la production de CO₂, la consommation d'oxygène et la respirométrie ; avec des respiromètres automatiques, la mesure est continue. Le COD est parfois mesuré en plus d'un autre paramètre, mais cela n'est généralement fait qu'au début et à la fin de l'essai. Une analyse chimique spécifique peut également être utilisée pour évaluer la dégradation primaire de la substance testée et déterminer la concentration de toute substance intermédiaire formée.



Biodegradability Evaluation

Measurements principles



4. Informations complémentaires sur la biodégradabilité des lubrifiants

4.1 La méthode d'essai la plus appropriée pour les lubrifiants et les graisses

Les lubrifiants et les graisses sont généralement des composés organiques peu solubles dans l'eau, classés comme substances de test difficiles et nécessitant un mode de préparation approprié pour obtenir des résultats de test fiables.

Tout d'abord, les méthodes applicables se limitent à la production de CO₂ (OCDE 301B ou méthodes de test équivalentes) et à la respirométrie (OCDE 301F ou méthodes de test équivalentes).

Pour ce qui est de la respirométrie, la formule de la substance testée et sa pureté, ou les proportions relatives des composants majeurs, doivent être connues, afin que la DThO (Demande Théorique en Oxygène) puisse être calculée. Il arrive que la DThO ne puisse pas être calculée parce que la substance soumise à l'essai est insuffisamment connue, la DCO (Demande Chimique en Oxygène) peut alors être utilisée pour calculer le pourcentage de dégradation, mais il faut garder à l'esprit que, selon l'OCDE, cela peut conduire à des résultats erronés.

La méthode de test de biodégradabilité la plus appropriée pour les lubrifiants et les graisses est basée sur la production de CO₂ ; c'est le paramètre adopté pour la récente méthode de test EN 17181, dédiée aux fluides hydrauliques entièrement formulés, qui inclut également le meilleur mode de préparation.

4.2 Le meilleur mode de préparation

L'ISO 10634 fournit des directives pour la préparation et le traitement des composés organiques peu solubles dans l'eau en vue de l'évaluation ultérieure de leur biodégradabilité ultime dans un milieu aqueux.

Plusieurs techniques d'introduction de la substance dans le milieu d'essai sont proposées, telles que l'ajout direct, la dispersion par ultrasonique et un traitement physique, l'adsorption sur un support inerte, et l'utilisation d'émulsifiants ou de solvants non biodégradables.

La réalisation de tests de biodégradabilité sur les lubrifiants et les graisses nécessite une technique d'introduction qui facilite la biodisponibilité de la substance testée, réduit l'adsorption potentielle sur les parois du flacon de test, ne modifie pas la structure chimique (dispersion par ultrasons), évite toute contamination du support et l'interférence d'un solvant ou d'un émulsifiant, et maintient autant que possible l'homogénéité.

La meilleure technique pour les huiles et les graisses est donc l'introduction par adsorption sur un support inerte, suivie de l'évaporation du solvant volatil utilisé.

4.3 Facteurs influençant la biodégradation aérobie

Plusieurs facteurs peuvent influencer la biodégradation aérobie :

- La ramification des chaînes d'hydrocarbures
- La longueur des chaînes d'hydrocarbures et poids moléculaire
- Le degré d'insaturation
- La toxicité vis-à-vis des micro-organismes
- La présence de composés oxygénés, ...
- La stabilité de la substance d'essai (photolyse - hydrolyse - volatilité)
- La présence de substrat (support - sites de liaison)
- Les conditions ambiantes : température, pression, luminosité, milieu, présence de nutriments, pH
- La tension interfaciale avec l'eau
- L'efficacité des micro-organismes (capacité enzymatique à décomposer la substance, adaptation des micro-organismes)
- La solubilité dans l'eau
- L'homogénéité, ...

4.4 Champs d'application et restrictions des méthodes d'essai

Les directives de l'OCDE précisent que généralement, les tests de biodégradabilité sont destinés aux produits chimiques purs ; cependant, il est pertinent d'examiner la biodégradabilité rapide des mélanges de produits chimiques structurellement similaires, tels que les huiles et les substances tensioactifs, de telles substances se présentent souvent commercialement sous forme de mélanges de constituants avec des longueurs de chaîne carbonée différentes, des degrés et/ou des sites de ramification variables ou des stéréoisomères. REACH décrit également les substances UVCBs, c'est-à-dire les substances de composition inconnue ou variable constituées de produits de réaction complexes ou matériaux biologiques.

Les tests de biodégradabilité sur un lubrifiant formulé nous semblent pertinent en raison des substances UVCB qui le compose et du grand nombre de composants individuels, ce qui rend le test de chaque constituant individuel coûteux et impraticable. De plus, la formulation du lubrifiant est un mélange d'huiles de base avec plusieurs additifs. Il est très rare que le fabricant d'additifs fournisse la substance active pure, qui aura une structure chimique différente de celle de l'huile de base dans laquelle elle est diluée ; ainsi, la même situation se présente avec les additifs et avec le lubrifiant formulé.

Il est important de se rappeler la portée d'application des méthodes d'essais pour l'évaluation de la biodégradabilité, qui interdit de réaliser le test à une concentration présentant une toxicité vis-à-vis des micro-organismes. Si l'on considère le lubrifiant comme un composant unique, étant donné la concentration de la substance active des additifs dans le lubrifiant et la concentration de test, les molécules actives des additifs, à leurs concentrations dans les flacons d'essai, ne soient pas toxiques pour les micro-organismes quand l'essai est réalisé sur le lubrifiant entièrement formulé.

De plus, en termes d'impact écotoxicologique, si le lubrifiant entre en contact avec l'environnement, c'est avec le lubrifiant formulé.

Les méthodes d'essai applicables aux lubrifiants et aux graisses, basées sur la production de CO₂ et la consommation d'O₂, exigent que le Carbone Organique Total (TOC) et la Demande Théorique en Oxygène (ThOD) respectivement soient connus.

La portée d'application pour les deux méthodes est limitée aux **composés organiques** qui ne sont **pas toxiques pour les micro-organismes à la concentration d'essai**. De plus, **l'inoculum ne doit pas provenir d'une station d'épuration industrielle, ni être pré-adapté (pré-exposé) à la substance testée**.

Les méthodes d'essai basées sur la production de CO₂ ne sont pas applicables aux composés volatils ni à ceux qui contiennent plus de 5% de carbone inorganique (par exemple sous forme de carbonates) par rapport à la teneur totale en carbone.

4.5 Validité du test

Un test est considéré comme valide si :

- La référence atteint le niveau seuil au jour 14.
- En cas d'essai de toxicité, la biodégradation est supérieure à 25% au jour 14.
- La différence entre les répliques au plateau (ou à la fin de la fenêtre de 10 jours) est inférieure à 20%.
- La teneur cumulée de CO₂ provenant de l'inoculum et de l'air est inférieure à 40 mg à la fin de l'essai.

4.6 Incertitude des tests

L'évaluation de la biodégradabilité nécessite l'utilisation de matériaux biologiques tel que l'inoculum provenant de sources et d'origines différentes et qui ne sont pas normalisés. C'est une des principales raisons de la variation des résultats.

Les composés organiques peu solubles nécessitent également divers modes de préparation, ce qui augmente d'autant plus la variation.

L'accumulation de toutes les incertitudes y-compris celles des déterminations analytiques, depuis les données demandées au préalable jusqu'à la fin de la période de 28 jours, présente un impact supplémentaire sur la variation des résultats et conduit à une reproductibilité pouvant atteindre 30 %.

Il est à noter que la variation est moindre lorsque les substances évaluées présentent des résultats de biodégradation élevés ou faibles.

Afin de limiter la variation des résultats lors d'une étude comparative, la meilleure pratique consiste à réaliser les essais au cours de la même série, en utilisant le même inoculum et le même mode de préparation ; dans ce cas, la variation des résultats peut généralement être réduite à moins de 10 %.

5. Interprétation des résultats des tests

5.1 Niveau seuil

La durée de 28 jours pour les essais de biodégradabilité immédiate a été définie afin de laisser suffisamment de temps aux micro-organismes pour s'adapter au produit chimique. Le niveau seuil pour attester qu'un produit est biodégradable est 60% pour les essais basés sur la production de dioxyde de carbone théorique (ThCO₂) et la consommation de la demande théorique en oxygène (ThOD); selon les lignes directrices de l'OCDE, atteindre le niveau seuil signifie que l'on peut supposer que la substance d'essai subira une biodégradation rapide et définitive dans l'environnement.

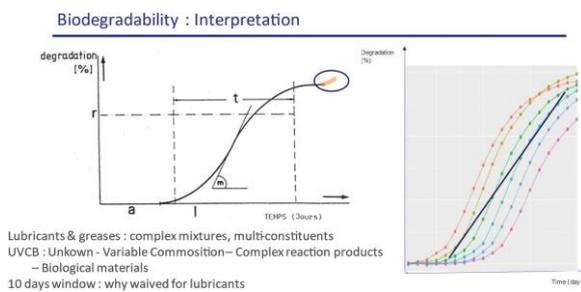
Une biodégradation supérieure à 20 % est considérée comme une preuve que la substance testée présente déjà un potentiel de biodégradabilité primaire. Lorsque les résultats des essais de biodégradabilité ultime indiquent que le niveau seuil est presque atteint (c'est-à-dire légèrement inférieur à 60 %), de tels résultats peuvent être utilisés pour indiquer une biodégradabilité inhérente.

Le seuil de 60 % (demande en O2 ou évolution du CO2) peut sembler être une valeur faible, mais il démontre une minéralisation importante, car le carbone restant est supposé être incorporé dans la biomasse en croissance.

5.2 Courbe théorique et fenêtre de 10 jours

Pour les substances pures, la courbe théorique de biodégradation commence par une phase de latence, qui est la période qui s'écoule entre l'inoculation et le moment où la dégradation atteint 10 %. La phase de latence est suivie par la phase de dégradation, qui correspond au temps écoulé depuis la fin de la période de latence jusqu'au moment où 90 % du niveau maximal de biodégradation est atteint (le plateau).

La fenêtre de 10 jours représente les 10 jours suivant immédiatement les 10 % de biodégradation, c'est-à-dire depuis la fin de la phase de latence.



L'exigence générale pour l'essai de biodégradabilité rapide impose de tenir compte de la fenêtre des 10 jours, ce qui signifie que le niveau seuil soit atteint endéans les 10 jours après la phase de latence.

Néanmoins, pour les substances complexes (UVCBs), multi-composants, le critère de la fenêtre de 10 jours peut ne pas être pris en compte et le niveau seuil doit être atteint au terme des 28 jours d'essai.

La raison est que la biodégradation des substances individuelles conduit à une courbe sans point d'inflexion, rendant la fenêtre de 10 jours inadaptée.

Une évaluation au cas par cas devrait toutefois être réalisée pour déterminer si un test de biodégradabilité sur une telle substance fournira des informations précieuses sur sa biodégradabilité, ou si une étude de la dégradabilité des composants individuels soigneusement sélectionnés de la substance complexe et multi-composants est nécessaire.

6. Conclusion

La biodégradation est un paramètre clé pour estimer le risque d'effets néfastes à long terme sur l'environnement. Les termes "ultime", "immédiate" "rapide" ou "minéralisation" doivent être utilisés uniquement lorsque.

Le niveau seuil de 60 % est atteint, entraînant la production de dioxyde de carbone, d'eau, de sels minéraux et de nouvelle biomasse ; un résultat positif (niveau seuil) suppose que le produit chimique subira une biodégradation rapide et ultime dans l'environnement.

Les UVCBs, lubrifiants ou graisses sont des matrices spécifiques pour lesquelles la meilleure méthode est basée sur l'évolution du CO2 et le meilleur mode d'introduction est l'adsorption sur un support inerte.

De nombreux facteurs influencent la biodégradabilité, et alors même que les conditions d'essai en laboratoire tentent de les réduire, l'incertitude reste élevée. La meilleure façon de limiter la variation lors d'étude comparative est de réaliser les essais de biodégradabilité dans le même laboratoire, lors de la même série en utilisant le même inoculum.

Le niveau seuil de 60 % peut paraître un résultat assez faible mais il démontre une minéralisation importante car, la substance d'essai étant la seule source de carbone, une partie de celui-ci est utilisée pour la croissance de la biomasse.

La courbe de biodégradation pour les UVCBs, lubrifiants et graisses n'est généralement pas similaire à la courbe théorique qui comporte les trois phases (latence, dégradation et plateau); cela est dû à la biodégradation séquentielle des structures individuelles, conduisant à une courbe sans point d'inflexion, raison pour laquelle la fenêtre de 10 jours ne devrait pas être appliquée.

7. Références

- [1] OCDE Système Harmonisé Intégré de Classification des Risques pour la Santé Humaine et les Dangers Environnementaux Mélanges. Série de l'OCDE sur les Essais et l'Évaluation. No. 33.
- [2] Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 3 Dégradation et Accumulation, Biodégradabilité rapide, 301 Adopté : 17.07.92.
- [3] Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 3 Partie 1 : Principes et stratégies liés aux essais de dégradation des produits chimiques organiques, Adopté le 23 mars 2006.
- [4] Commission économique pour l'Europe des Nations Unies - Annexe 9 "Guidance on hazard to the aquatic environment". 2017.

www.bfblab.com