



Expert international
en pollutions accidentelles des eaux



Etudes de comportement et dispersibilité des hydrocarbures

Evolutions des capacités analytiques du Cedre

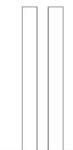
Journée Technique
Cedre, Brest

21 Novembre 2019

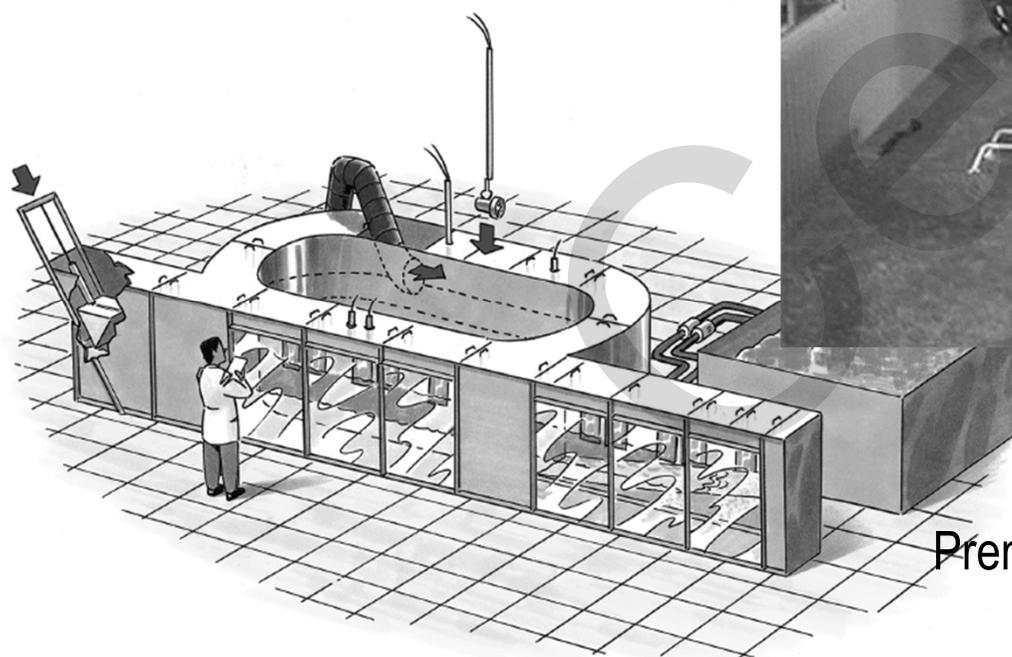
Julien Guyomarch



Etudes de comportement et dispersibilité des hydrocarbures



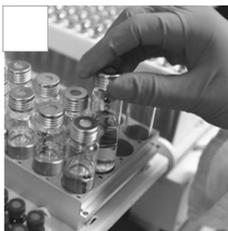
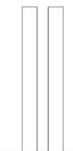
Echelle pilote (1997)



Premières études de vieillissement en 1999 à l'échelle pilote et non en laboratoire

Source Cedre

Etudes de comportement et dispersibilité des hydrocarbures

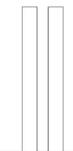


Echelle pilote (2000)

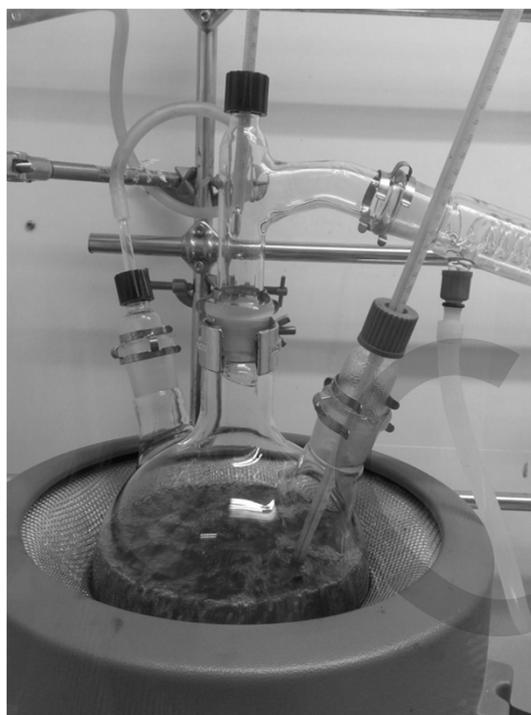
Etudes de vieillissement et
dispersibilité de produits pétroliers dont
pétroles bruts en cellules flottantes



Etudes de comportement et dispersibilité des hydrocarbures



Echelle du laboratoire
(2004)



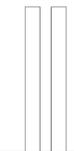
Distillation d'un hydrocarbure
(résidus à 150°C, 200°C et 250°C)

Emulsions utilisées pour réalisation des tests
de dispersibilité



Formation d'émulsions à différentes teneurs en eau
(50%, 75%, max. %) à partir des résidus

Etudes de comportement et dispersibilité des hydrocarbures



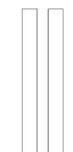
Echelle du laboratoire
(2011)

Caractérisation systématiques des d'émulsions

Exemple de caractérisations physico-chimiques obtenues pour un vieillissement d'hydrocarbure à l'échelle du laboratoire, en accord avec l'Oil Weathering Model (OWM) du SINTEF

Characterizations	Crude	Residues of distillation (vapours temperatures)			
		150°C	200°C	250°C	250°C photo-ox.
Evaporation rate (% wt.)	-	13.9	21.6	30.9	34.4
Evaporation rate (% vol.)	-	16.4	25.0	34.9	39.0
Specific gravity at 20°C (g/L)	0.879	0.905	0.918	0.933	0.939
Pour Point (°C)	-45	-27	-24	-12	-
Flash Point (°C)	< -15	26	80.5	> 100	> 100
Asphaltenes (% wt.)	0.98	1.14	1.25	1.42	-
Wax (% wt.)	3.6	4.2	4.6	5.2	-
Specific gravity at 25°C (g/L)	0.871	0.903	0.916	0.931	0.937
Viscosity of non-emulsified oils (mPa.s)	13	47	103	319	587
Viscosity of 50% water content emulsion	-	432	921	2247	7301
Viscosity of 75% water content emulsion	-	2291	4130	11103	9831
Viscosity of max. water content emulsion	-	17127	15867	4518	13777
Max. water content (%)	-	80	75	62	75
Absolute max water content (%) ¹	-	80	75	75	75
Halftime for water uptake (min)	-	12	7	88	10

Etudes de comportement et dispersibilité des hydrocarbures

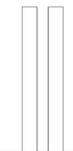


Analyses chimiques en accord avec le modèle OSCAR (2015)

Composition (% weight)	Individuals compounds	Analysis
C ₁ -C ₄ (dissolved gas)	-	Crude
C ₅ -saturates (n-/iso-/cyclo)	<i>n</i> -pentane, <i>isopentane</i> , <i>cyclopentane</i>	
C ₆ -saturates (n-/iso-/cyclo)	<i>n</i> -hexane, <i>methylpentane</i> (2), <i>methylcyclopropane</i> , <i>cyclohexane</i>	HS-GC/MS
C ₇ -saturates (n-/iso-/cyclo)	<i>n</i> -heptane, <i>dimethylpentane</i> , <i>methylhexane</i> , <i>methylcyclohexane</i>	
C ₈ -saturates (n-/iso-/cyclo)	<i>n</i> -octane, <i>methylheptane</i>	HS-GC/MS
C ₉ -saturates (n-/iso-/cyclo)	<i>n</i> -nonane	HS-GC/MS
Benzene	benzene	
C ₁ -Benzene	Toluene	
C ₂ -Benzenes	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -xylène, <i>ethylbenzene</i>	HS-GC/MS
C ₃ -Benzenes	<i>methylethylbenzenes</i> (3), <i>trimethylbenzenes</i> (3), <i>propylbenzene</i>	
C ₄ & C ₅ -Benzenes	<i>n-butylbenzene</i> , <i>tetraméthylbenzene</i> , <i>n-pentylbenzene</i>	
C ₁₀ -saturates (n-/iso-/cyclo)		
C ₁₁ -C ₁₂ (total saturates + aromatics)		
C ₁₃ -C ₁₄ (total saturates + aromatics)		
C ₁₅ -C ₁₆ (total saturates + aromatics)		
C ₁₇ -C ₁₈ (total saturates + aromatics)		
C ₁₉ -C ₂₀ (total saturates + aromatics)		
C ₂₁ -C ₂₅ (total saturates + aromatics)		
C ₂₅ + (total)		
<i>Naphthalenes</i> 1 (C ₀ -C ₁ alkylated)	N, N1	GC/MS
<i>Naphthalenes</i> 2 (C ₂ -C ₃ alkylated)	N2, N3	GC/MS
PAHs 1 (medium solubility)	BT, BT1, BT2, BT3, BT4, N4, B, ANA, ANY, F, F1, P, A, P1, D, D1	
PAHs 2 (low solubility)	F ₂ , F ₃ , P ₂ , P ₃ , P ₄ , D ₂ , D ₃ , D ₄ , FL, PY, FL ₁ , FL ₂ , FL ₃ , BAA, C, C ₁ , C ₂ , C ₃ , BBF, BKF, BEP, BAP, PE, DBA, IN, BPE	GC/MS
Phenols (C ₀ -C ₄)	Phenol, C ₁ to C ₄ -Phenols	GC/MS

	High dissolution potential
	Medium dissolution potential
	Low dissolution potential

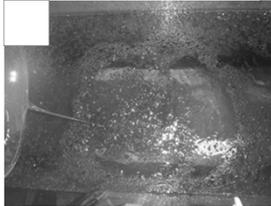
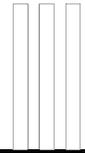
Etudes de comportement et dispersibilité des hydrocarbures



Echelle du laboratoire
(2015)

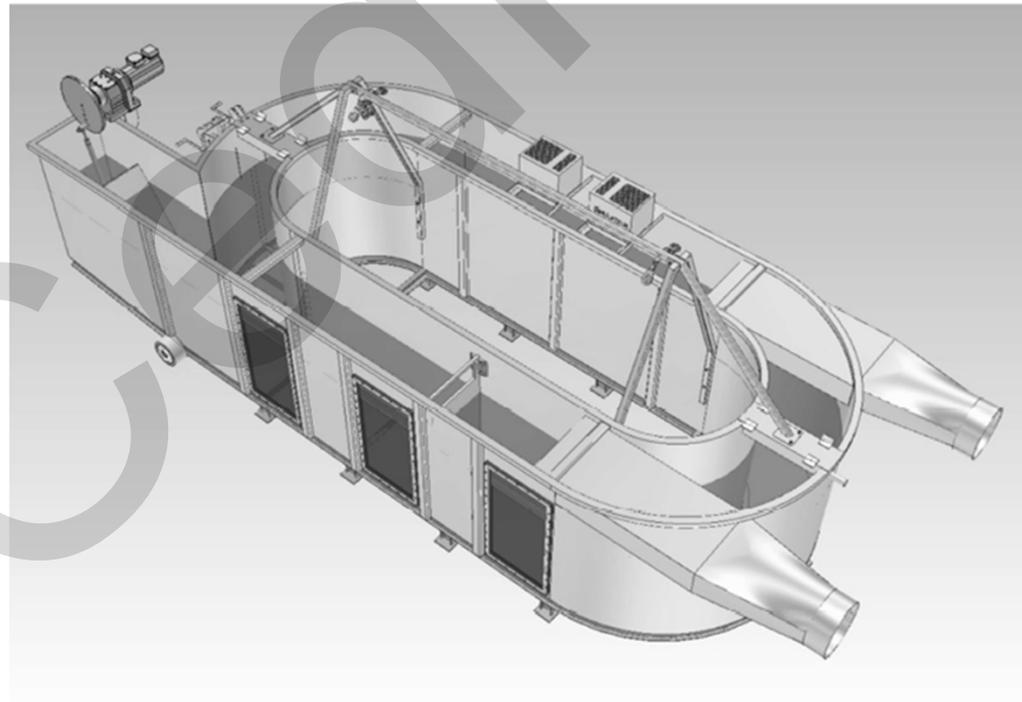
Exemple de composition OSCAR d'un condensat

Composition (% weight)	Individuals compounds
C ₁ -C ₄ (dissolved gas)	0.10
C ₅ -saturates (n-/iso-/cyclo)	0.05
C ₆ -saturates (n-/iso-/cyclo)	0.39
C ₇ -saturates (n-/iso-/cyclo)	0.39
C ₈ -saturates (n-/iso-/cyclo)	0.16
C ₉ -saturates (n-/iso-/cyclo)	0.15
Benzene	0.06
C ₁ -Benzene	0.10
C ₂ -Benzenes	0.11
C ₃ -Benzenes	0.09
C ₄ & C ₅ -Benzenes	0.00
C ₁₀ -saturates (n-/iso-/cyclo)	7.62
C ₁₁ -C ₁₂ (total saturates + aromatics)	10.70
C ₁₃ -C ₁₄ (total saturates + aromatics)	11.07
C ₁₅ -C ₁₆ (total saturates + aromatics)	9.82
C ₁₇ -C ₁₈ (total saturates + aromatics)	8.26
C ₁₉ -C ₂₀ (total saturates + aromatics)	6.26
C ₂₁ -C ₂₅ (total saturates + aromatics)	10.39
C ₂₅ + (total)	32.70
Naphthalenes 1 (C ₀ -C ₁ alkylated)	0.45
Naphthalenes 2 (C ₂ -C ₃ alkylated)	0.67
PAHs 1 (medium solubility)	0.27
PAHs 2 (low solubility)	0.19
Phenols (C ₀ -C ₄)	-

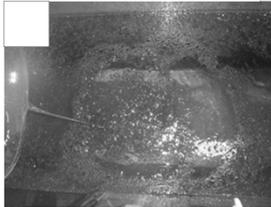
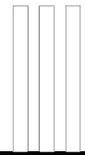


Etudes à l'échelle pilote
Derniers produits testés

Le Polludrome®
(Nouvel équipement en 2011)

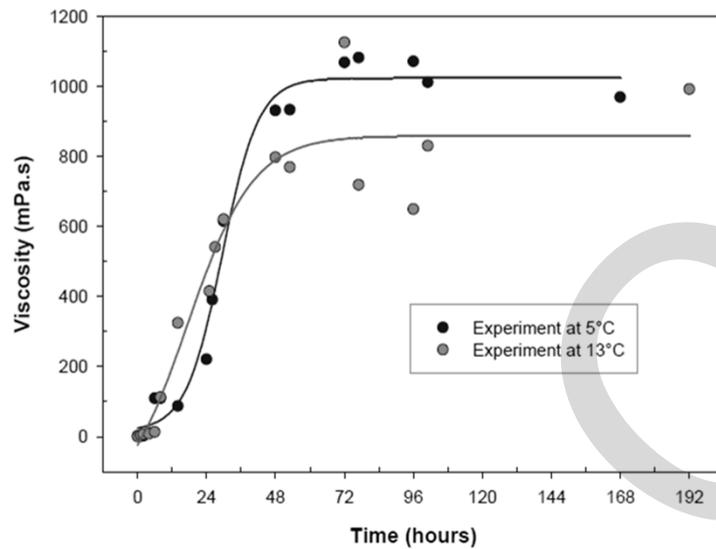


Etudes de comportement et dispersibilité des hydrocarbures

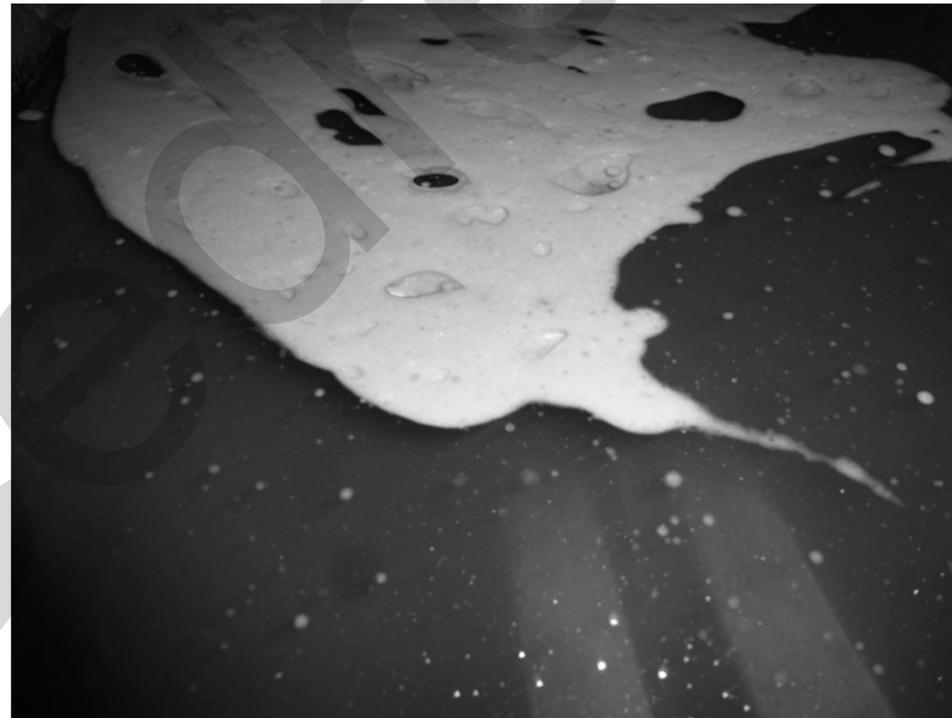


Etudes à l'échelle pilote

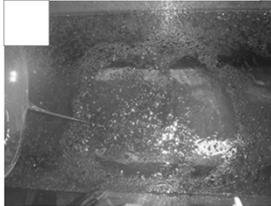
Exemple d'une étude de vieillissement d'un condensat



Au Polludrome®, formation d'émulsions « stables »

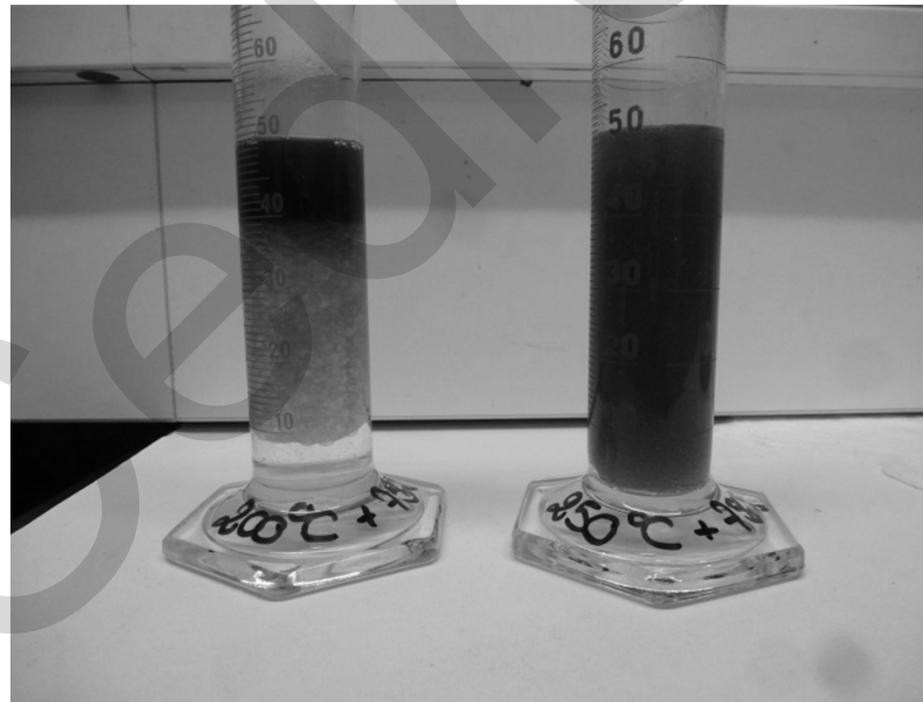


Après 192 h de vieillissement

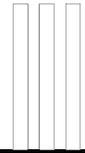


Etudes à l'échelle
pilote

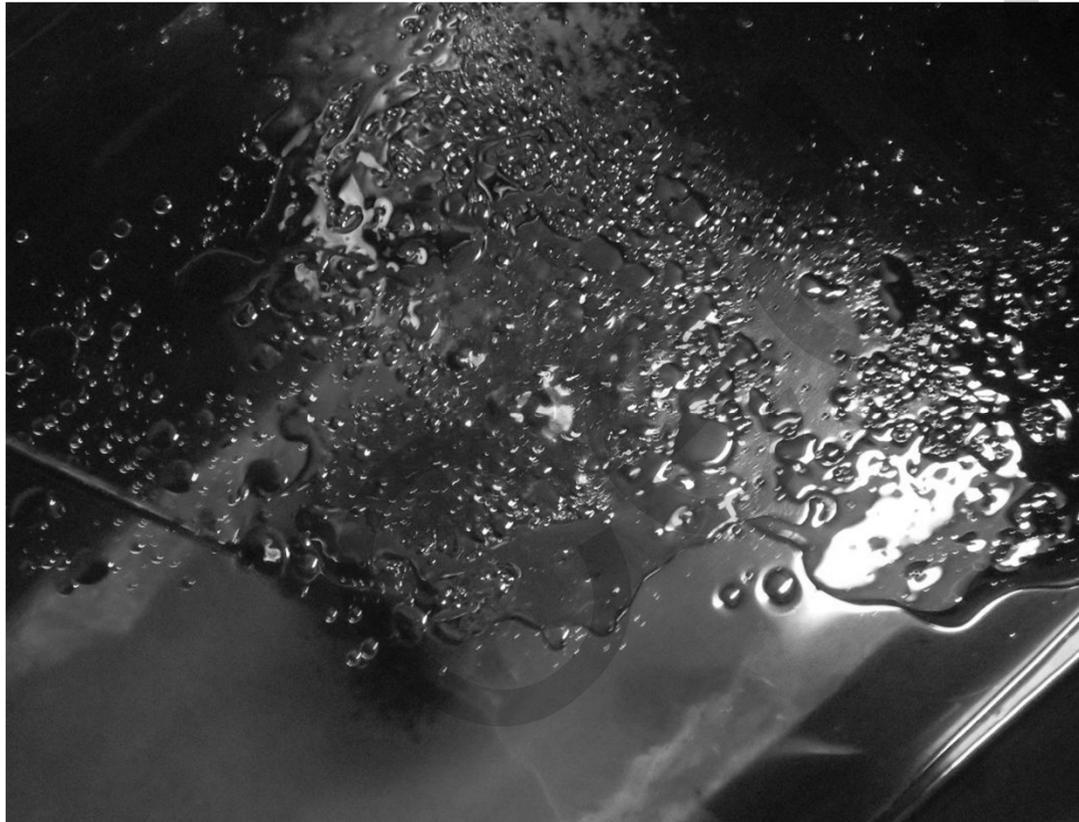
Exemple d'une étude de vieillissement d'un condensat



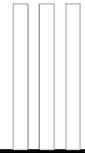
Emulsions instables au laboratoire



Exemples de comportements de produits



Huile minérale (lubrifiant)



Exemples de comportements de produits



Huile minérale (lubrifiant)



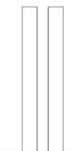
Biodiesel (après 168 h de vieillissement)



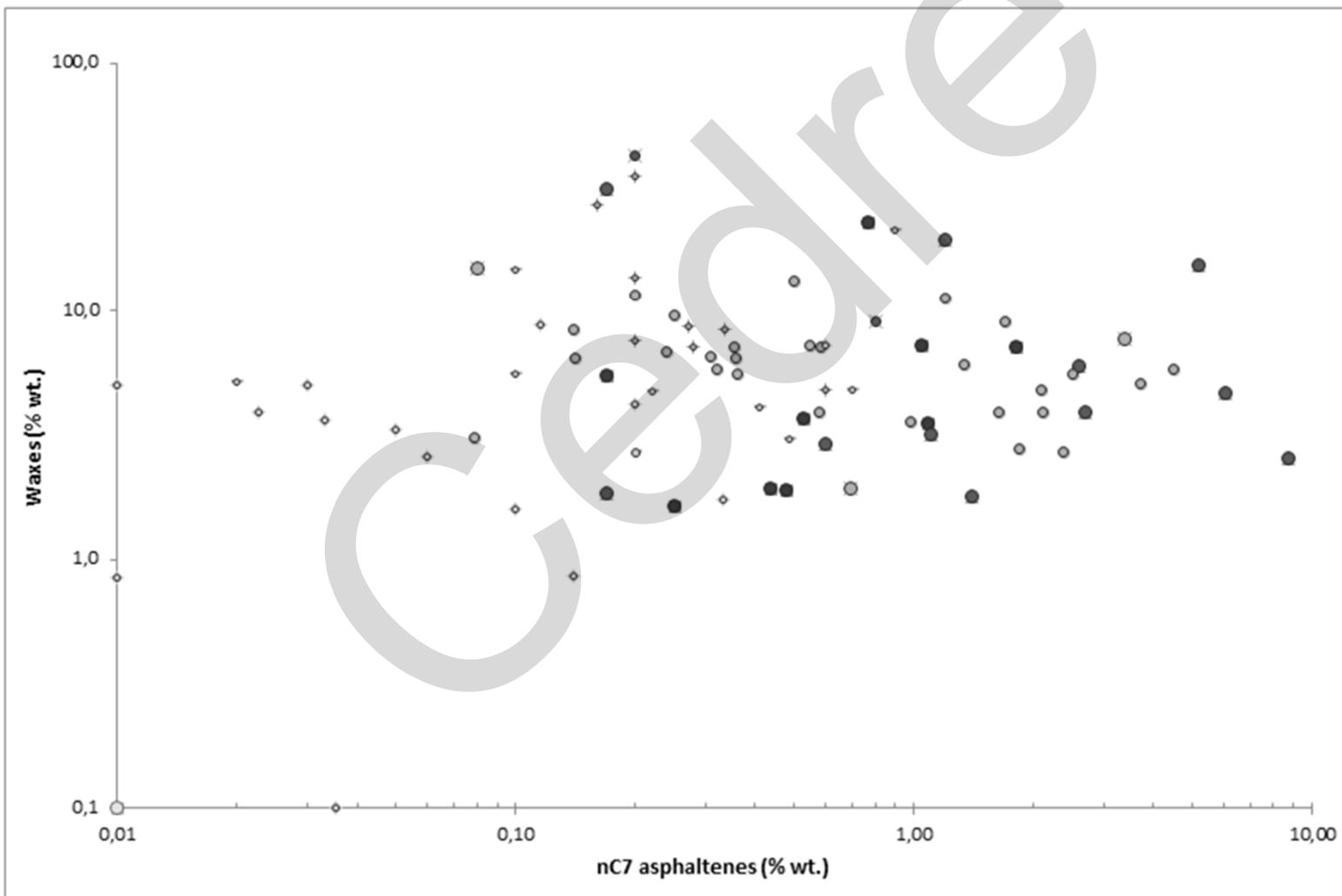
Exemple de comportements de produits



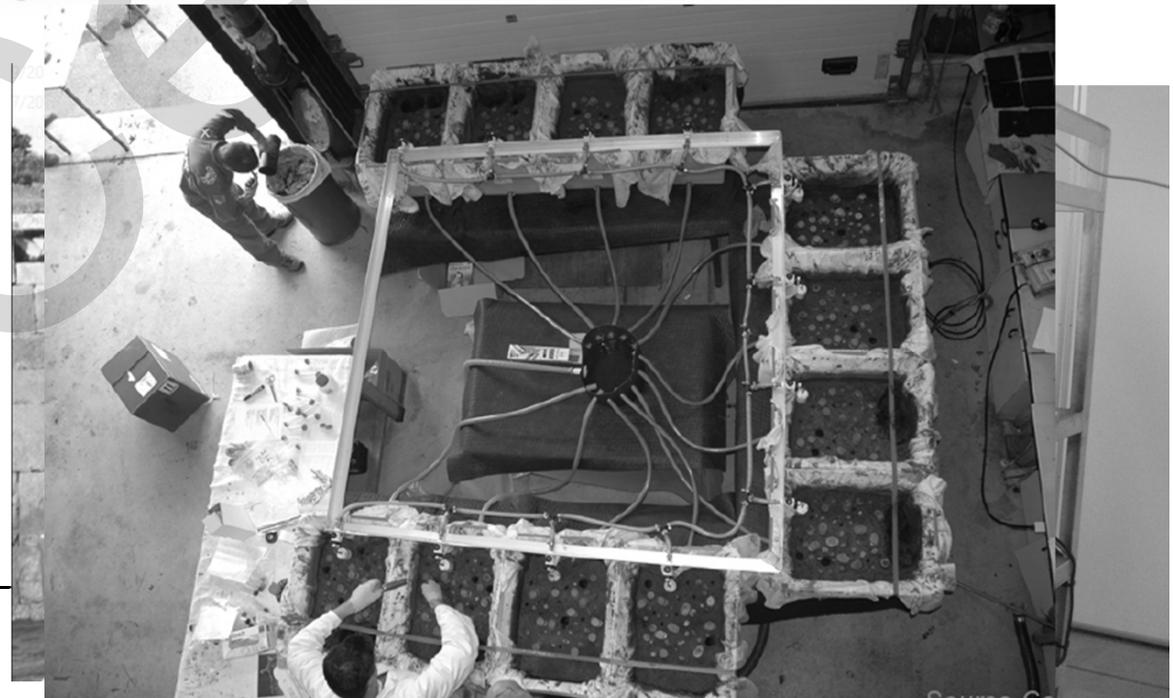
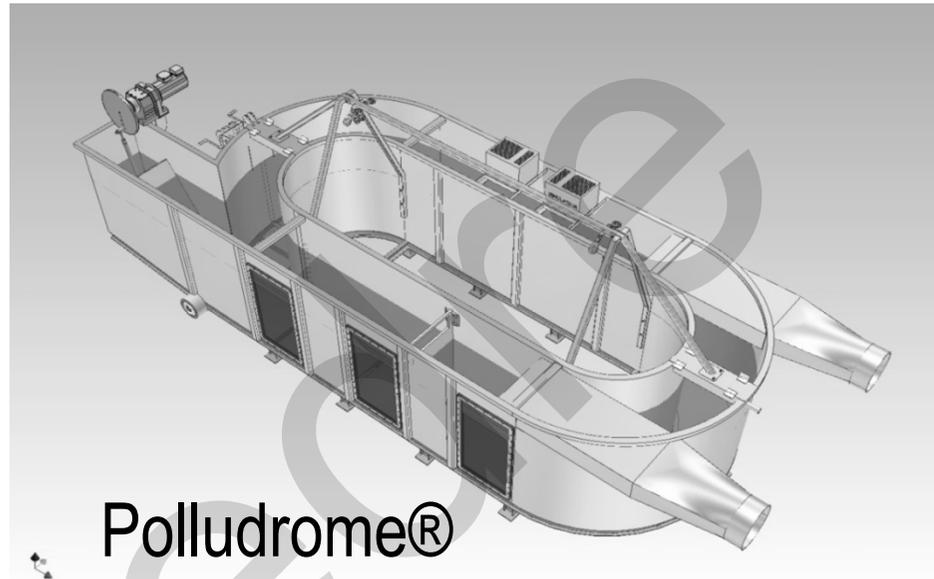
Huile de pyrolyse



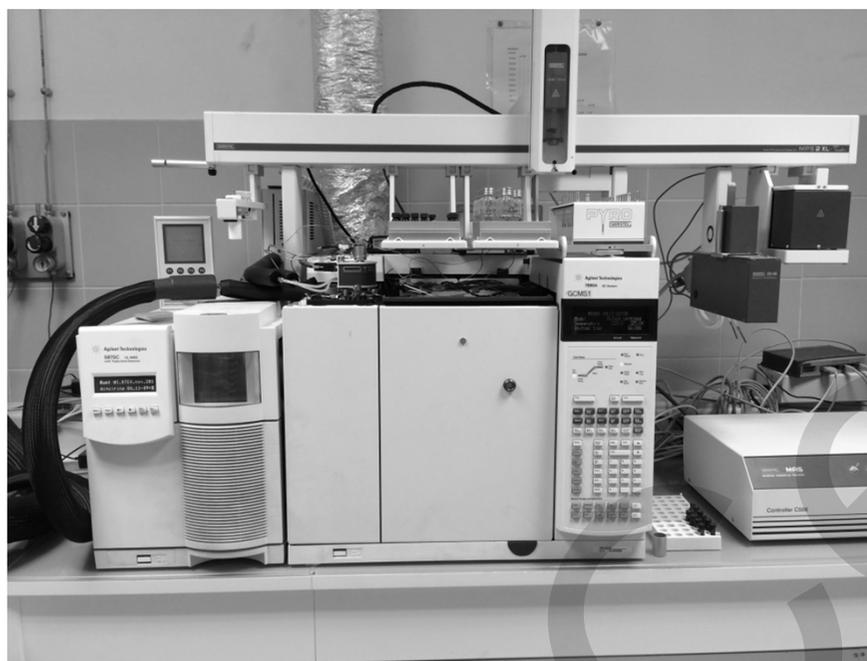
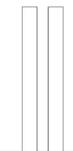
Pétroles bruts et condensats analysés au Cedre depuis 2005 (88 produits)



Combinaison d'expérimentations

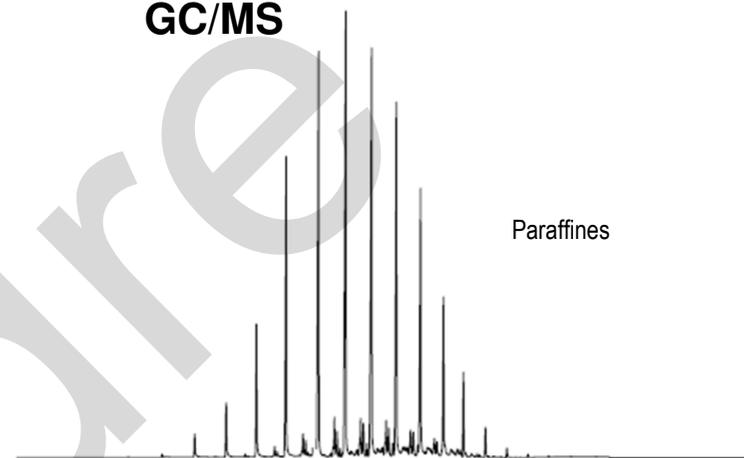


Evolutions des capacités analytiques du Cedre

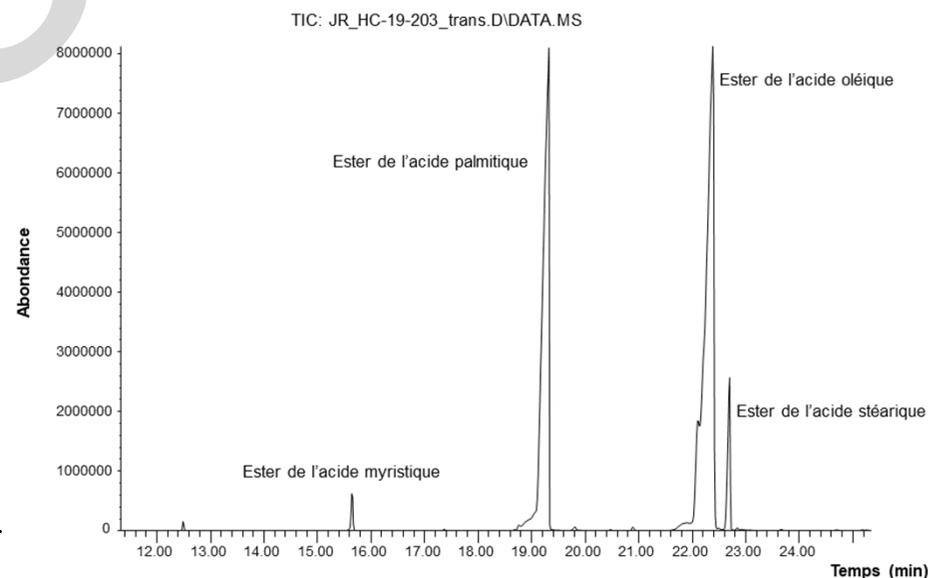


- Identification de produits pétroliers dans le cadre de pollutions depuis **2001** (première GC/MS) (type de produit pétrolier, paraffines/huile végétale, ...)

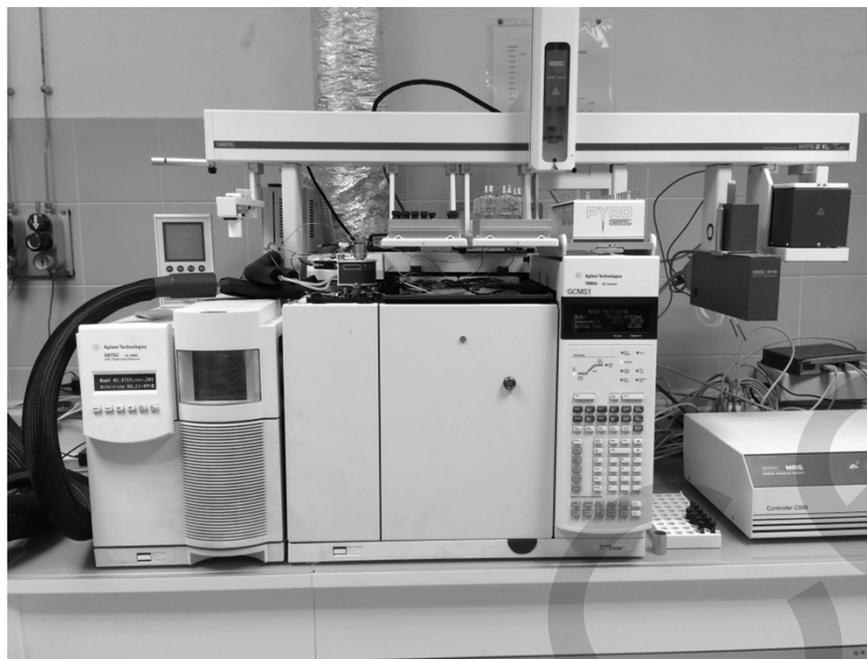
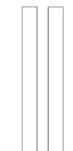
GC/MS



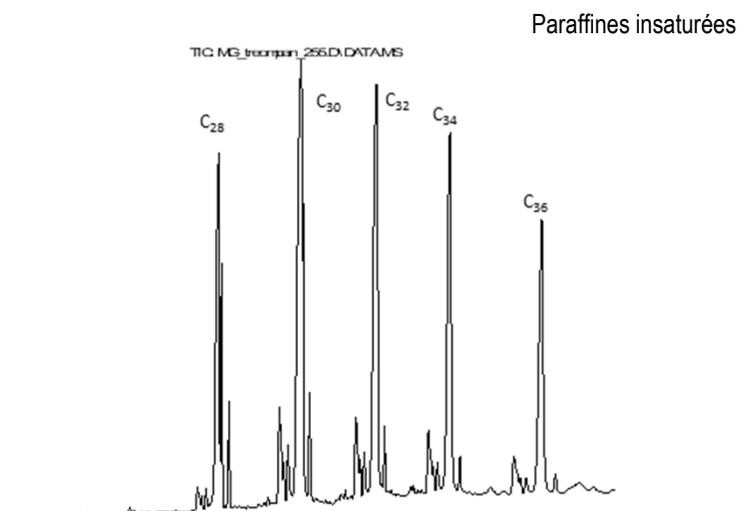
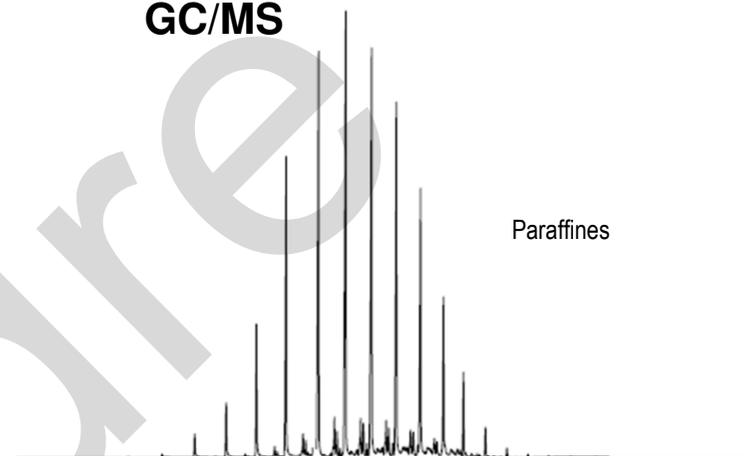
Esters méthyliques d'acides gras
d'une huile de palme



Evolutions des capacités analytiques du Cedre

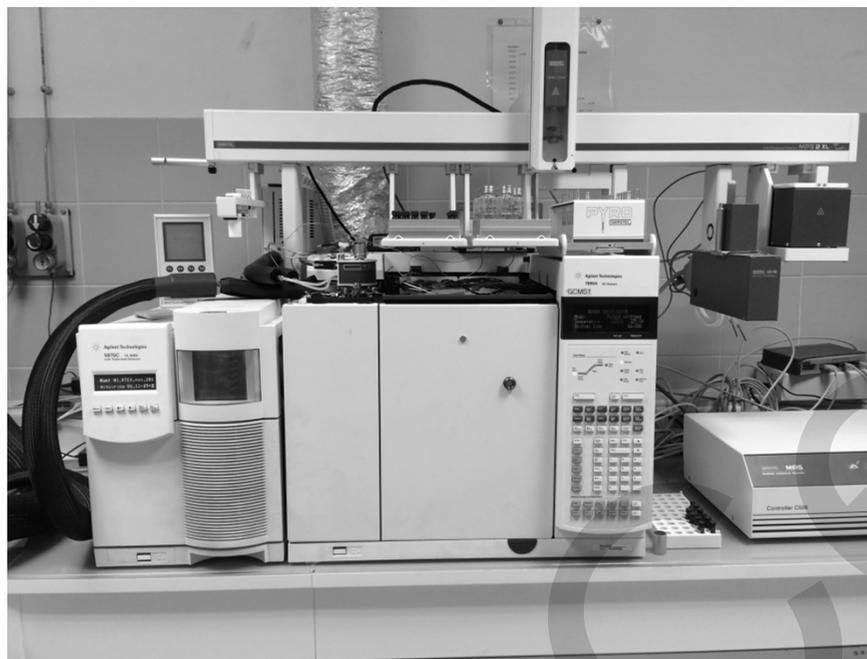
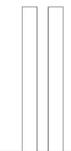


GC/MS



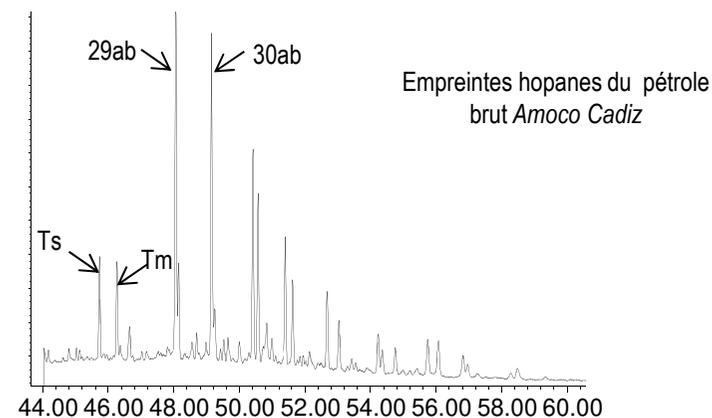
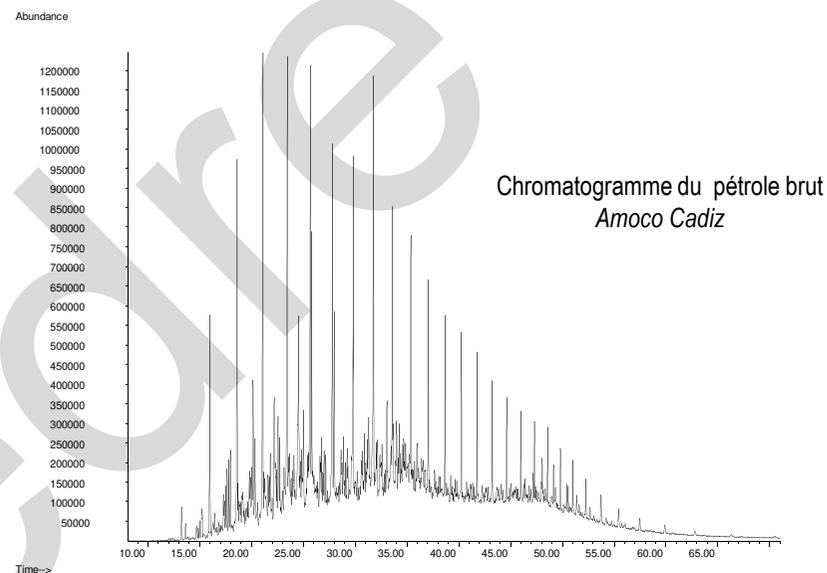
- Identification de produits pétroliers dans le cadre de pollutions depuis **2001** (première GC/MS)
(type de produit pétrolier, paraffines/huile végétale, ...)

Evolutions des capacités analytiques du Cedre

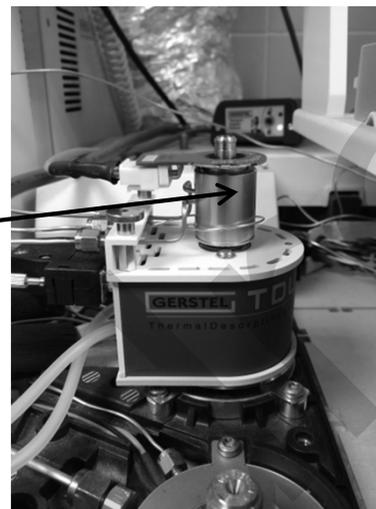
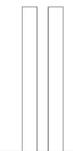


- Identification de produits pétroliers dans le cadre de pollutions depuis **2001** (première GC/MS)
(type de produit pétrolier, paraffines/huile végétale, ...)
- Membre du groupe OSINET – Exercice d’intercomparaison depuis **2001**

GC/MS

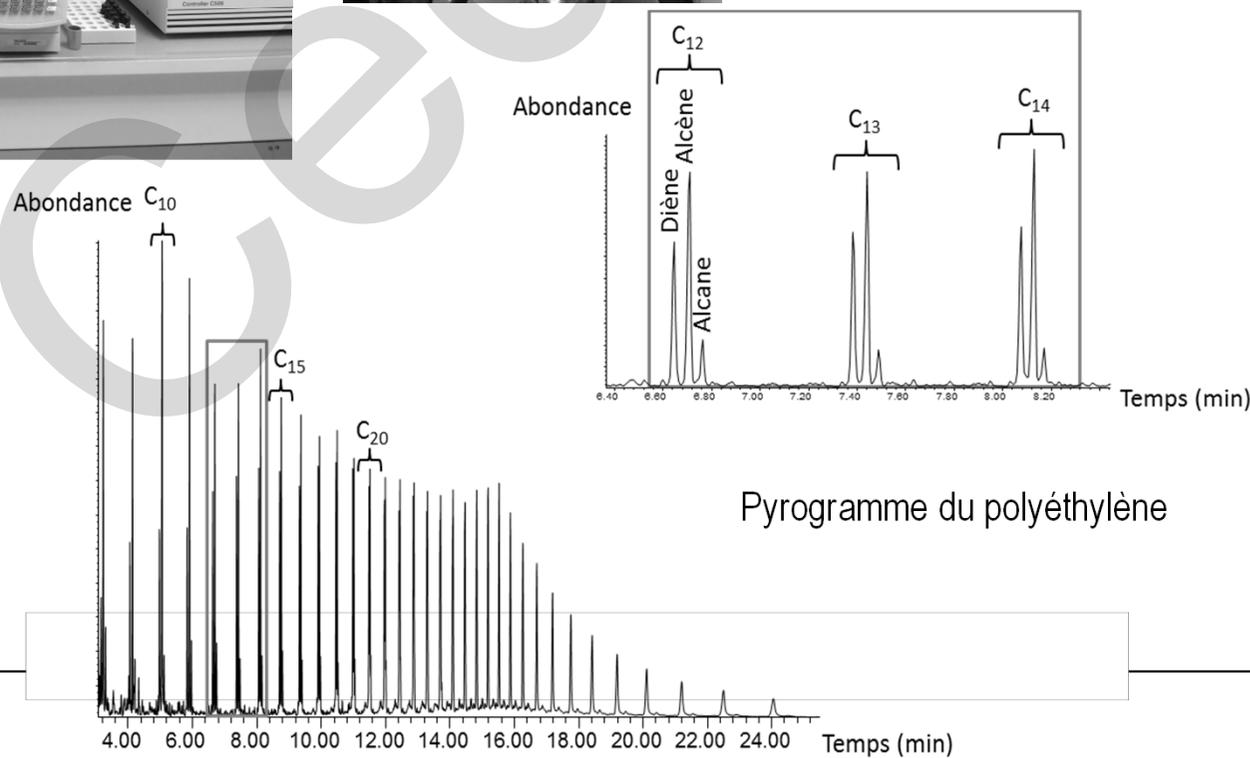


Evolutions des capacités analytiques du Cedre

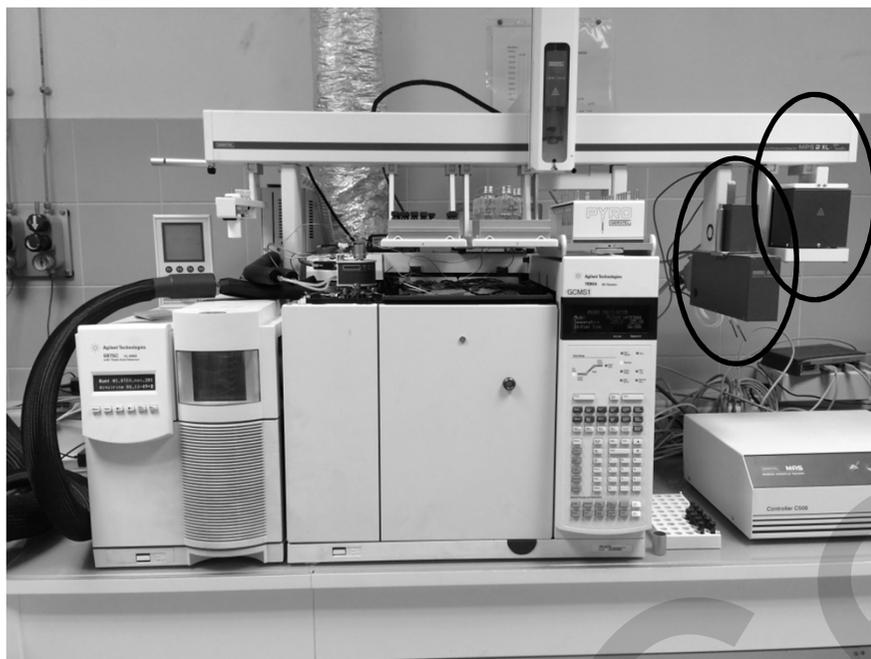
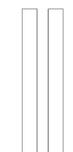


**Pyrolyse-GC/MS
(2017)**

Participation du Cedre à un exercice d'intercomparaison (Quasimeme)

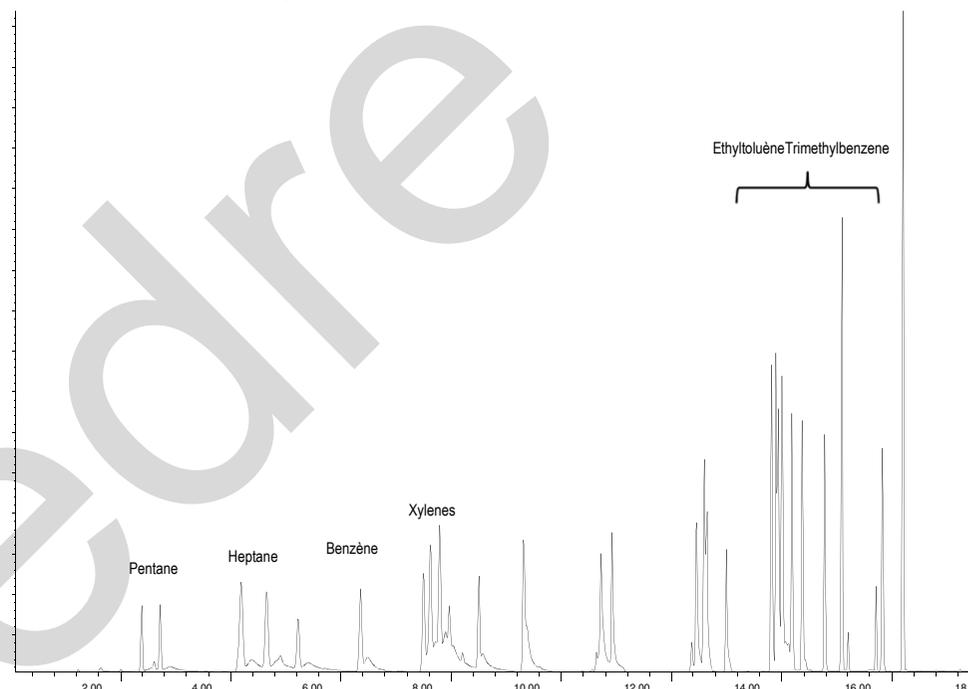


Evolutions des capacités analytiques du Cedre



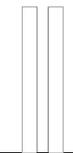
Headspace-GC/MS de composés organiques volatiles (2015)

Chromatogramme de COVs



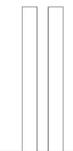
COVs	
2-methylbutane	ethylbenzene
n-pentane	n-nonane
2-methylpentane	m,p-xylene
cyclopentane	o-xylene
3-methylpentane	n-propylbenzene
n-hexane	3-ethyltoluene
methylcyclopentane	4-ethyltoluene
cyclohexane	2-ethyltoluene
2,3-dimethylpentane	n-decane
3-methylhexane	1,3,5-trimethylbenzene
benzene	1,2,4-trimethylbenzene
n-heptane	1,2,3-trimethylbenzene
methylcyclohexane	n-butylbenzene
toluene	1,2,4,5-tetramethylbenzene
n-octane	n-pentylbenzene

Evolutions des capacités analytiques du Cedre



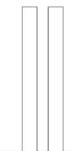
**Analyse SBSE-TD-GC/MS/MS
(composés organiques dissous à l'état de traces)**

Evolutions des capacités analytiques du Cedre



Analyses par SBSE

Evolutions des capacités analytiques du Cedre

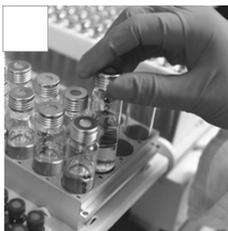
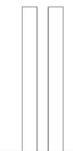


Analyse de contaminants organiques dissous dans l'environnement marin

Liste des molécules analysées en routine progressivement enrichie (depuis 2012 par GC/MS-MS)

HAPs	PCBs	Pesticides	PBDEs
naphtalene	PCB 7	Alpha-BHC	BDE 28
1-methylnaphtalene	PCB 8	hexachlorobenzene	BDE 47
2-methylnaphtalene	PCB 18	Atrazine	BDE 99
benzothiophene	PCB 28	Beta-BHC	BDE 100
biphenyl	PCB 31	gama bhc	BDE 153
acenaphylene	PCB 52	Diazinon	BDE 154
acenaphtene	PCB 49	Delta-BHC	BDE 183
fluorene	PCB 35	acetochlore	
Dibenzothiophene	PCB 44	methylparathion	
Phenanthrene	PCB 101	alachlore	
anthracene	PCB 77	aldrine	
fluoranthene	PCB 110	metolachlore	
pyrene	PCB 135	chlorpyrifos	
2-methylfluoranthene	PCB 132	parathion	
benzoanthracene	PCB 118	isodrine	
chrysene	PCB 153	metazachlore	
benzofluoranthene	PCB 149	chlorfenvinphos	
benzokfluoranthene	PCB 105	2-4-dde	
benzoepyrene	PCB 138	endosulfan alpha	
benzoapyrene	PCB 187	4-4-dde	
perylene	PCB 128	dieldrine	
indeno123cdpyrene	PCB 156	2-4-ddd	
dibenzoahanthracene	PCB 180	endrine	
benzo(ghi)perylene	PCB 169	endosulfan beta	
	PCB 170	4-4ddd	
	PCB 194	2,4-ddt	
		endosulfan sulfate	
		4-4ddt	

Evolutions des capacités analytiques du Cedre



Analyse de contaminants organiques dissous dans l'environnement marin

Analyse de matrices diverses



Eau de mer



Sédiment
(2018)



Tissus biologiques par digestion alcaline (2014) ou Quechers (2018) (moules, huîtres, chairs de poissons)

Merci de votre attention

