

II

EFFICACITE DES PRODUITS ANTIPETROLE

par Pierre MICHEL

Introduction.

Au cours de ces dernières années, et au cours de l'accroissement des pollutions pétrolières, on a vu apparaître sur le marché des produits commerciaux destinés à les combattre. Pour la plupart, ces produits n'étaient pas nouveaux, mais leur destination était jusqu'alors bien différente : dégraissants pour métaux, charges pour matières plastiques, absorbants destinés à l'épuration d'effluents industriels, etc. D'autres ont été conçus spécialement pour essayer de résoudre ce nouveau problème. Le nombre de ces produits et leur variété n'en rend pas le choix aisé, d'autant que les conséquences d'un tel choix pourront être bonnes ou catastrophiques selon que les produits sont ou ne sont pas nocifs pour le milieu que l'on désire protéger.

Au total, 101 produits ont été confiés à l'Institut des Pêches maritimes afin de réaliser une étude comparative pour sélectionner les meilleurs d'entre eux. Il était impossible que la totalité de ces produits soient essayés directement *in situ* ; seuls quelques-uns ont pu l'être à l'occasion des divers incidents survenus ces dernières années. On a d'ailleurs pris conscience, lors de ces essais, qu'il est extrêmement difficile d'apprécier alors les quantités de pétrole à éliminer, l'efficacité du nettoyage, et, pour tout dire, l'efficacité d'un produit. Il est également impossible d'obtenir, en milieu naturel, des conditions qui soient reproductibles. Toute tentative de comparaison entre deux produits est hasardeuse et le problème serait inextricable dans le cas d'une centaine.

Nous avons donc réalisé notre étude en laboratoire en utilisant des méthodes standard, pour avoir des résultats précis, reproductibles et exploitables. Bien sûr, on est obligé de s'écarter un peu des conditions naturelles, mais cet écart n'est pas bien grand, et comme l'étude est comparative, il est toujours possible de faire ensuite référence aux produits déjà testés *in situ* pour remplacer l'ensemble de l'étude dans son contexte réel. Pour le choix des tests à réaliser, nous avons dû tenir compte des différentes catégories de produits antipétroles et de choisir les hydrocarbures de référence.

Les différents types de produits antipétrole.

Selon leur mode d'action sur les hydrocarbures, on détermine trois catégories.

1. - Les émulsionnants sont des liquides à base de solvants organiques et de produits tensioactifs dont le but immédiat est d'éliminer le pétrole de la surface de la mer ou de l'arracher à la côte en le transformant en émulsion fine. Ultérieurement, la dégradation du pétrole par les bactéries marines sera d'autant plus rapide, que la dispersion du pétrole sera meilleure.

2. - Les agglomérants sont des poudres de faible densité qui absorbent les hydrocarbures en surface et doivent faciliter leur récupération.

3. - Les précipitants sont aussi des poudres absorbantes, mais plus denses que l'eau, elles font sédimenter le pétrole au fond de la mer.

Dans la suite de cette étude, nous donnerons à chacun de ces produits un numéro de référence précédé des lettres E, A ou P, selon qu'ils sont *émulsionnants*, *agglomérants* ou *précipitants*. Les méthodes utilisées pour les essais diffèrent selon la nature des produits à tester. Nous étudierons séparément les produits émulsionnants qui forment une catégorie bien particulière, et les produits pulvérents, terme sous lequel on englobe les agglomérants et les précipitants qui sont de même nature et ne diffèrent que par la phase finale d'élimination.

Choix des pétroles de référence.

Il y avait tout lieu de penser que l'efficacité d'un produit varie selon la nature et surtout la viscosité du pétrole à éliminer. Il était donc important de se référer à des pétroles d'origines diverses. Or, la plus grosse partie des 500 millions de tonnes transitant au large des côtes françaises provient du Moyen-Orient. Nous avons donc choisi un pétrole brut de Koweït et un autre de Syrie. De plus, pour tenir compte du fait que l'Algérie fournit 50 % de notre consommation nationale, soit environ 50 millions de tonnes, nous avons choisi comme référence principale un brut en provenance d'Edjélé. Les caractéristiques de ces trois pétroles sont les suivantes :

	Edjélé	Koweït	Syrie
densité 15/4	0,847	0,869	0,939
viscosité C S K	12,5/20°C	18/20°C	107/40°C
point d'écoulement (°C)	— 6	— 32	— 27
% de paraffines	3,7	5,9	1,0

On constate que ces pétroles couvrent une gamme assez étendue puisque l'on a deux bruts légers assez fluides et un lourd beaucoup plus visqueux.

I. - Produits émulsionnants.

I. - Revue bibliographique des tests d'efficacité.

L'élimination des produits pétroliers en mer n'est pas un problème nouveau, et de nombreuses études ont déjà été réalisées dans le monde pour tester les produits destinés à l'émulsion du pétrole. Les méthodes utilisées sont plus ou moins complexes et la précision des résultats que l'on peut en attendre varie également dans de larges proportions.

Dès 1961, l'U.S. Navy s'est préoccupé de l'élimination des pollutions dues à ses propres navires. C'est pourquoi une spécification militaire détermine les qualités requises, pour les produits émulsionnants, et la façon de les mesurer. C'est ainsi qu'on détermine le pouvoir émulsionnant par colorimétrie du pétrole extrait au chloroforme dans l'émulsion formée avec le produit à tester, alors que la stabilité de cette émulsion est évaluée seulement de façon visuelle 6 heures après sa formation.

En ce qui concerne le nettoyage des côtes, J.-C. TAYLOR (1962) propose de prendre comme support de référence une colonne de sable de laquelle on essaie d'éliminer le pétrole par percolation. Cet auteur réalise ensuite une mesure gravimétrique après extraction au tétrachlorure de carbone, d'une part du pétrole éliminé, d'autre part de la fraction restant fixée sur le sable. Ce même auteur préconise pour déterminer la stabilité des émulsions, une extraction du pétrole encore dispersé après une heure de repos.

Ces méthodes n'ont guère été améliorées par la suite, les variantes sont dues principalement à un souci de simplification. G. KONDO et ses collaborateurs (1969) définissent, en outre, des notions de dispersibilité et de diffusibilité qui sont certes intéressantes, mais non déterminantes, et la multiplication des critères de sélection n'est pas souhaitable, les plus importants risquent alors de se trouver masqués par l'ensemble. D'autres auteurs utilisent des tests très rapides. Ainsi J.-E. SMITH (1968) se contente d'observer visuellement les émulsions formées et de noter leur évolution d'après le volume de la couche superficielle. Mais le volume de cette phase surnageante est parfois supérieure à la quantité d'hydrocarbure et de tensioactif mise en jeu (cas des émulsions eau dans l'huile). Ce test a donc l'avantage d'être facile à mettre en œuvre ; son utilisation est pratique pour différencier un nombre restreint de produits aux performances assez éloignées. J.-C. NEIRINCKX (1970) a testé ainsi 23 produits émulsionnants.

sionnants. Il a eu l'idée, en outre, de rechercher des corrélations entre l'efficacité et la solubilité des produits, d'une part, et avec la tension superficielle d'autre part. Mais, à cause de l'imprécision de la méthode utilisée, les conclusions n'apparaissent pas nettement. Enfin, L.-R. BEYNON (1970) utilise ce même test et compare les résultats avec ceux obtenus dans les mêmes conditions avec un standard contenant 30 % de Manoxol O.T. en solution dans l'éther de pétrole ; mais l'appréciation des résultats reste visuelle, et donc subjective.

2. - Choix des méthodes utilisées.

Trois paramètres sont indispensables à la sélection ultérieure des produits émulsionnants : le pouvoir émulsionnant, le pouvoir nettoyant et la stabilité des émulsions. La mesure du pouvoir émulsionnant donnera une bonne indication sur l'aptitude à disperser les nappes de pétrole au large. Le pouvoir nettoyant sera plus utile pour du pétrole déjà arrivé à la côte. Dans les deux cas, une bonne stabilité des émulsions est indispensable pour éviter la remontée du pétrole en nappes fractionnées, difficiles à éliminer et qui finissent toujours par échouer sur les côtes.

En outre, la mise en émulsion du pétrole n'est qu'une étape de son élimination. Elle fait disparaître le côté spectaculaire de la pollution mais les hydrocarbures subsistent longtemps dans le milieu marin. En principe, tous les pétroles peuvent être dégradés par action microbienne. ZOBELL (1962), en se basant sur les vitesses auxquelles les bactéries marines oxydent les différents pétroles dans des conditions de laboratoire, estime que dans la mer la vitesse d'élimination peut atteindre 100 à 960 mg par mètre cube et par jour. Cette vitesse est influencée par l'abondance des microorganismes présents et leur espèce, le taux d'oxygène dissous, la température et la dispersion du pétrole dans l'eau. En pratique, s'il est impossible de faire varier artificiellement les premiers facteurs, on devra veiller par contre à ce que le pétrole soit réduit en très fines gouttelettes par un produit dispersif sans action nocive sur la flore bactérienne.

Les tests que nous avons adoptés pour déterminer le pouvoir émulsionnant et la stabilité des émulsions sont adaptés de ceux de l'U.S. Navy et de J.-C. TAYLOR. La fixation de certains facteurs expérimentaux nous permet en plus d'évaluer la taille des gouttelettes dispersées. En effet, ces tests sont basés sur une cinétique de remontée des hydrocarbures ; il suffit donc d'utiliser la formule de Stock :

$$V = \frac{2 g R^2 (d_1 - d_2)}{9 n}$$

connaissant : V (vitesse de remontée des gouttelettes), n (viscosité de l'eau de mer), d_1 (densité de l'eau de mer) et de d_2 (densité du pétrole de référence), on peut déduire le rayon R des gouttelettes. En utilisant du pétrole brut d'Edjelé, et selon le mode opératoire décrit plus loin, nous avons pu assimiler le pouvoir émulsionnant au pourcentage de pétrole réduit en gouttelettes de rayon inférieur à 50 μ environ ; la stabilité des émulsions correspond alors au pourcentage de pétrole, réduit en gouttelettes de rayon inférieur à 15 μ , par rapport au pétrole émulsionné.

Pour mesurer le pouvoir nettoyant, nous avons adapté la méthode de J.-C. TAYLOR de manière à pouvoir l'utiliser pour des pétroles plus visqueux comme le sont certains bruts après évaporation de leurs fractions légères lors d'un séjour prolongé en mer. Nous avons d'ailleurs été amené à choisir un mode opératoire différent pour les pétroles d'Edjelé et de Koweït d'une part et le pétrole syrien d'autre part, car dans ce dernier cas, l'emploi d'un test sévère conduisait à un nivellement des résultats au niveau le plus bas et ne permettait aucune sélection par la suite.

A ces trois mesures, qui étaient indispensables pour répondre au but proposé, nous avons pensé qu'il était utile d'ajouter la mesure de quelques paramètres physicochimiques des produits afin de vérifier l'existence éventuelle de corrélations entre ces paramètres et l'efficacité des produits d'une part et leur toxicité d'autre part. Pour ce faire, nous avons mesuré leur densité, leur viscosité, leur solubilité en eau de mer, leur pH en solution à 10 %, leur contenu en détergents anioniques, leur tension superficielle en solution à 10 et 100 ppm et enfin la vitesse à laquelle ils sont éliminés du milieu naturel.

3. - Méthodologie.

a) *Mesure du pouvoir émulsionnant.*

Le matériel représenté sur la figure 1 se compose essentiellement d'un récipient d'une quinzaine de litres muni au tiers de sa hauteur d'un robinet destiné aux prélèvements. Un agitateur à axe vertical est utilisé pour la mise en émulsion. On réalise d'abord un mélange intime de 5 ml de pétrole saharien avec 5 ml du produit à tester, puis on le verse dans le récipient contenant 10 litres d'eau de mer. On agite alors à 1000 t/mn pendant 10 mn. Puis on effectue deux prélèvements de 500 ml : le prélèvement A réalisé une minute après l'arrêt de l'agitation est utilisé pour déterminer le pouvoir émulsionnant, le prélèvement B réalisé après 10 minutes de repos servira à déterminer la stabilité de l'émulsion.

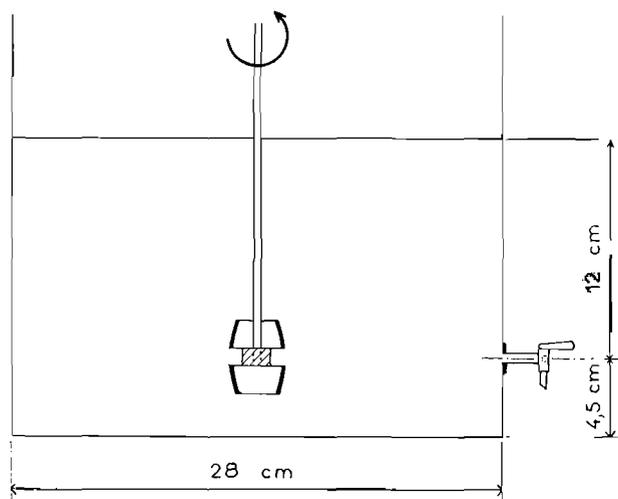


FIG. 1. — Appareil pour mettre le pétrole en émulsion.

Le pétrole est extrait du prélèvement A par 3 fois 15 ml de chloroforme. Les trois fractions réunies sont complétées à 50 ml et séchées sur sulfate de sodium anhydre. On procède alors au dosage colorimétrique à 480 nm en se référant à une gamme étalon du même pétrole. Soit c la concentration en pétrole dans l'extrait, si le pouvoir émulsionnant est le pourcentage de pétrole émulsionné par 1 ml du produit à tester, on a :

$$\text{P. E. } \% = 2 \cdot 10^4 c$$

b) *Mesure de la stabilité des émulsions.*

Le prélèvement B est traité et analysé colorimétriquement comme le précédent. Soit c' la concentration en pétrole dans l'extrait ; la stabilité des émulsions est exprimée par rapport au pétrole effectivement émulsionné au départ :

$$\text{S.E. } \% = 100 \frac{c'}{c}$$

c) *Mesure du pouvoir nettoyant.*

On utilise une colonne de 12 mm de diamètre, munie à la base d'un verre fritté, et garnie sur une hauteur de 20 cm par du sable de Fontainebleau dont la granulométrie est comprise entre 250 et 400 μ . Cette colonne est montée sur une fiole à vide, ce qui permet d'accélérer le passage des liquides successifs. On y verse 100 ml d'eau de mer, et lorsque le niveau de l'eau affleure le sable on introduit en surface 1 ml de pétrole sans souiller les parois. La hauteur de fixation du pétrole varie peu, ce qui permet de vérifier le bon nettoyage préalable de la colonne. Puis, sans pression réduite, on y fait passer successivement :

- | | |
|---------------------------------|-------------------------|
| a) 1 ml de produit émulsionnant | d) 45 ml de chloroforme |
| b) 100 ml d'eau de mer | e) 5 ml d'acétone |
| c) 2 ml d'acétone | f) 100 ml d'eau de mer. |

Les opérations a et b éliminent une partie du pétrole. Le résidu est entraîné par les fractions c et d qui sont ensuite réunies, complétées à 50 ml et séchées sur sulfate de sodium anhydre. Le pétrole dissous est dosé par colorimétrie à 480 nm. Les opérations e et f sont indispensables à la remise en état de la colonne avant le test suivant. Soit C la concentration pétrole dans l'extrait, on exprime ainsi le pouvoir nettoyant :

$$\text{P.N. } \% = 100 (1 - 0,05 \cdot c)$$

Il correspond au pourcentage de pétrole éliminé dans les conditions du test.

Remarque. Dans le cas du pétrole syrien, pour éviter des résultats à peu près nuls avec chacun des produits nous avons, toutes choses restant égales, par ailleurs réduit à 0,5 ml la quantité de pétrole mise en jeu. En outre, la faible proportion de fractions volatiles permet dans ce cas un dosage gravimétrique du pétrole récupéré sur la colonne.

d) Mesure de la vitesse d'élimination des produits.

Une solution aqueuse des produits à 1‰ est aérée superficiellement à l'air comprimé pendant deux semaines, sans qu'il y ait formation de mousse. On mesure l'élimination des produits au départ et après 2, 7 et 14 jours, par oxydation totale des matières organiques au bichromate sulfurique. Il est alors aisé d'en déduire les pourcentages éliminés et de tracer les courbes correspondantes.

e) Mesures physico-chimiques.

La viscosité des produits émulsionnants est mesurée à 20 ou 40°C par la méthode d'écoulement dans un tube capillaire. Le pH est mesuré par la méthode électrométrique, et la tension superficielle par la méthode de DOGNON et ABRIBAT (1941). Dans ce dernier cas, les solutions sont préalablement laissées deux heures au repos pour permettre ensuite une mesure stable. Enfin le dosage des détergents anioniques est fait selon ABBOTT (1962) sur des solutions diluées.

4. - Résultats et interprétation.

Nous avons regroupé dans le tableau 1 tous les résultats concernant la mesure de l'efficacité des produits. Mais il est bon de reprendre séparément ces données pour en tirer les meilleurs enseignements. En fait, il est toujours hasardeux de transposer à la réalité les résultats d'essais faits en laboratoire. Cependant en tenant compte des différents facteurs que l'on a choisis optimums, il est possible de tirer des conclusions qui ne seraient pas apparues aussi clairement au cours d'essais en mer.

a) Pouvoir émulsionnant, stabilité des émulsions.

La mesure du pouvoir émulsionnant est réalisée dans des conditions plus favorables qu'elles ne seraient en pratique en raison des proportions utilisées, du mélange préalable pétrole/détergent ainsi que de l'agitation vigoureuse lors de la mise en émulsion. L'utilisation d'une quantité de détergent égale à la quantité de pétrole pourra sembler excessive, mais elle tient compte de la nécessité d'obtenir des émulsions stables. Certains produits seraient sans doute utilisables à plus faible dose, mais au vu d'essais préliminaires nous avons dû retenir cette proportion pour standardiser les tests. Nous pouvons affirmer en outre que les doses préconisées par certains fabricants sont nettement sous-estimées. En second lieu, le mélange préalable du pétrole avec le produit émulsionnant favorise l'action de celui-ci, car il ralentit sa solubilisation dans l'eau au détriment de l'hydrocarbure. Cette condition est loin d'être réalisée dans les faits si l'on considère l'énorme disparité entre les masses d'eau et de pétrole en présence. Même dans le cas de produits très peu solubles dans l'eau, cette action n'est pas négligeable. Enfin, l'agitation est beaucoup plus forte que dans les conditions naturelles, mais ce dernier avantage est partiellement compensé par son arrêt total dans la période qui précède la prise d'échantillon.

Lorsqu'on étudie la répartition des résultats ainsi obtenus (fig. 2, 3) on s'aperçoit qu'ils sont le plus souvent bons dans le cas du pouvoir émulsionnant puisque 86 % des produits ont alors une note supérieure à 80. La stabilité des émulsions est souvent moins bonne ; 60 % seulement des produits atteignent cette même valeur. Fonction des proportions mises en jeu, il faut se garder d'être trop satisfait de ces résultats, car un bon produit devrait être efficace à des doses dix fois moindres. Lors d'essais en mer, on a souvent fait état de résultats beaucoup plus encourageants, mais il est bien difficile dans ces cas de vérifier la disparition durable d'une nappe d'hydrocarbures et de faire la part de ce qui est dû à une mise en émulsion incomplète ou à l'instabilité de cette émulsion. De plus, l'évaluation des résultats n'est alors que visuelle et donc très subjective. Il est indispensable de réaliser des essais en semi-grandeur afin de tester les moyens les plus efficaces pour mettre en œuvre les produits et aussi pour contrôler la validité

Numéros	Pouvoir émulsionnant	Stabilité des émulsions	Pouvoir nettoyant moyen	Coefficient d'efficacité
E. 1	98	55	65	0,72
E. 2	94	60	82	0,78
E. 3	80	62	82	0,74
E. 4	92	90	42	0,74
E. 5	100	80	80	0,86
E. 6	83	68	74	0,75
E. 7			53	
E. 8	68	43	92	0,67
E. 9	88	91	64	0,81
E. 10	97	100	72	0,89
E. 11	96	82	24	0,67
E. 12	83	70	70	0,74
E. 13	87	98	85	0,90
E. 14	89	79	75	0,78
E. 15	73	70	69	0,70
E. 16	89	72	65	0,75
E. 17	90	94	32	0,72
E. 18	89	93	27	0,69
E. 19	96	92	54	0,80
E. 20	98	88	85	0,90
E. 21	90	96	76	0,87
E. 22	83	92	65	0,80
E. 23	82	74	22	0,59
E. 24	96	59	74	0,76
E. 25	81	41	5	0,42
E. 26	83	86	62	0,77
E. 27	99	88	75	0,87
E. 28	70	86	50	0,68
E. 29	88	96	71	0,85
E. 30	84	94	57	0,78
E. 31	93	96	80	0,89
E. 32	95	89	55	0,79
E. 33	92	94	23	0,69
E. 34	94	98	70	0,87
E. 35	89	58	47	0,64
E. 36	79	97	85	0,87
E. 37	88	93	84	0,88
E. 38	91	50	81	0,74
E. 39	96	98	57	0,83
E. 40	98	99	21	0,72
E. 41	97	100	91	0,96
E. 42	92	92	70	0,84
E. 43	92	92	80	0,88
E. 44	95	90	72	0,85
E. 45	97	96		
E. 46	93	100	83	0,92
E. 47	95	96	73	0,88
E. 48	91	51	72	0,71
E. 49	99	80	42	0,73
E. 50	100	53	8	0,53
E. 51	77	48	56	0,60
E. 52	87	95	72	0,84
E. 53	87	99	76	0,87
E. 54	100	88	40	0,76
E. 57	92	70	77	0,79
E. 58	72	95	71	0,79
E. 59	80	44	71	0,65
E. 60	93	40	25	0,52
E. 61	91	49	33	0,57

TABLEAU 1

des résultats du laboratoire. Mais ces essais en semi-grandeur ne peuvent raisonnablement être réalisés que sur des produits déjà présélectionnés.

b) Pouvoir nettoyant.

Le nettoyage des roches ou du sable souillé par le pétrole fait appel aux propriétés précédentes, puisqu'il s'agit en définitive de réaliser une émulsion aussi stable que possible. Mais

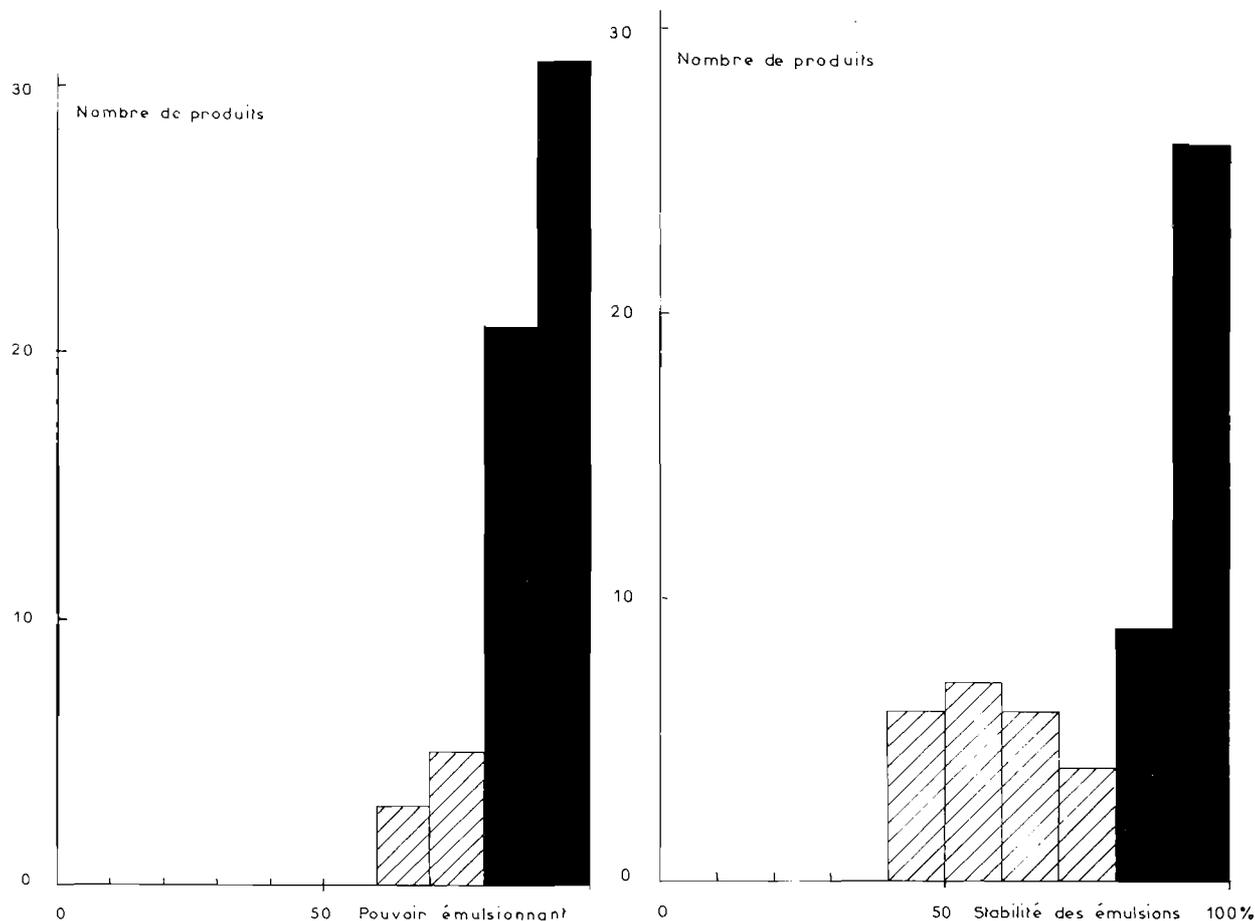


FIG. 2 et 3. — Répartition des produits selon leur pouvoir émulsionnant (à gauche) et la stabilité des émulsions (à droite).

cette mise en émulsion suppose le décrochage préalable des produits pétroliers de leur support ; cette opération est difficile à réaliser, il faut faire appel à des propriétés détersives bien particulières. En pratique, l'opération de nettoyage des côtes se fait à marée basse et le produit émulsionnant répandu sur le pétrole n'est soumis à aucune action mécanique avant le rinçage pratiqué soit à la lance incendie, soit par le simple jeu de la marée montante. Il faut donc que le mélange pétrole-détergent se fasse sous la seule action des solubilités réciproques et non plus par un mélange préalable. Le choix d'un bon solvant utilisé en proportions adéquates prend alors toute son importance. C'est sûrement aussi la raison pour laquelle il existe une différence aussi grande entre l'élimination des pétroles du Sahara et de Koweït, qui contiennent un fort pourcentage de fractions légères, et le pétrole de Syrie plus riche en fractions lourdes et dans lequel les produits tensioactifs migrent moins vite.

Ce phénomène apparaît très clairement au vu des résultats. La figure 4 montre les différences d'aptitude des produits à l'égard des trois pétroles de référence. Il est alors remarquable

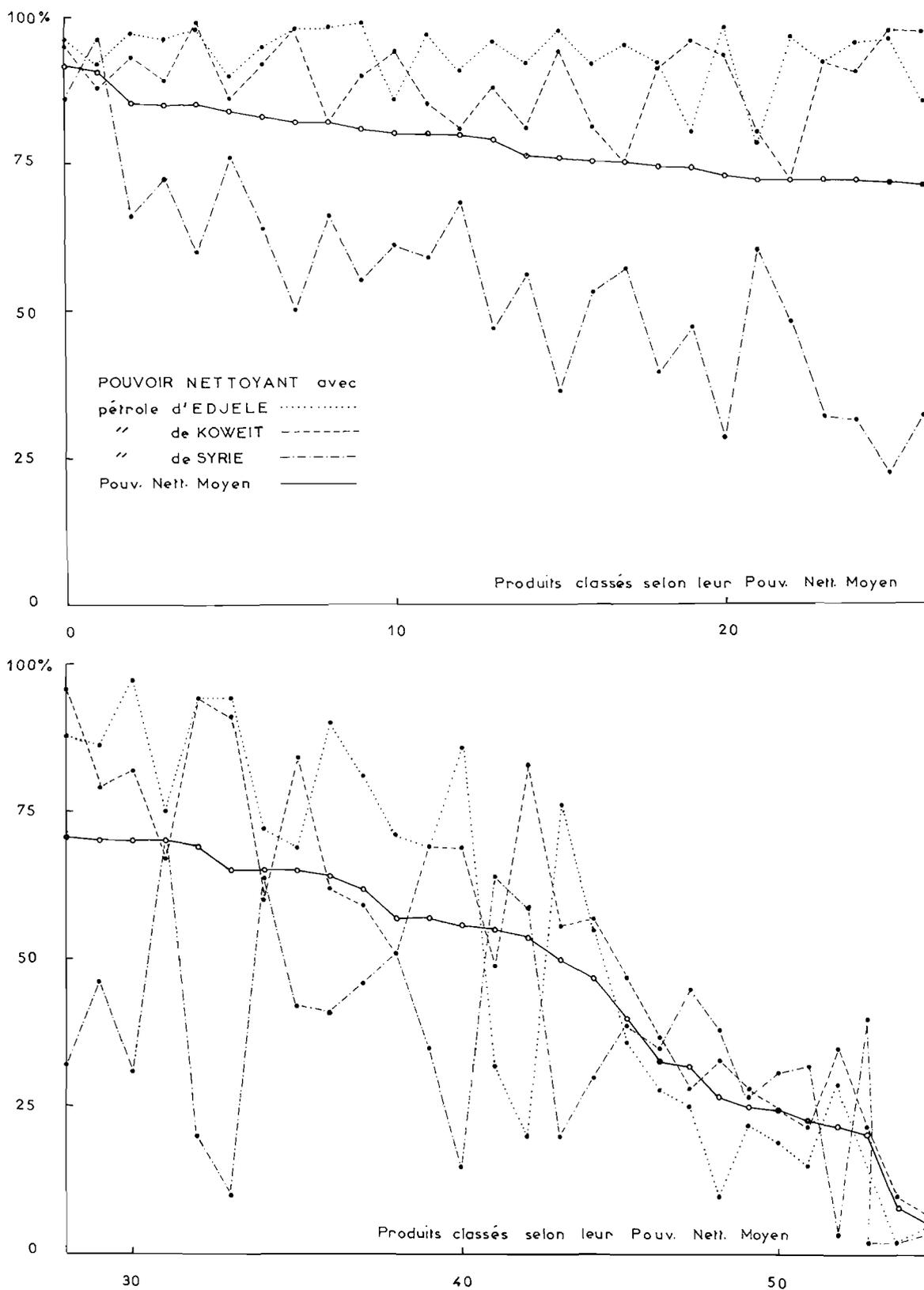


FIG. 4. — Comparaison du pouvoir nettoyant vis-à-vis des trois pétroles de référence. Les produits sont classés selon le pouvoir nettoyant moyen décroissant de 1 à 26 (en haut) et de 27 à 55 (en bas).

que les trente meilleurs produits se comportent de façon sensiblement identique sur les deux bruts légers. La différence est alors due exclusivement au pétrole le plus visqueux puisque, à une exception près, la note correspondante se place toujours en dessous de celle des pétroles légers. Étant donné que dans le cas du pétrole de Syrie, nous avons doublé la proportion de détergent utilisé normalement, la quantité de pétrole entraîné aurait dû être plus forte, et cette infirmation est donc caractéristique.

Le cas du pétrole visqueux risque d'être le plus fréquent, car lorsqu'il arrive à la côte après un séjour de plusieurs jours en mer, le pétrole est devenu visqueux par évaporation des fractions légères. Les résidus de pétrole sont parfois beaucoup plus tenaces que notre pétrole de référence considéré comme le plus difficile. Il n'est pas question de chercher à faire disparaître les « loupes » de goudron plus ou moins solide qui échouent sur les plages et qu'il est plus avantageux d'enlever mécaniquement. Mais, déjà dans le cas de bruts très visqueux, la proportion

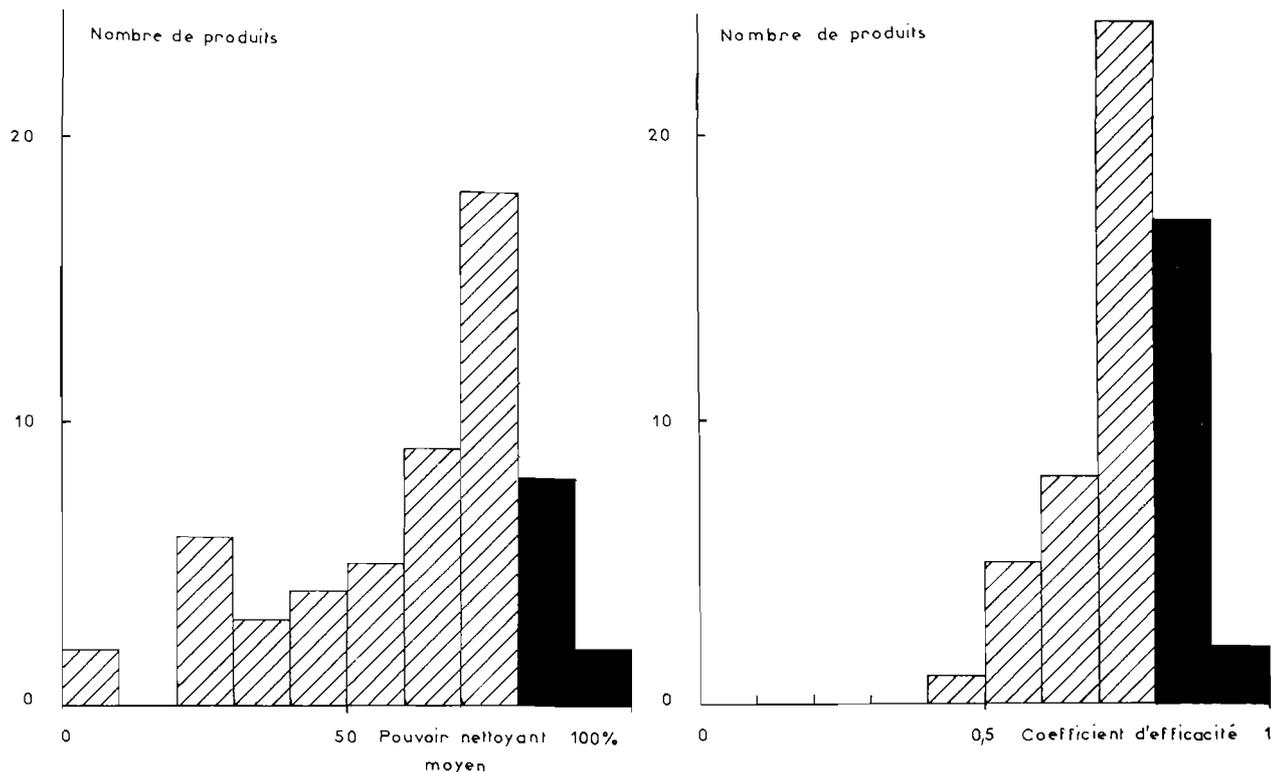


FIG. 5 et 6. — Répartition des produits selon leur pouvoir nettoyant moyen (à gauche) et leur coefficient d'efficacité (à droite).

de produit émulsionnant à mettre en action est telle qu'il est souhaitable de limiter l'emploi de ces produits aux seuls cas indispensables.

Enfin, quel que soit le pétrole de référence utilisé, nous avons pu noter qu'après élimination de 80 à 90 % des hydrocarbures dans la colonne de sable, celle-ci semblait déjà propre bien qu'il y eût encore une proportion non négligeable de polluant. Ceci peut donner un aperçu des limites des évaluations visuelles en cette matière et de leur subjectivité.

c) Coefficient d'efficacité.

Pour sélectionner les produits les plus aptes à éliminer les pollutions pétrolières, les trois paramètres que nous venons d'examiner : pouvoir émulsionnant, pouvoir nettoyant et stabilité des émulsions sont des indications intéressantes, surtout si elles sont associées. Pour permettre d'établir plus aisément un classement, nous avons donc combiné ces trois valeurs pour qu'elles

Numéros	Densité 20° C	Viscosité CSK	Solubilité eau de mer	pH à 10 %	Tension superficielle		Détergents anioniques
					10 ppm	100 ppm	
E 1	0,780	2,4	13,5	7,82	48	34	
E 2	1,011	176,8	> 200	9,16	42	29	
E 3	0,898	4,9	> 200	7,85	43	29,5	
E 4	0,798	1,9	122	7,75	43	29	
E 5	0,884	15,9	2,5	7,19	42	30,5	
E 6	0,902	3,2	114	7,80	47	35	
E 8	1,040	116,6	197	7,55	49	35	16
E 9	0,806	5,3	86	6,86	43,5	34	
E 10	0,990	212,5	> 200	2,28	38	34	2
E 11	1,003	100,0	> 200	7,73	55	42	
E 12	1,060	326,0	> 200	7,95	41,5	30	
E 13	1,028		> 200	8,15	52	38	
E 14	1,032	140,5	> 200	8,12	46	32	
E 15	1,61	301,3	> 200	7,72	42	31	
E 16	1,064	105,3	> 200	7,91	49	31	
E 17	0,808	5,0	195	7,74	57	51	7
E 18	0,826	8,7	195	7,45	59	42,5	6,5
E 19	0,830	14,0	188	7,85	55	40	7
E 20	1,124	329,3	200	7,85	42	30	16
E 21	0,930	8,1	181	7,32	52	31	13
E 22	1,042	2,0	> 200	7,54	43	29,5	
E 23	1,073	3,0	> 200	8,09	66	38,5	3
E 24	1,055	114,7	> 200	8,04	57	36	12,5
E 25	1,596		168	2,21	72	70	
E 26	0,810	2,2	137	7,58	65	40	
E 27	0,945	5,1	159	7,83	48	29	16,5
E 28	0,992	433,9	7,6	7,84	37	30	
E 29	1,027	99,4	> 200	7,68	40	30	
E 30	0,812	2,2	166	7,31	53	37	
E 31	0,833	3,4	3,5	7,69	40	29	
E 32	0,851	2,2	116	7,02	46	31,5	
E 33	0,988	45,0	> 200	7,94	53	44	
E 34	1,038	353,2	> 200	7,93	38	30	
E 35	0,790	2,4	145	6,92	69	48	
E 36	0,898	6,4	14	7,75	45	29	
E 37	0,912	3,8	151	7,96	48	36	
E 38	1,034	102,6	> 200	7,90	48	31	18
E 39	0,798	2,6	119	7,98	29	26	
E 41	0,894	9,1	199	7,64	49	40	
E 46	0,960	190,4	33	8,04	45	39	
E 47	0,820	5,3	44	7,86	48	43	
E 48	1,028	307,0	> 200	8,71	49	34	10
E 49	0,786	1,6	55	7,76	50	43	
E 50	0,956	129,3	195	7,81	49	45	4
E 52	0,840	1,6	51	7,37	48	30	
E 53	0,836	1,9	41	7,94	56	40	
E 54	0,918	4,3	195	6,02	56	36	
E 57	1,038	436,5	> 200	7,52	48	32	31
E 58	1,062	324,5	> 200	7,98	41	31	
E 59	1,049	3,2	> 200	9,16	57	45	
E 60	1,001	101,4	> 200	7,85	53	47	
E 61	0,849	14,8	1,2	7,47	29	23	

TABLEAU 2

interviennent dans une note globale que nous appellerons le coefficient d'efficacité du produit ;

$$\text{coefficient d'efficacité} = \frac{\text{P.E. \%} + \text{S.E. \%} + \text{P.N.M. \%}}{300}$$

Le pouvoir émulsionnant (P.E. %) et la stabilité des émulsions (S.E. %) ont déjà été définies plus haut. Quant au pouvoir nettoyant, au lieu d'additionner les valeurs obtenues avec chacun des trois pétroles, nous avons fait intervenir le pouvoir nettoyant moyen (P.N.M. %) ceci afin de ne pas lui donner une importance relative qu'il n'a pas (fig. 5).

Avec cette définition, le coefficient d'efficacité doit être compris entre 0 et 1. En fait, si l'on regarde le tableau 1 ce coefficient varie de 0,42 à 0,98 ce qui permet déjà une bonne différenciation des produits. La note moyenne est 0,778 et l'on se représente mieux la répartition des résultats en regardant la figure 6. En valeur absolue, il est difficile d'accorder à ce coefficient d'efficacité une grande signification, mais il s'agissait seulement pour nous de faire une étude comparative des produits. Or, dans 33 % des cas, le coefficient d'efficacité est supérieur à 0,8, on peut donc considérer que cette valeur peut être retenue comme seuil de sélection. Par ailleurs, la fixation de ce seuil à un niveau élevé implique que chacun des paramètres qui intervient dans ce coefficient d'efficacité garde son importance. En fait aucun des produits sélectionnés n'a eu de note partielle inférieure à 50 %, et ces notes descendent rarement en dessous de 65 %. On est donc certain de retenir des produits susceptibles d'être utilisés aussi bien en haute mer qu'à la côte, et ceci sans risque de néoformation des nappes d'hydrocarbures par suite de l'instabilité des émulsions. L'action éventuelle des produits présélectionnés sur la flore et la faune marine représente un autre facteur à envisager examiné dans la suite de ce travail.

5. - Relations entre propriétés physiques et efficacité.

L'ensemble des propriétés physicochimiques des produits émulsionnants étudiés est répertorié dans le tableau 2. Les liaisons qui peuvent exister entre ces propriétés et l'efficacité des produits sont parfois difficiles à mettre en évidence, probablement en raison de la complexité et de la diversité des diverses formulations. L'influence d'un paramètre serait aisée à mettre en évidence, en le faisant varier isolément ; mais dans le cas présent, une dizaine de paramètres peuvent varier simultanément, et il est difficile de savoir ce qui revient à chacun. L'étude des propriétés physiques est le seul moyen de comparer les produits entre eux, car les constituants diffèrent d'un produit à l'autre.

a) *Influence de la densité et de la viscosité.*

Comme on pouvait s'y attendre, dans la plupart des cas, les produits à base de solvants légers (densité inférieure à 0,9) ont une viscosité faible, celle-ci est plus grande lorsque la proportion de solvant est moindre ou lorsque les produits sont à base de solvants lourds. C'est pourquoi nous avons cru bon d'étudier simultanément l'influence de ces deux paramètres sur l'efficacité. Cette influence apparaît d'ailleurs assez peu, aussi bien sur le coefficient d'efficacité que sur les trois paramètres qui le composent. Elle apparaît simplement sur la différence d'aptitude au nettoyage des différents pétroles en fonction de leur viscosité ; néanmoins aucune règle générale ne peut être établie. Le plus souvent, la présence de solvants légers, donc d'une densité et viscosité faibles, améliore sensiblement l'élimination du pétrole de Syrie (visqueux). L'action inverse est moins nette concernant l'élimination de bruts légers (Sahara et Koweït) par les produits à fortes densités et viscosités.

b) *Influence de la solubilité en eau de mer.*

Selon une idée assez répandue, les détergents liposolubles auraient une meilleure efficacité que les autres pour la mise en émulsion du pétrole et la stabilité de ces émulsions. Au vu de nos résultats, il semble qu'il n'en soit rien, et que certains produits hydrosolubles sont aussi efficaces sinon plus. Les rares produits étudiés qui soient insolubles dans l'eau couvrent en fait la totalité de la gamme d'efficacité, c'est pourquoi nous nous garderons d'établir une loi dans un sens ou dans l'autre.

c) Influence de la tension superficielle.

S'il existe une propriété spécifique des produits émulsionnants, c'est bien l'abaissement de tension superficielle qu'ils provoquent en solution. Les mesures ont été faites pour des solutions aqueuses à 10 et 100 ppm mais les valeurs obtenues avec cette dernière concentration sont si voisines qu'elles ne permettent plus l'interprétation. La variation du coefficient d'efficacité en fonction de la tension superficielle des solutions aqueuses à 10 ppm (fig. 7) prouve clairement que l'efficacité est d'autant meilleure que la tension superficielle de la solution est basse. Bien sûr, la dispersion des points sur la figure démontre, s'il en était besoin, que ce facteur n'est pas seul en cause mais qu'il reste certainement l'un des plus importants.

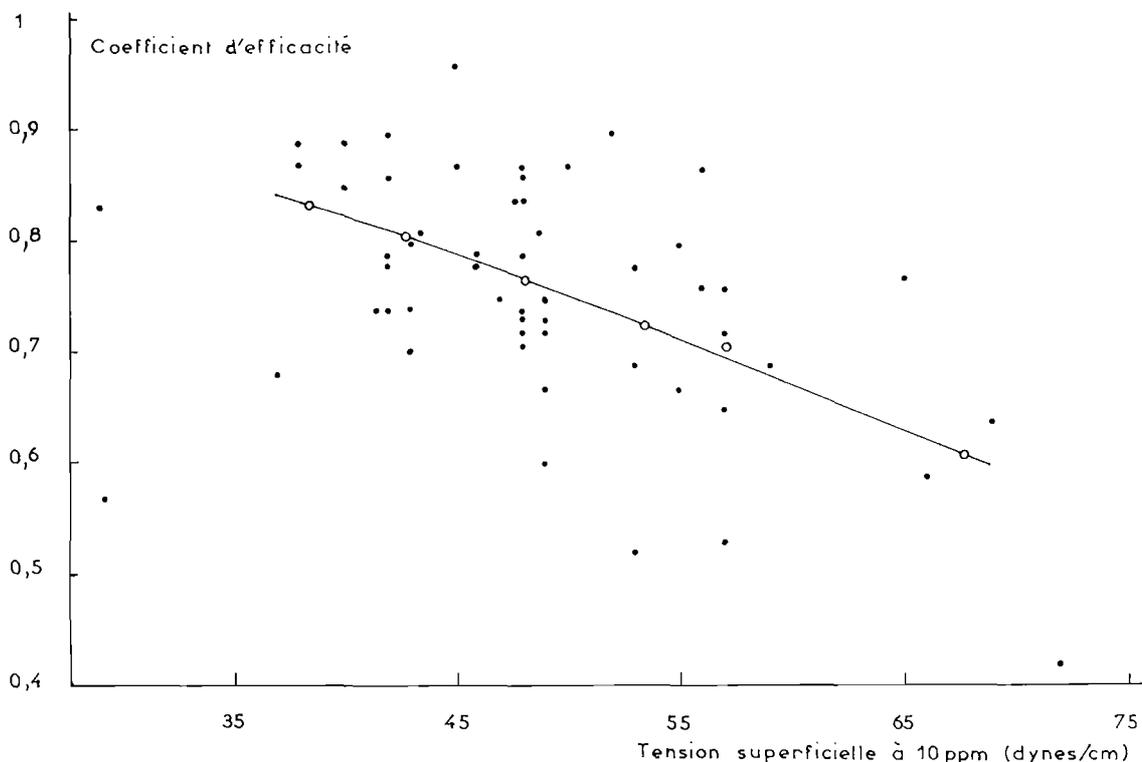


Fig. 7. — Variations du coefficient d'efficacité en fonction de la tension superficielle.

Si l'on considère la proportion de détergents anioniques que contiennent les produits, il ne semble pas que ceux-ci aient un effet spécial sur l'efficacité. C'est un point capital, car si le type de détergent utilisé n'influe que par le biais d'un abaissement de tension superficielle, il reste plus de latitude lors de la formulation d'un produit nouveau, pour choisir un constituant qui abaisse la tension superficielle de façon satisfaisante tout en étant le moins toxique possible et le plus facilement dégradable.

d) Vitesse d'élimination des produits.

Nous n'avons pas effectué l'étude de la biodégradabilité des produits. Mais il se trouve que les émulsionnants contiennent des proportions notables de solvants légers qui sont rapidement éliminés du milieu naturel par simple évaporation. C'est ce type d'élimination que nous avons représenté sur les figures 8, 9, 10, 11, 12 et 13. On constate ainsi les faits suivants.

En quelques jours, la majorité des solvants volatils est éliminée. En deux jours 15 % des produits ont perdu 40 % de leur matière organique oxydable au bichromate sulfurique. Ce même seuil est atteint en sept jours par 48 % des produits et en deux semaines par 62 %.

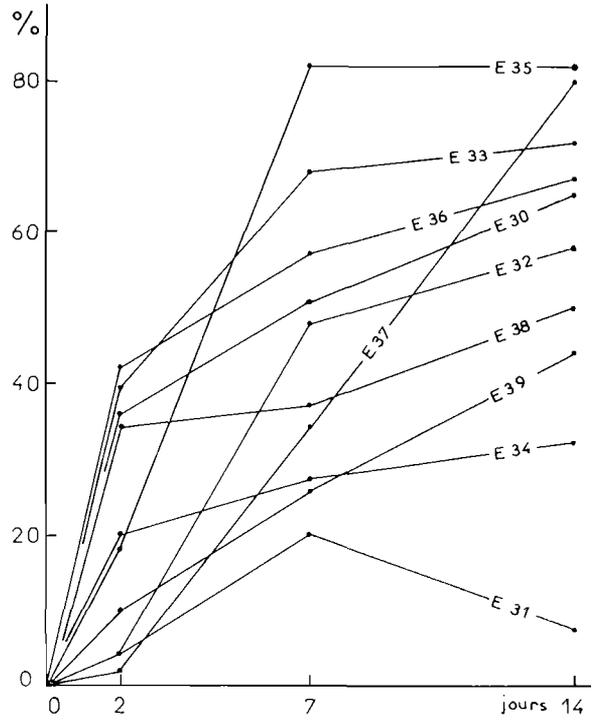
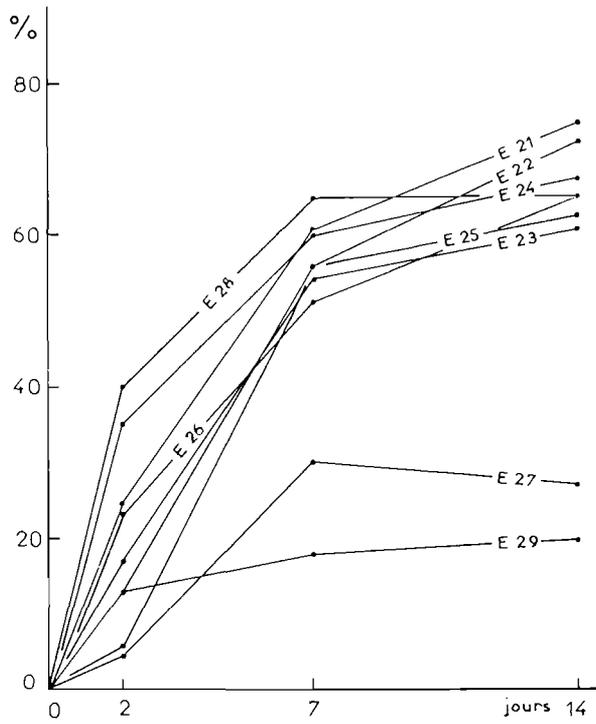
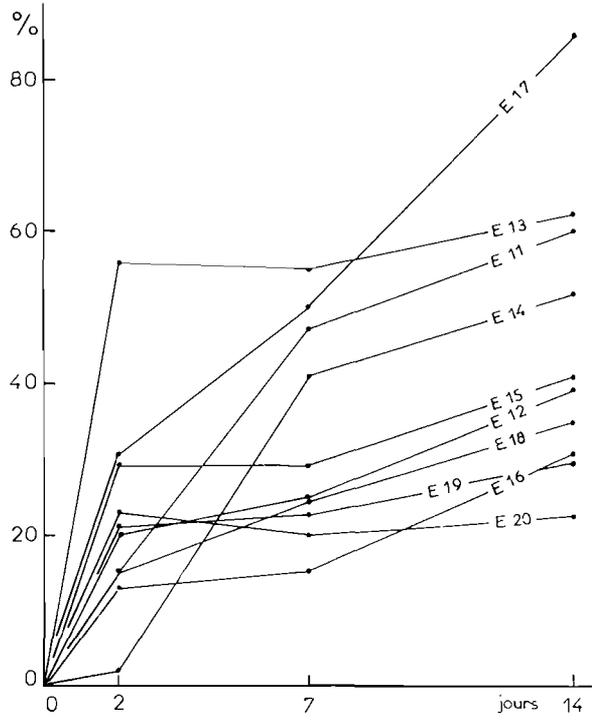
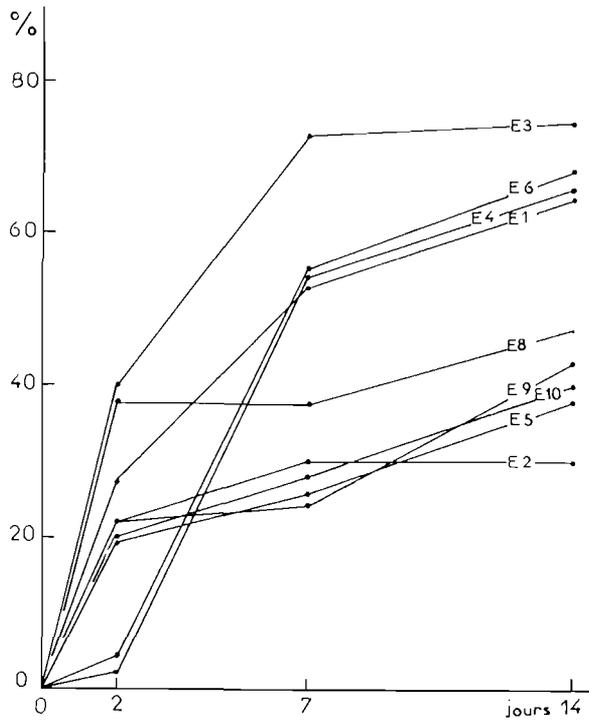


FIG. 8, 9, 10 et 11. — Cinétique d'élimination pour les produits E₁ à E₁₀ (à gauche, en haut). E₁₁ à E₂₀ (à droite, en haut), E₂₁ à E₂₉ (à gauche, en bas) et E₃₀ à E₃₉ (à droite, en bas).

Ces solvants volatils constituent le plus souvent entre 30 et 80 % de l'apport de matières organiques dégradables dû aux produits émulsionnants. Si l'on admet que les solvants légers favorisent plutôt l'efficacité des produits, il est intéressant de constater que ce sont ces mêmes produits que le milieu naturel éliminera le plus facilement. Par contre, certains autres émulsionnants, à base de solvants lourds ou même sans solvants, ne s'éliminent pas de cette façon ; il faut donc attendre leur dégradation bactérienne qui est plus longue. Si pour une fois l'efficacité va dans le sens d'une moindre nuisance pour le milieu, le cas est assez rare et mérite d'être signalé.

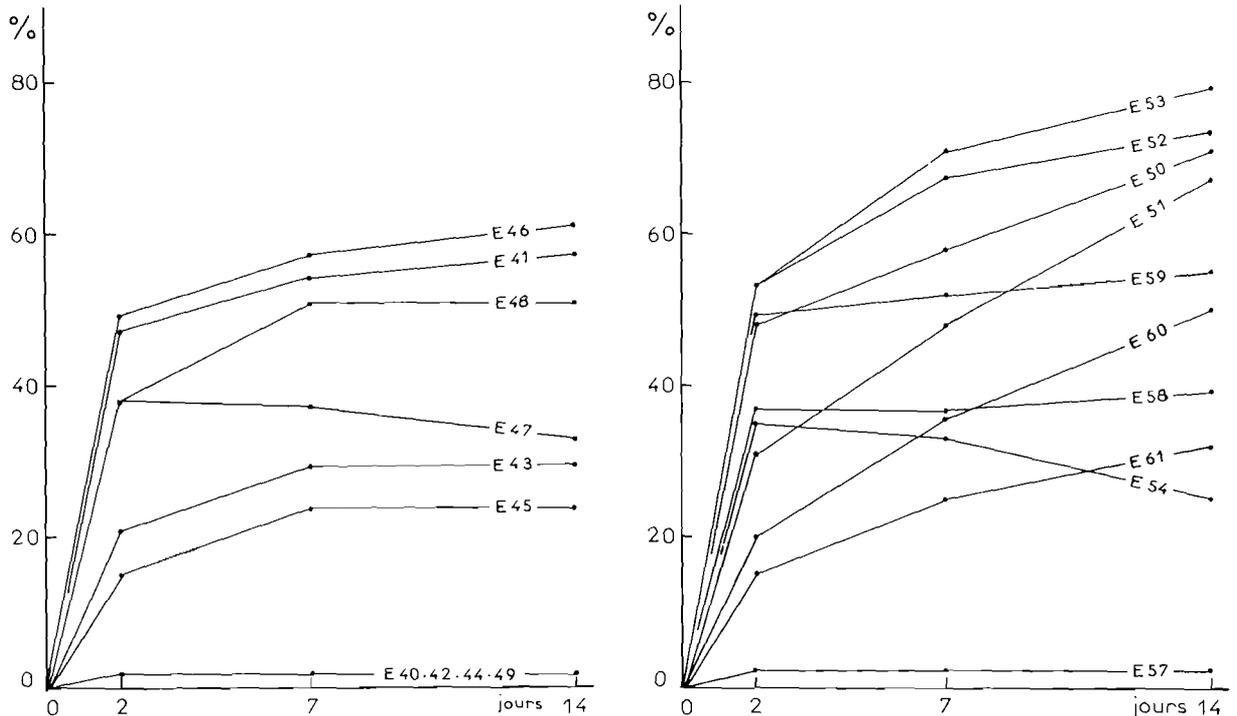


FIG. 12 et 13. — Cinétique d'élimination pour les produits E_{10} à E_{19} (à gauche) et E_{50} à E_{61} (à droite).

Les courbes correspondant à chacun des produits nous renseignent sur la vitesse et sur le taux final d'épuration du milieu. La partie éliminée en première semaine correspond aux solvants volatils, la seconde semaine aux solvants lourds ou aux détergents eux-mêmes. L'étude de la cinétique d'élimination des produits par le milieu naturel apporte donc des renseignements intéressants et il sera souhaitable, pour des produits d'efficacité et de toxicité voisines, de choisir les produits qui s'éliminent le mieux.

II. - Produits pulvérulents.

Les produits pulvérulents seront utilisés de façon différente selon leur densité lors de l'élimination des hydrocarbures en mer. Les plus lourds d'entre eux vont entraîner le pétrole sur les fonds, les autres vont former en surface des agglomérats qui doivent être récupérés. Mais ces deux modes d'action ont en commun l'absorption initiale du pétrole. Nous avons donc étudié de la même façon les produits agglomérants et les précipitants.

I. - Revue bibliographique.

Si certains de ces produits ont été assez largement employés en mer lorsqu'on a eu à éliminer des nappes de pétrole, il existe par contre peu d'études de laboratoire permettant de tester leur capacité d'absorption, O. STURZ et K. KLEIN (1964), en prenant comme référence

des huiles et des carburants pour moteurs diesels, se contentent d'une mesure volumétrique directe et obtiennent par différence la quantité d'hydrocarbures retenue par 100 grammes de poudre. Puis en pratiquant une circulation forcée d'eau à travers l'agglomérat ils mesurent le relargage. Plus tard, F. EDELINE (1970) étudiant l'épuration des eaux résiduaires de sidérurgie, préconise une méthode se rapprochant davantage des conditions naturelles, mettant en œuvre un bassin de 1,10 m de diamètre, avec agitation, et des méthodes de récupération des hydrocarbures par extraction au soxhlet qui sont très longues. Enfin G. NEIRINCKX (1970) filtre sous vide un agglomérat formé dans diverses conditions, mais avec un excès d'huile, et il mesure volumétriquement la quantité d'huile relarguée.

2. - Choix des méthodes utilisées.

Il est pratiquement impossible d'utiliser avec du pétrole brut des méthodes préconisées pour des huiles ou des carburants beaucoup moins visqueux. Cette raison nous a fait abandonner la méthode de O. STURZ et K. KLEIN. Celle de F. EDELINE fort compliquée est justifiable seulement parce qu'il veut étudier de façon très précise les minces films d'huile résiduelle. Nous avons donc préféré celle de G. NEIRINCKX, qui a l'avantage d'être simple, en l'adaptant un peu de façon à obtenir des résultats plus précis. Nous avons ainsi mesuré les trois paramètres suivants : pouvoir hydrophile, pouvoir oléophile et relargage.

3. - Méthodologie.

a) *Mesure du pouvoir hydrophile.*

Un cylindre filtrant (L = 115 mm, diam. int. = 31 mm) est utilisé. Le fond en verre fritté n° 3 est recouvert d'un rond de papier filtre. Pour obtenir la valeur du blanc, on fait passer sous pression réduite 10 ml d'eau distillée et après avoir essuyé les parois, ce récipient vide est pesé, soit P₁. On y met ensuite 1 g de poudre et on recouvre d'eau. Après 30 secondes de contact, on filtre comme ci-dessus et on pèse à nouveau, soit P₂. On exprime alors le pouvoir hydrophile en pourcentage d'eau absorbée :

$$\text{pouvoir hydrophile} = (P_2 - P_1) \cdot 100$$

b) *Mesure du pouvoir oléophile.*

On réalise les mêmes mesures que ci-dessus en remplaçant l'eau distillée par du pétrole saharien on obtient ainsi :

P'₁ le poids du fritté et du filtre imbibés de pétrole.

P'₂ le poids de l'ensemble après passage du pétrole et on calcule ainsi le pouvoir oléophile :

$$\text{pouvoir oléophile} = (P'_2 - P'_1) \cdot 100$$

c) *Mesure du relargage.*

Le principe utilisé consiste à fixer le pétrole comme ci-dessus et à laver ensuite par 100 ml d'eau de mer. La poudre étant alors imprégnée de pétrole et d'eau, il est impossible de faire une mesure gravimétrique. On opère alors par colorimétrie après extraction, au chloroforme, du pétrole fixé. Par comparaison avec une gamme étalon, après avoir retranché la valeur du blanc, on calcule le poids de pétrole restant fixé. En comparant avec le pouvoir oléophile, il est facile de calculer le pourcentage de pétrole relargué.

4. - Résultats et interprétation.

Les caractéristiques des divers produits vis-à-vis du pétrole saharien et les mesures de densité apparente figurent dans le tableau 3. La densité apparente explique en grande partie les propriétés de ces poudres. Elle sera également intéressante si l'on pense au stockage ; il sera alors plus prudent de penser au volume occupé par une tonne de produit (dans les cas extrêmes il faut 25 m³).

Dans l'ensemble, le pouvoir oléophile est supérieur à 100 % pour les produits agglomérants ; il atteint même 500 et 700 %. Les produits précipitants ont une capacité d'absorption nettement moindre généralement 30 à 60 %. Les fabricants considèrent importants les traite-

Numéros	Pouvoir hydrophile %	Pouvoir oléophile %	Relargage %	Densité apparente
<i>a) Produits agglomérants</i>				
A. 1	17	90	27	0,31
A. 2	20	137	51	0,34
A. 3	62	155	0	0,09
A. 4	80	273	32	0,12
A. 5	224	242	42	0,12
A. 6	90	298	31	0,08
A. 7	24	91	43	0,31
A. 8	107	240	46	0,08
A. 10	138	151	48	0,14
A. 11	176	182	56	0,13
A. 12	160	156	55	0,11
A. 13	131	116	35	0,08
A. 14	376	704	78	0,04
A. 15	332	530	59	0,04
A. 16	131	240	57	0,07
A. 17	28	154	39	0,24
A. 18	30	50	42	0,35
A. 19	0	31	74	0,30
A. 20	30	84	10	0,24
A. 21	83	436	55	0,06
A. 22	39	210	70	0,29
A. 23	32	146	28	0,29
<i>b) Produits précipitants</i>				
P. 1	29	30	50	0,80
P. 2	3	52	55	0,73
P. 3	43	62	80	0,57
P. 4	10	18	88	0,97
P. 5	53	47	59	0,57
P. 6	34	53	50	0,84
P. 7	6	38	84	1,32
P. 8	61	135	44	0,21
P. 9	25	53	64	0,83
P. 10	18	36	86	1,01
P. 11	45	52	63	0,54
P. 12	12	33	90	1,06
P. 13	10	28	10	0,92
P. 14	10	104	83	0,83
P. 15	53	63	4	0,56
P. 16	8	23	78	0,53
P. 17	4	26	69	0,52

TABLEAU 3

ments destinés à rendre les produits hydrophobes. Dans le cas d'élimination de minces films d'huile, c'est un facteur qui doit avoir son importance, car il permet aux produits répandus en excès de ne pas perdre leurs propriétés oléophiles avant d'être en contact avec l'hydrocarbure à éliminer. Nos essais montrent par contre que cet avantage est moins évident, dans le cas du traitement de grosses quantités de pétrole, car la capacité d'absorption n'est pas sensiblement améliorée et le relargage n'est pas forcément réduit. Il existe par contre une notion qui nous semble plus importante : la surface spécifique des poudres. En effet, pour des produits de même type, les capacités d'absorption en eau et en huile varient beaucoup selon la granulométrie, la porosité et la densité apparente. Il est facile de comprendre que des poudres ayant une densité de quelques dizaines de grammes par litre occupent à poids égal un volume très supérieur aux poudres ordinaires et n'ont ainsi aucune difficulté à absorber par capillarité un poids d'huile beaucoup plus fort. Cela explique aussi pourquoi les produits précipitants, qui nécessairement doivent avoir une densité forte, ont un pouvoir oléophile en moyenne cinq fois moindre que les produits agglomérants.

5. - Avantages et inconvénients des produits pulvérulents.

Il ne peut être question de comparer des types de produits tellement différents et aux résultats aussi dissemblables que les produits émulsionnants et les produits pulvérulents. Il est cependant possible de délimiter un champ d'action correspondant aux qualités propres de ces derniers.

Les précipitants sont des poudres denses qui entraînent le pétrole sur les fonds. De ce fait, ils provoquent seulement un transfert de la pollution. Ceci est acceptable quand les fonds sont très importants, au-delà des limites du plateau continental ; mais aucun pays ne se préoccupe d'éliminer du pétrole aussi loin de ses côtes. Plus près, les fonds sont le plus souvent exploités pour la pêche et il n'est pas admissible d'y accumuler des hydrocarbures. Certains prétendent que le pétrole ainsi précipité est rapidement éliminé ; selon d'autres, il constitue avec le précipitant un excellent engrais marin. Mais cette élimination aussi bien que l'amendement du sol marin restent à démontrer. Les agglomérants par contre sont destinés à l'élimination définitive des hydrocarbures ; ils sont donc en principe préférables. Mais, les difficultés sont grandes quant à leur mise en œuvre, d'abord, leur légèreté qui est à la base de leurs propriétés particulières constitue un gros inconvénient quand il faut utiliser ces produits par des vents importants, ensuite, les agglomérats formés n'ont pas une grande consistance et jusqu'à présent, il n'existe pas de moyens de les récupérer en mer. Cette lacune interdit en fait leur emploi. Ils sont malgré tout intéressants, du fait de l'absence de nuisances secondaires et leur utilisation est recommandée dans toutes les zones abritées (ports, estuaires, rivières) pour lesquelles la mise en œuvre des produits et la récupération des agglomérats sont plus facilement résolues.

Conclusion.

Il n'existe pas de produit miracle qui puisse être utilisé quel que soit le lieu et l'hydrocarbure à éliminer, même si l'on s'en tient à l'efficacité. Les poudres agglomérantes seraient des matériaux de choix, si certains problèmes de mise en œuvre pouvaient être résolus. Mais, leur épandage sur les nappes de pétrole est tributaire du vent qui en diminue énormément l'efficacité. Le ramassage des agglomérats n'est en fait possible que sur des plans d'eau relativement calmes et de faible surface. Quand ce ramassage est possible, les résidus sont encombrants et pratiquement irrécupérables.

Les précipitants également ne sont pas d'emploi facile, car la nécessité d'un broyage très fin les rend également sujets au vent. D'autre part, une proportion importante du pétrole précipité est ensuite progressivement relarguée et peut polluer une plus grande longueur de côte puisque les courants marins et les vents peuvent changer de direction au cours du relargage.

Avec les moyens actuels de mise en œuvre, les produits émulsionnants sont donc ceux dont l'emploi est le plus facile. Ils peuvent être utilisés aussi aisément en pleine mer que dans des zones protégées, sur du pétrole flottant ou sur les plages. Seule, leur toxicité

éventuelle peut en empêcher l'emploi quand la flore et la faune marines doivent être protégées : zones conchylicoles par exemple. La plupart des produits émulsionnants sont efficaces sur certaines catégories de pétrole. Mais, d'après nos essais, il y en a peu qui soient efficaces dans tous les cas, surtout à l'égard des pétroles visqueux.

Le nombre des produits utilisables diminue encore, si l'on s'astreint à employer des produits joignant à l'efficacité, l'innocuité à l'égard des organismes marins.

BIBLIOGRAPHIE

- ABBOTT, 1962. — *Analyst*, **87** (2), p. 286-293.
- BEYNON (L.R.), 1970. — Oil spill dispersants. — Worksop on oil spill clean-up. — 16 oct. 1970.
- DOGNON (A.) et ABRIBAT (M.), 1941. — Dynamométrie superficielle des solutions. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, xxiii, p. 62-73.
- EDELIN (F.), 1970. — Eaux résiduelles de sidérurgie. Elimination des hydrocarbures flottants. — *Trib. Cebedeau*, **23**, p. 137-145.
- KONDO (G.), HONDA (S.), NAKAGAWA (Y.), MURAKAMI (Y.), KOSHINO (Y.), KAWAMI (Y.) et HIRO (K.), 1969. — Studies on the chemical treatment of oil released at sea. — *Res. coord. Bur. Sci. Techn. Agency* (Japon), p. 149-174.
- Military Spécification, 1961. — Solvent-émulsifiant oil slick. — Mil. S., 22864 (Ships) 28 mars 1961.
- NEYRINCKX (G.), 1970. — Recherches sur les pouvoirs tensioactifs et absorbants de produits commerciaux vis-à-vis du pétrole brut et des dérivés. — Royaume de Belgique, *Publ. Min. Int.*
- SMITH (J.E.), 1968. — Oil and détergents-Torrey Canyon and marine life. — *Univ. Press. Cambridge*, p. 11-23.
- STURZ (O.) et KLEIN (K.), 1964. — Erprobung von bindemitteln zur Beseitigung von Ölverunreinigungen auf wasseroberflächen. — *Deutsche Gewässer Mitt* **8**, p. 127-138.
- TAYLOR (J.C.), 1962. — The recovery and containing of oil spills. — *J. Inst. petrol.*, **48**, p. 355-364.
- ZOBELL (C.E.), 1962. — Contribution Scripps. — *Inst. Océanogr.*, p. 85-118.