

COMPORTEMENT DES PRODUITS CHIMIQUES DEVERSES DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN

Essais *in situ*



Source : *Marine Nationale*

Stéphane
LE FLOCH



Source : *Cedre*

715 rue Alain Colas - CS 41836 - 29218 BREST CEDEX 2 - Tél. : 02 98 33 10 10 - Fax : 02 98 44 91 38

<http://www.cedre.fr> - contact@cedre.fr



Les produits chimiques en chiffre...

Au sein de l'Union Européenne

100 000 substances utilisées au quotidien **MAIS 37 millions de molécules!**

30 000 substances qui sont produites et/ou importées à + de 1 T/an,

Dont **20 000** entre 10 et 100 T/an,

Dont **1 500** considérées comme extrêmement préoccupantes...

Règlement REACH : EnRégistrement, Evaluation et Autorisation des substances **CH**imiques (**juin 2007**)

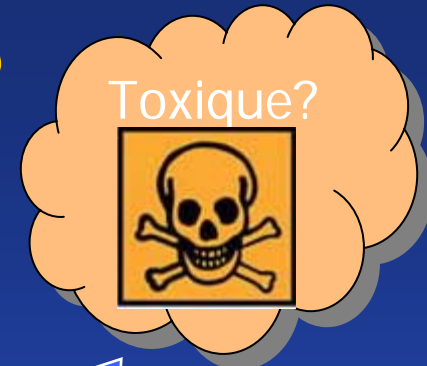
Améliorer la connaissance des propriétés intrinsèques (dangers) des substances chimiques et des risques liés à leurs usages.

Union des Industries Chimiques <http://www.uic.fr/>

A ce jour, environ 1 000 substances transportées en VRAC mais le trafic s'intensifie en nombre et quantité transportés => Risque.

PROBLEMATIQUE HNS

En cas d'accident : Où va aller le produit?



Evaporation

Etalement

Sédimentation

Solubilisation



Réponse = identification du comportement du produit

Pour y répondre, 2 approches...

Recherche documentaire



FDS
Code SEBC



Modélisation



Chemmap
Chemsis
Dream...



Problèmes

FDS: paramètres indépendants les uns des autres
SEBC: qqes paramètres, pas de cinétiques, influence de l'environnement?

Pas tous les environnements
Pas tous les produits
Validité des équations?

R & D AU SERVICE DE L'INTERVENTION

Valider / compléter la FDS via des expérimentations au laboratoire

- Solubilité = f (S‰ et de la T) et Cinétique de solubilisation
- Densité pour différentes conditions de T de la phase aqueuse
- Pression de vapeur et cinétique d'évaporation

Approche plus globale via le polludrome (produit chimique et l'eau de mer)

Ou, plus spécifique via la Colle d'Expérimentations du Cedre (que devient le produit lors d'un trajet dans une colonne d'eau)

Validation in situ

- En cellules flottantes
- Lors d'un essai en mer

Au laboratoire

Définition d'une méthodologie pour caractériser aussi complètement que possible la solubilité des produits chimiques en eau de mer



Concentration MAX.
(Saturation de l'eau de mer)



Cinétique de la dispersion naturelle du produit
(solubi. + Emulsifi.)



Concentration MIN.
(Diffusion moléculaire)

Et, pour les autres paramètres...

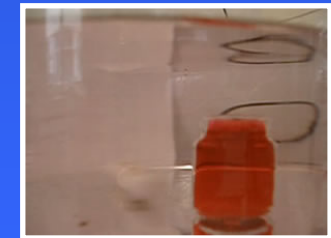
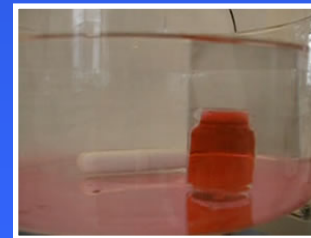
Dans un contexte accidentel

FENES en Corse (1996). 2600 T de blé



Expérimentations visant à caractériser la production H_2S .
=> **Co-op Venture** au Japon (2002), maïs, 2 morts.

ECE en Manche (2006). 10 000 T Acide Phosphorique



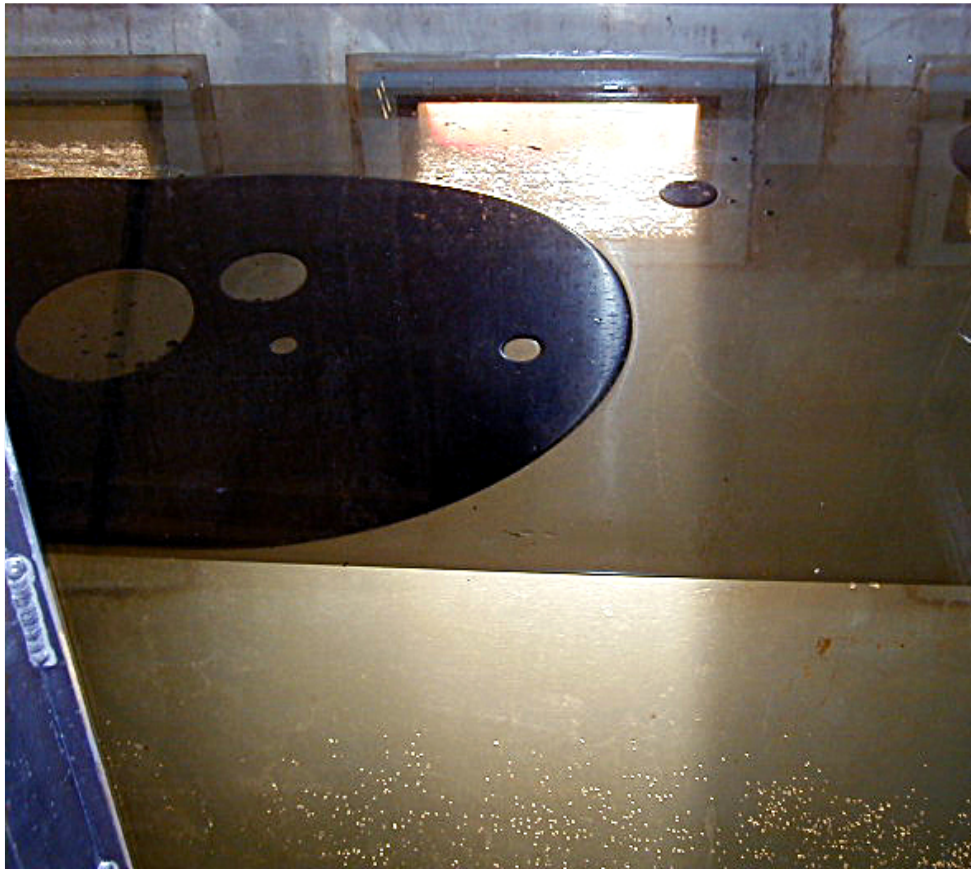
Densité > 1.03 => risque de nuage sur le fond. Complète dissolution en présence d'énergie.

POLLUDROME

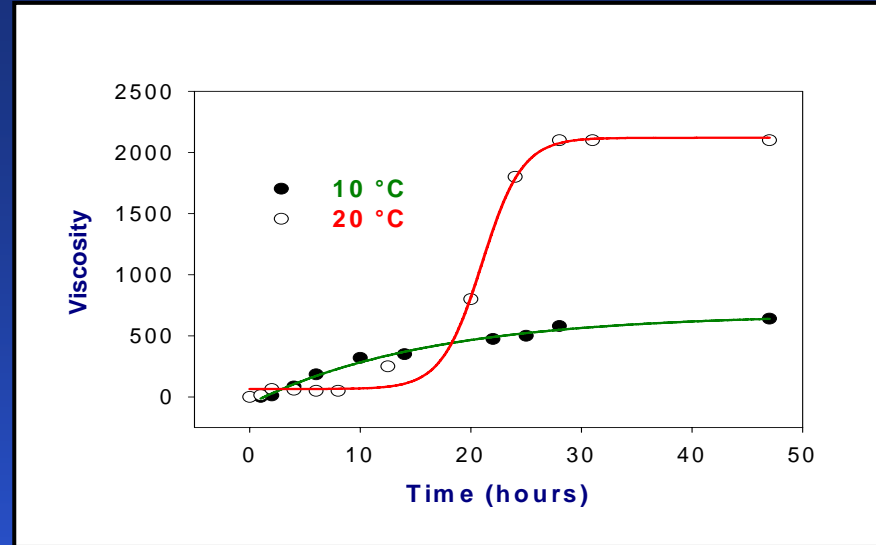
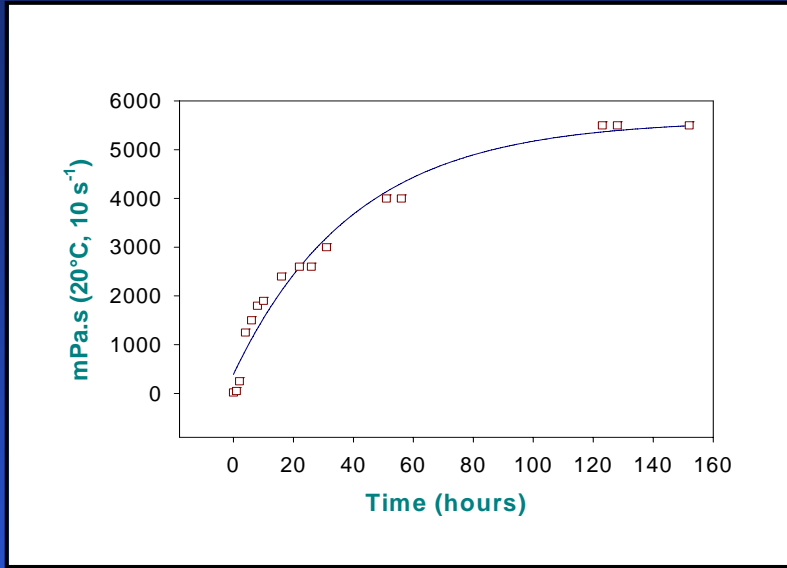
Poursuite des essais ECE 26, 1'14

- Devenir du produit à court terme
- Persistance à la surface / fragmentation de la nappe
- Cinétique d'émulsification
- Viscosité
- Dispersibilité

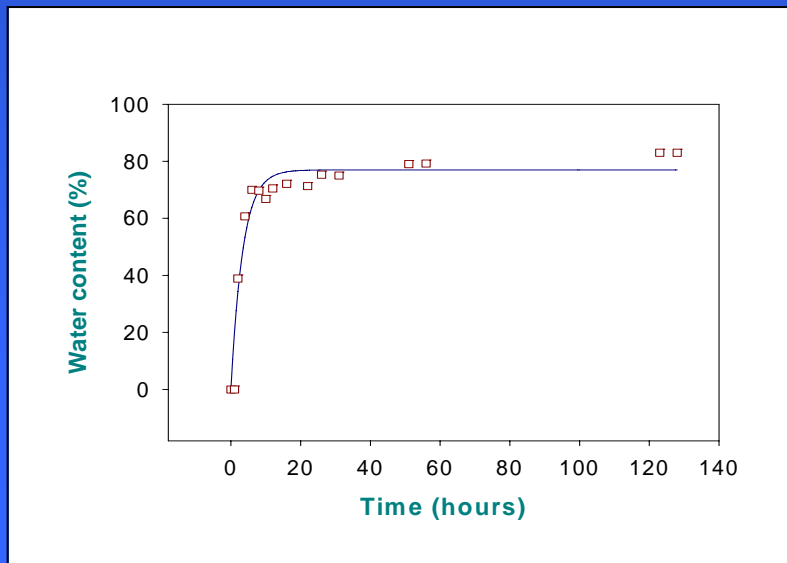




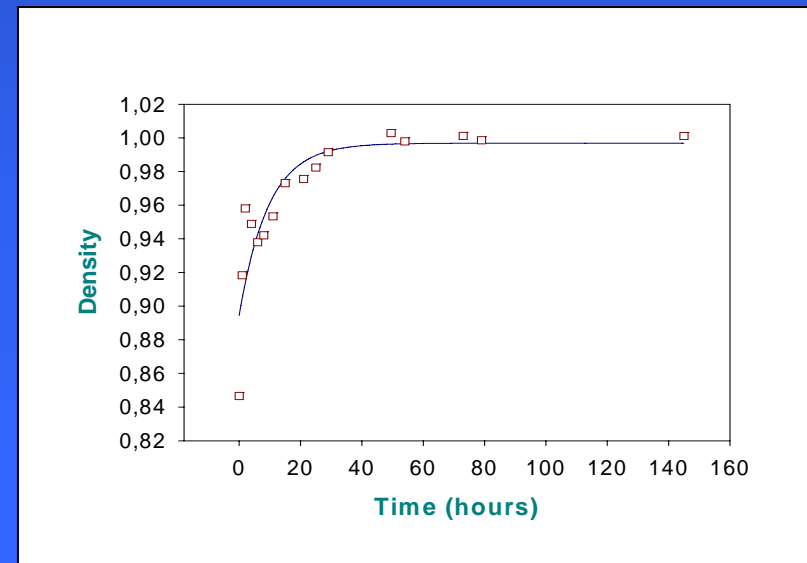
Viscosité => pompage



Emulsification => vol. pollution



Densité => où



Flottant persistant (Fp)

ALLEGRA (1997)

Manche

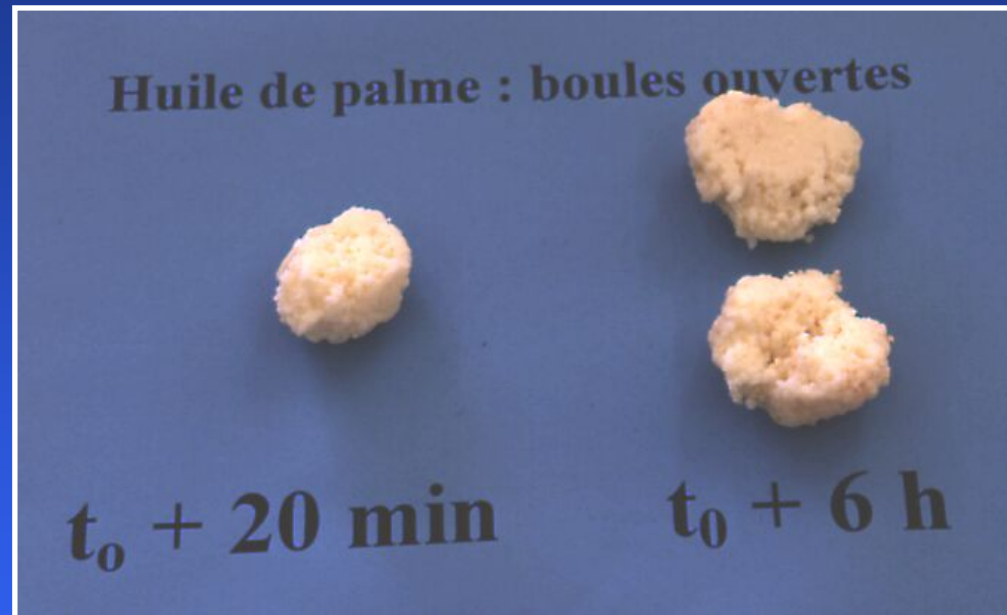
Huile de Palme, 900 T déversées



Nappe de 20 x 4 km



Sur les 900 T, seulement 30 T
ont été collectées sur le littoral



Résultats des essais: densité de
certaines "boules" supérieure à
1.03

Flottant (F, FE, FED...)

IEVOLI SUN (2000)

Manche, cargaison de
Styrène, alcool
Isopropylique, Méthyl Ethyl
Cétone



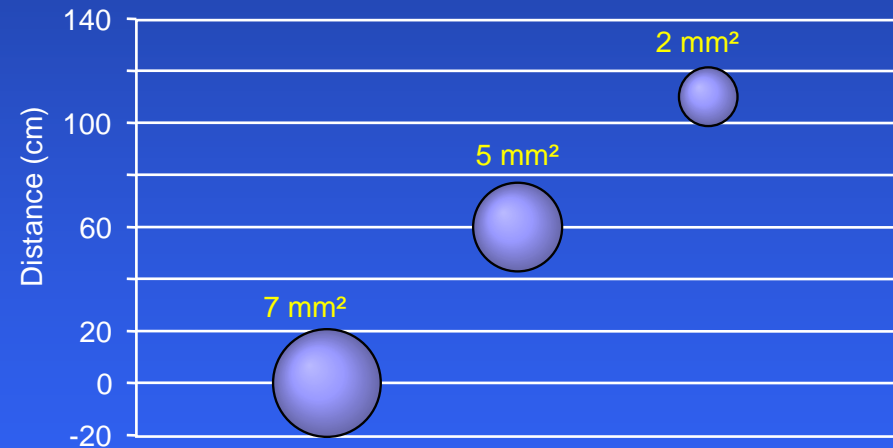
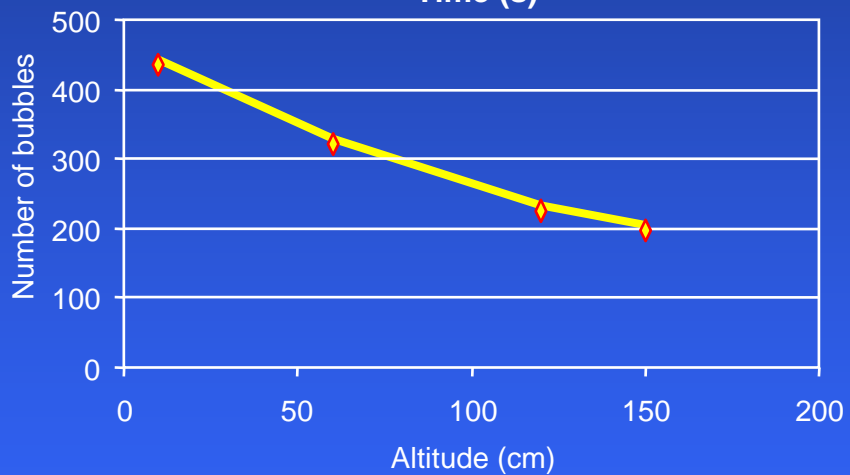
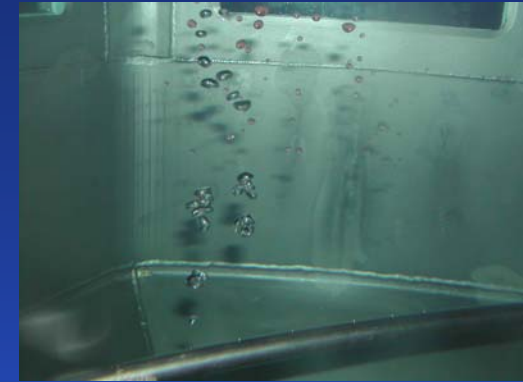
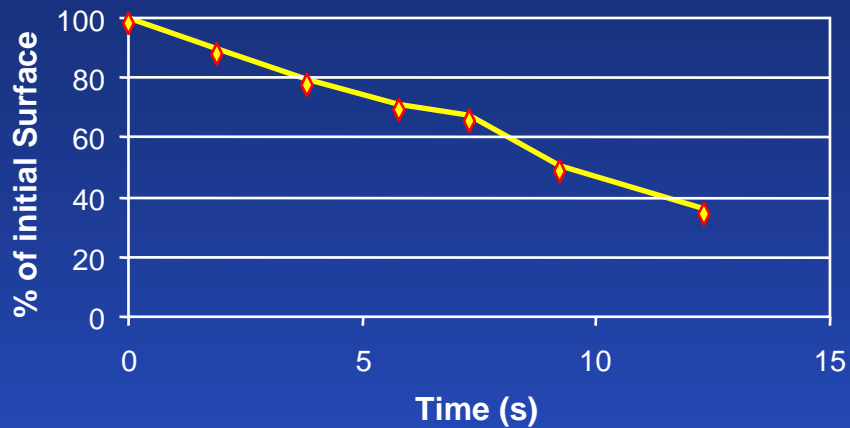
Questions des autorités :

- Solubilisation lors de la remontée
- Impact sur la faune marine

Colonne d'Expérimentations du *Cedre*



- 5m haut
- 0.8m large
- 6 côtés (4 en verre)
- Produit injecté en partie basse (si densité < 1.03)
- Produit injecté en partie haute (si densité > 1.03)



IPA => dissolution instantanée et totale
 MEC => dissolution fonction du débit de fuite
 Styrène => dissolution quasi nulle

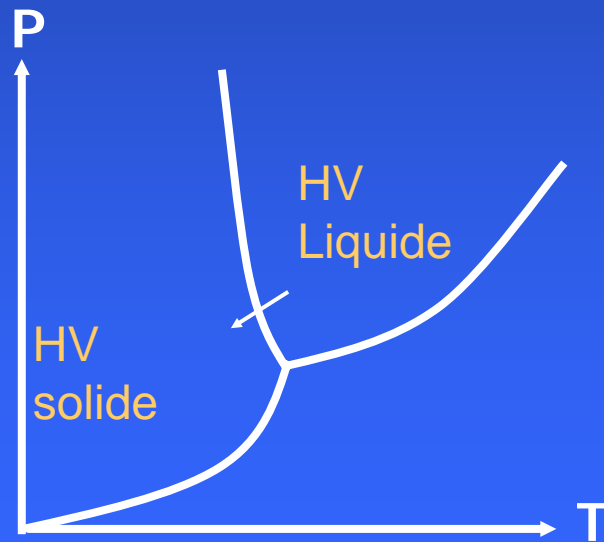
VALIDATION *IN SITU*

Influence des paramètres
environnementaux

Conditionnement vs conditions environnementales

Produits transportés dans certaines conditions de Température et de Pression

Déversement = Nouvelles conditions (de T et de P)



Changement d'état

Ex : éthyl benzène, acide oléique, huile de palmiste...

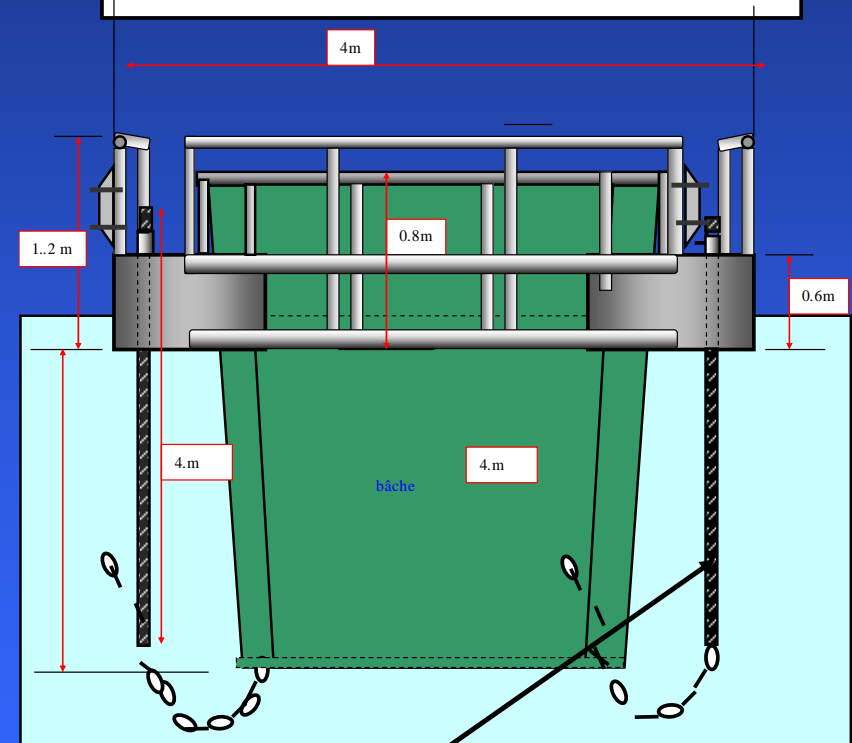
Cellules flottantes



6 cellules flottantes de 9 m² placées dans le port militaire de Brest

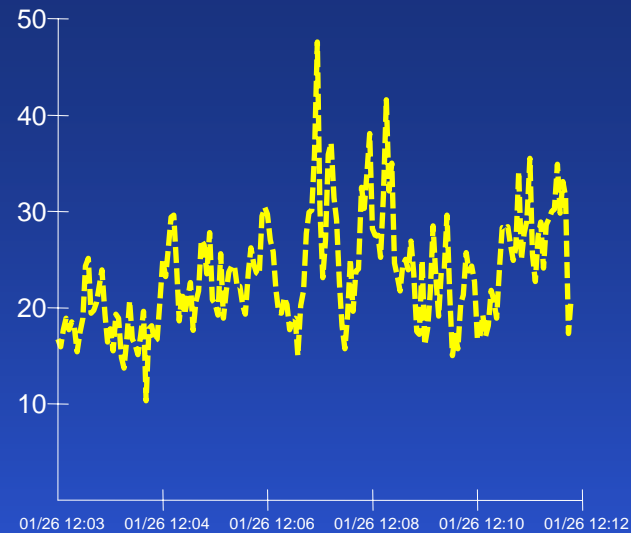


schéma de principe d'une cellule flottante en aluminium équipée de rambarde de sécurité intérieure et extérieure et d'une passerelle en métal déployé immergé pour ne pas perturber la propagation de l'agitation de surface. Cette cellule est inscrite dans un carré de 4 mètres sur 4 mètres et la surface utile à l'intérieur de la jupe est un carré aux angles coupés de 3 m x 3 m.

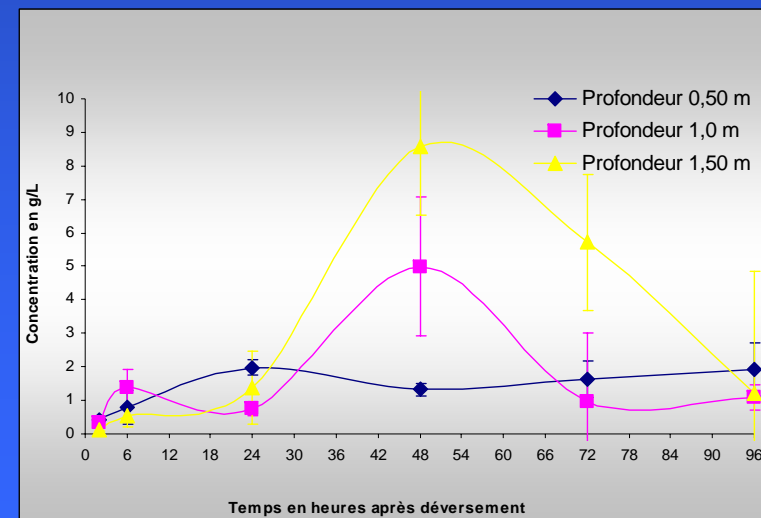


Les perches en tubes de fibres de verre sont immergées pour éviter que le vent ou le courant ne soulève la jupe hors de l'eau

Cinétique d'évaporation en fonction des conditions météo



Solubilisation mesurée à 3 profondeurs



Obtention d'une fiche synthétique décrivant le comportement du produit

Et en mer ouverte...

ESSAIS EN MER: CLARA II

Calculs Liés Aux Rejets Aquatiques en Mer Méditerranée

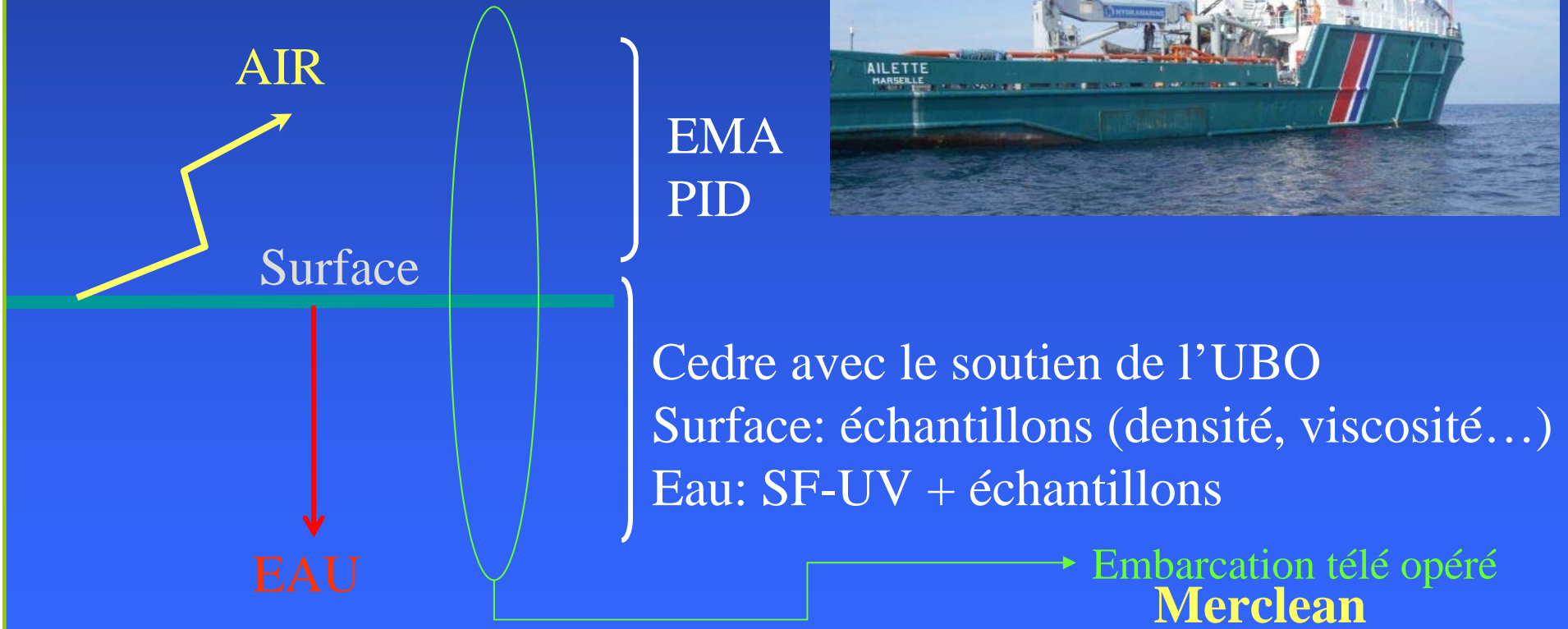
Objectifs : Validation de l'outil CLARA II

- Validation du module « dérive de nappe » => utilisation d'un produit Fp (Radiagreen) et de bouées.
- Validation du module « vieillissement des produits chimiques » => utilisation de deux produits ED, FE.

Expérimentation conduite en collaboration avec la Marine Nationale (Préfecture Maritime de Toulon et le Ceppol)



Suivi des nappes de produits





Suivi des nappes par échantillonnage



A partir de l'Ailette

Et depuis les airs (Merclean + Douanes)



IR - UV

**DOUANES FRANCAISES
POLMAR 2'
IMAGE SCANNER
Date:Mardi23Sep2008**

Heure UTC : 06:40:55

Fichier :

23_09_2008_08_39_33.scan

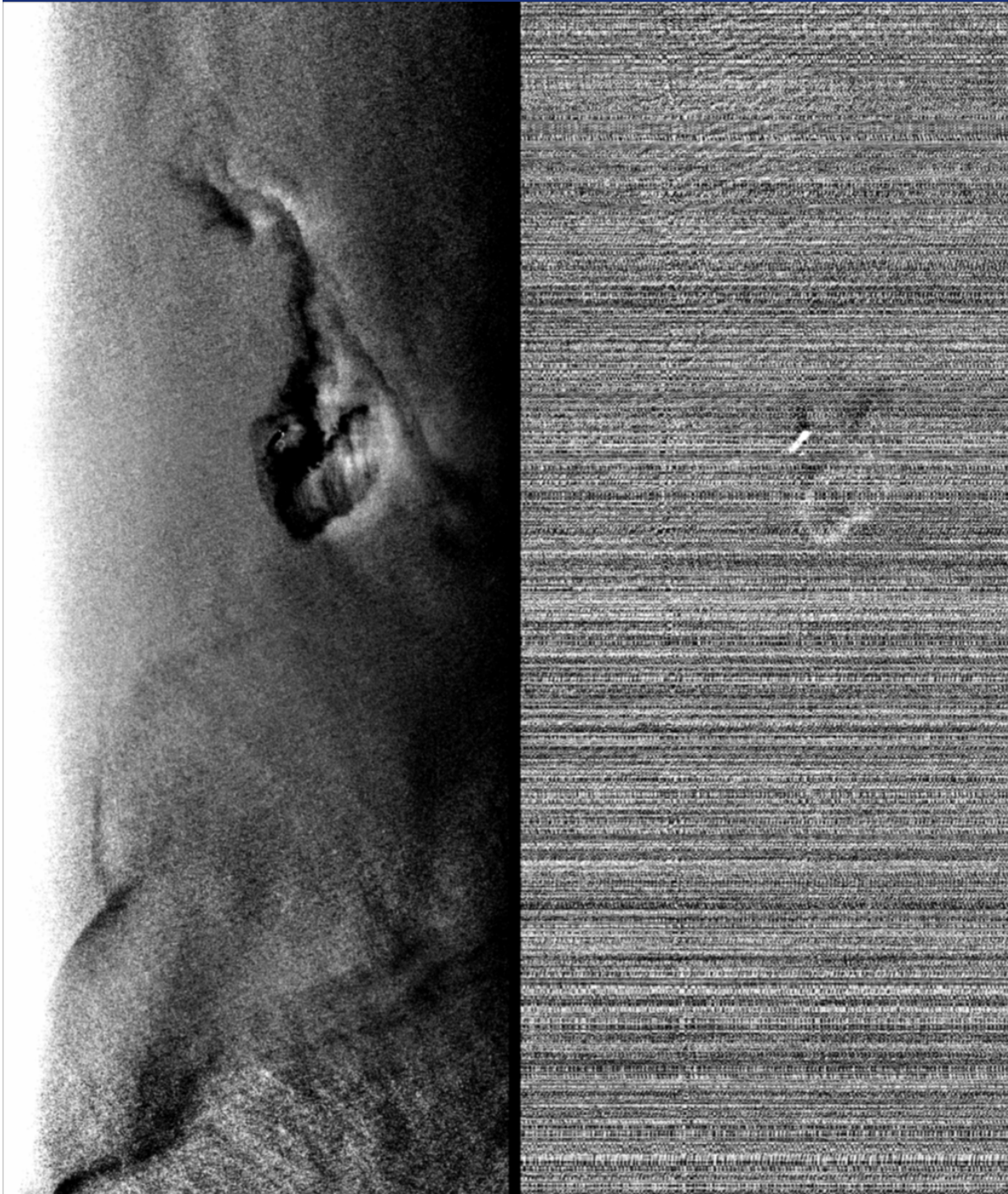
Altitude : 2345 pieds

Latitude :N042°55.18'

Longitude :E005°09.00'

Vitesse :141nœuds

Cap : 121°





Toxicité – *Serre Experimentale*

Pour étudier :

- L'impact d'un polluant sur les organismes marins
- Le transfert du polluant depuis la nappe vers la colonne d'eau.



Toxicité – Outils expérimentaux

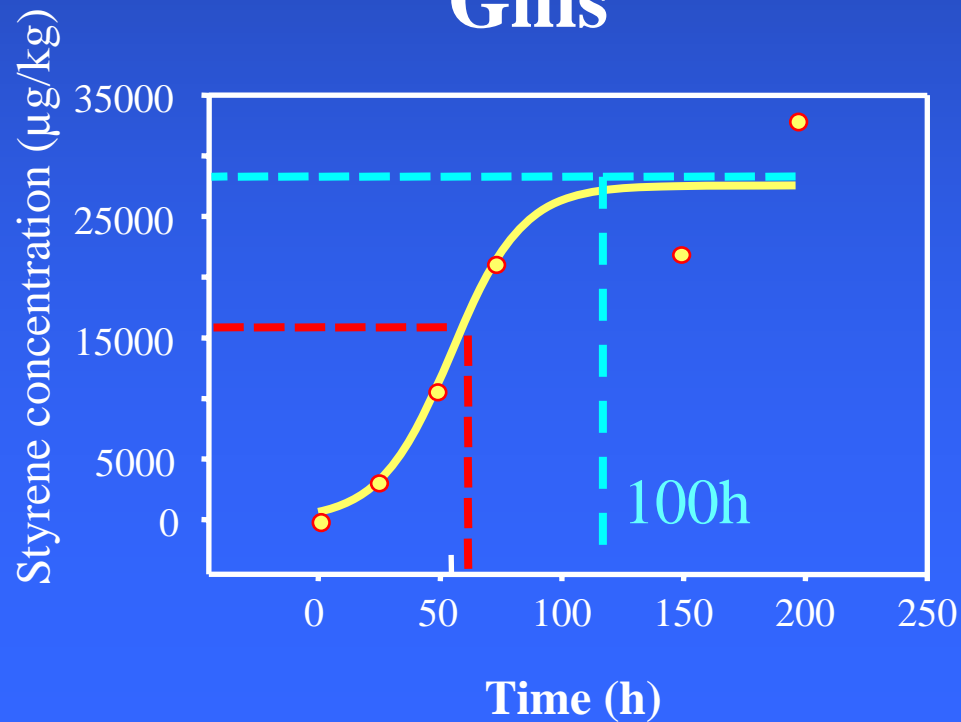
Installation n°1



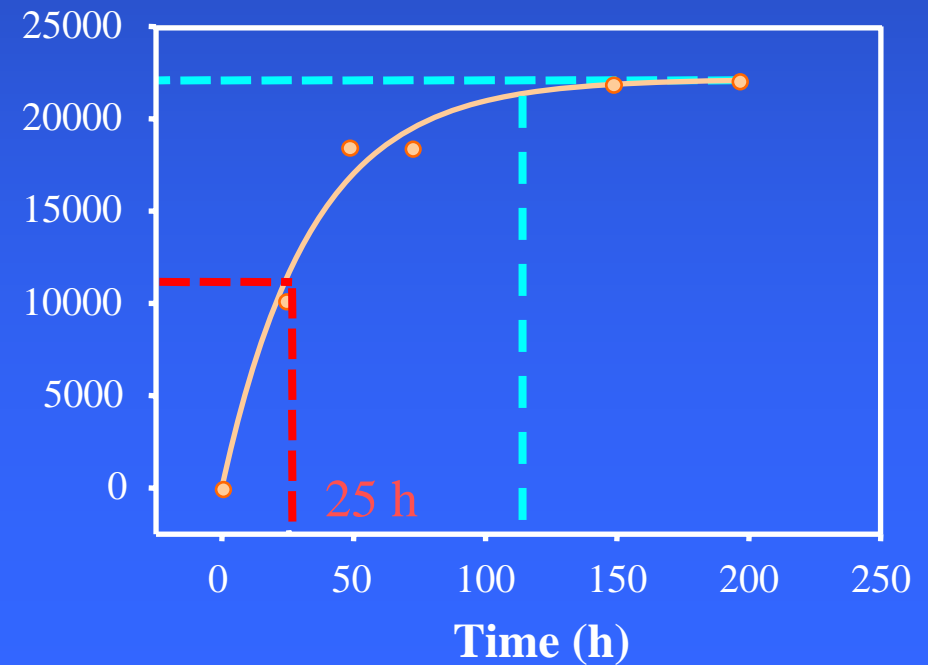
Installation n°2



Gills



Muscle



CONCLUSION

Toutes les réponses ne sont pas dans la littérature et il est primordial d'être capable de réaliser des expérimentations dans l'urgence afin de fournir aux autorités la bonne information au bon moment.

FDS

Sa carte d'identité est déterminée par

1- Données physico-chimiques

- masse moléculaire
- point de fusion
- point d'ébullition
- point éclair
- Densité
- pression de vapeur
- solubilité
- *viscosité*

Laboratoire...

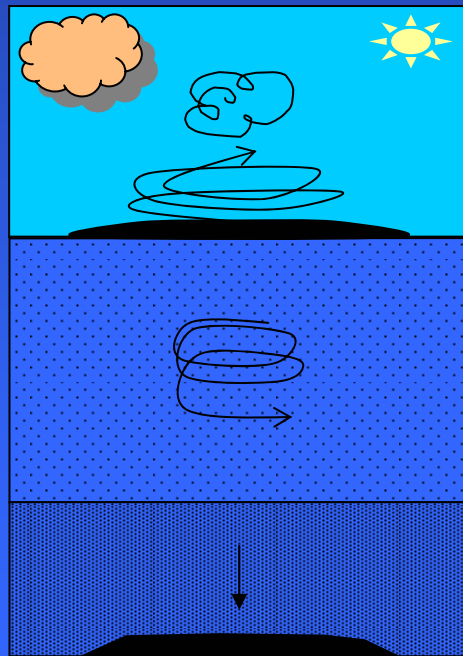
2- Données Toxicité / écotoxicité

- CL50 (poissons, rats...)
- Threshold Limit Value (TLV), Valeur moyenne d'exposition (8h/jour)

Code SEBC

European Classification System ou Code SEBC

QUI PRESENTE 5 comportements majeurs :



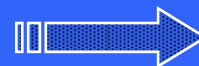
G : gaz



E : s'évapore rapidement



F : flotte



D : se dissout rapidement

S : coule

Code SEBC

Ces 5 comportements sont déterminés par les caractéristiques physico-chimiques du produit...

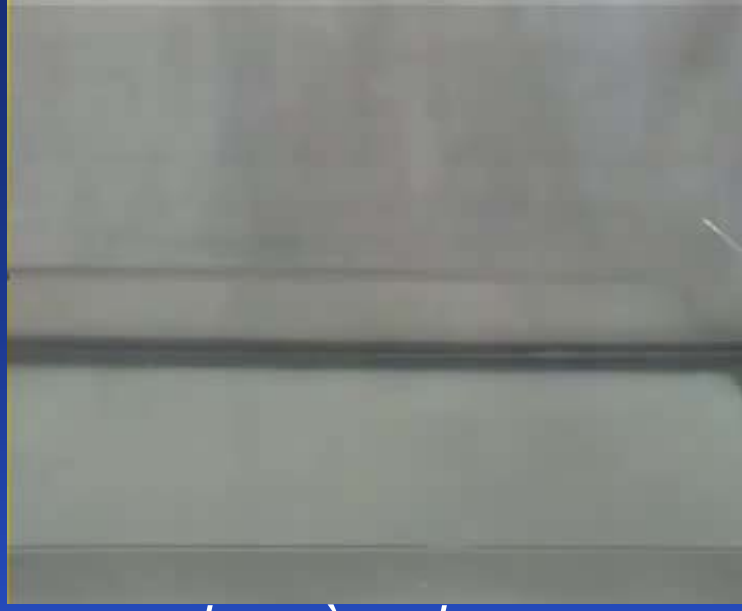
- **Etat de la substance** : gaz, liquide solide
- **Densité** : par rapport à celle de l'eau de mer (1.03)
- **Pression de vapeur** :
 - > 100 kPa : gaz
 - > 3 kPa : évaporation rapide
 - < 0.3 kPa : évaporation négligeable
- **Solubilité** :
 - Liquides* :
 - < 0.1% : insoluble
 - > 5% : solubilité prépondérante
 - Solides* :
 - < 10% : insoluble
 - > 100% : solubilité prépondérante

SE DISSOUT (D)



ex: acétone, acides, alcool

S'ÉVAPORE (E)



ex: benzène, hexane

COULE (S)



ex: chlorobenzène, plomb tétraéthyl

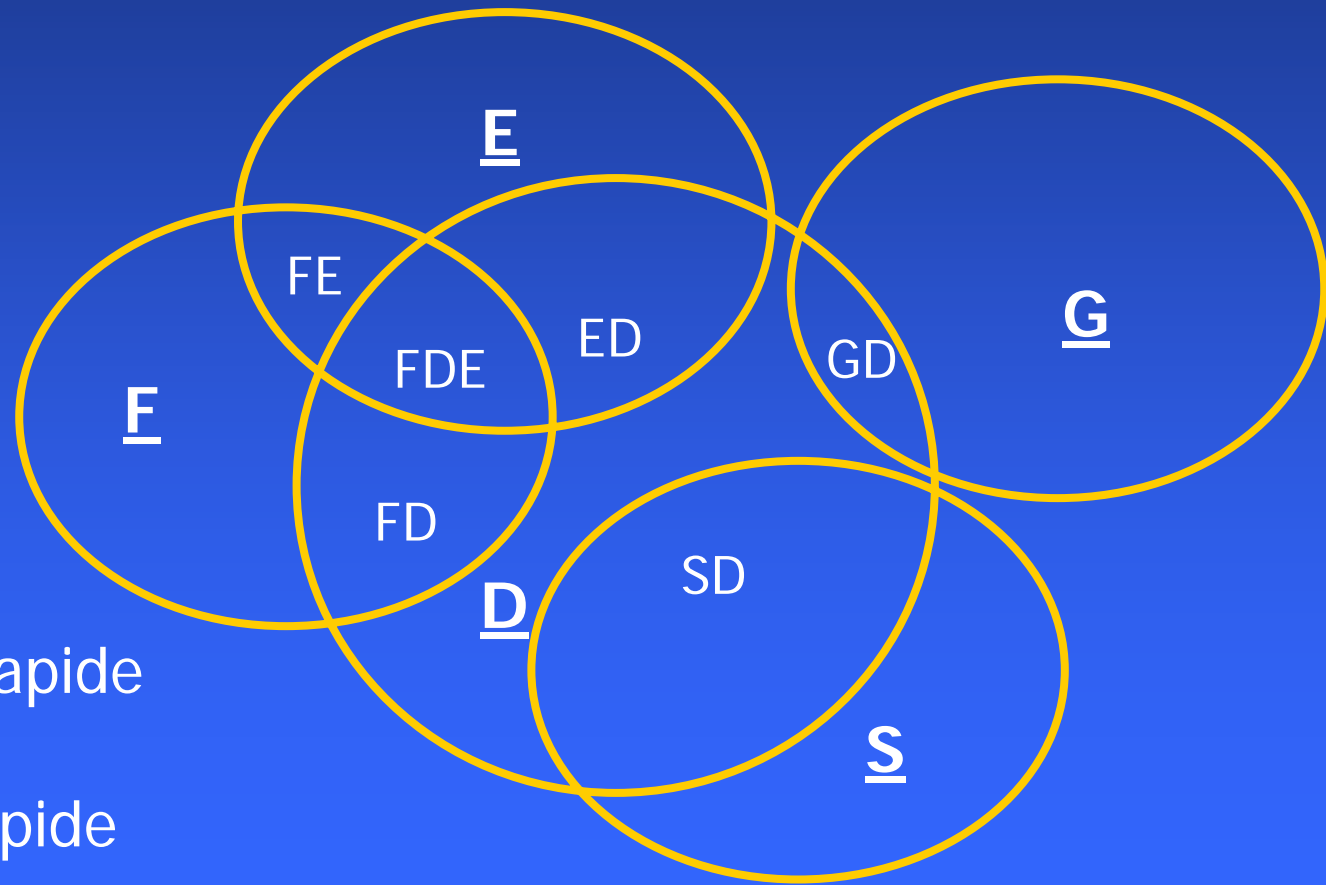
FLOTTE (F)



ex: huiles, phtalates

Code SEBC

MAIS ces 5 comportements peuvent être **concomitants** !



- (G) gaz
- (E) évaporation rapide
- (F) flotte
- (D) dissolution rapide
- (S) coule

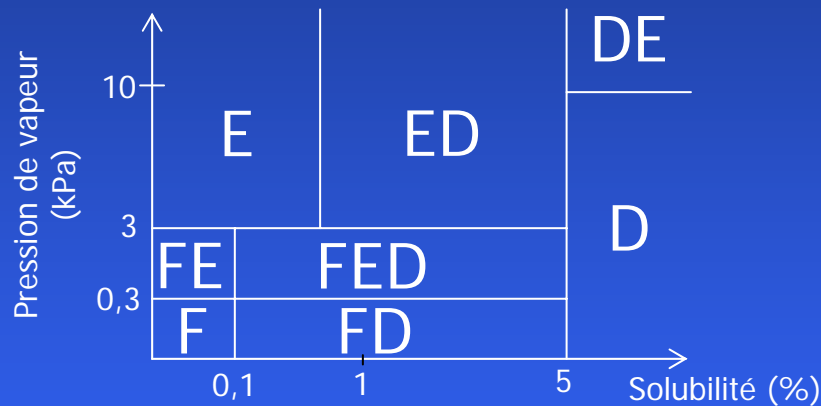
Code SEBC

GAZ



LIQUIDES

Liquides flottants : $d < d$ eau de mer



Liquides coulants : $d > d$ eau de mer



SOLIDES

Solides flottants : $d < d$ eau de mer



Solides coulants : $d > d$ eau de mer

Systeme européen de classification des produits chimiques déversés accidentellement selon l'état physique et les propriétés physiques



Dans quel compartiment va se retrouver le produit déversé



MODELISATION

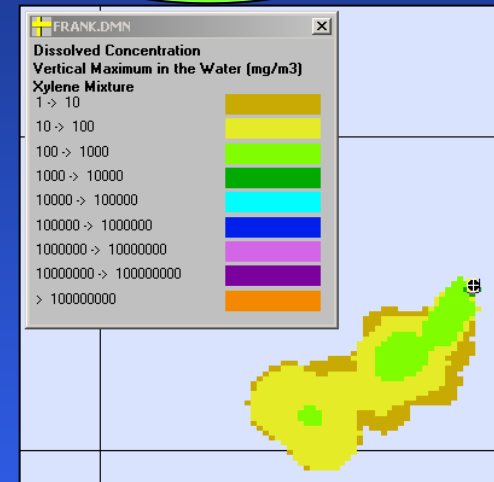
Données
environnementales

Données
physicochimiques

Données
relatives au
scénario



Trajectoires et
concentrations
dans l'air, l'eau et
les sédiments



Modèle
biologique

Analyse

