



*Comportement Des Substances
Dangereuses Déversées en Mer
27/11/2008*

Comportement Physico-Chimique du
DiMéthylDisulfure déversé en mer

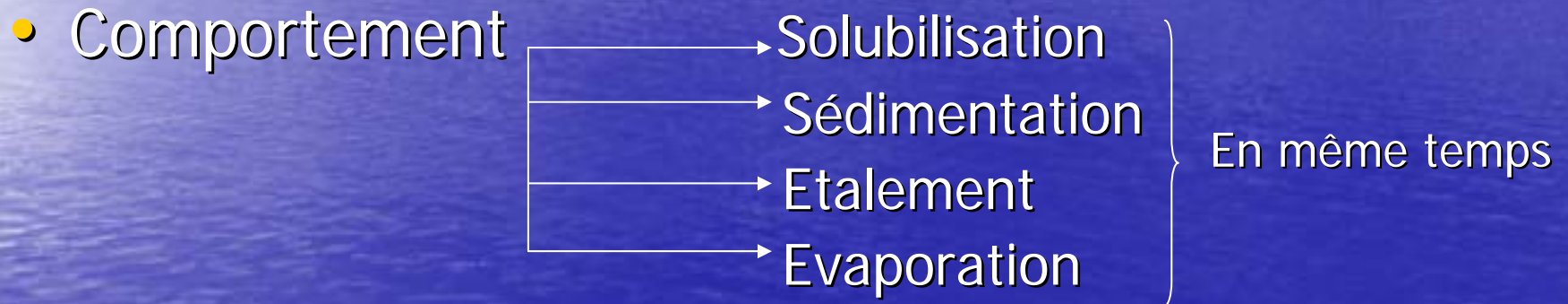
Hosna BENBOUZID
Service Recherche & Développement

Rappel

- Evolution du trafic maritime des chimiquiers
- Le *Cedre* dispose de données sur les Hydrocarbures et certains produits chimiques
- Le *Cedre* recherche en permanence des informations sur le comportement des produits chimiques

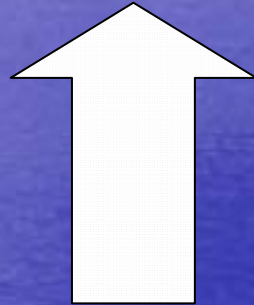
Rappel

- Etude du **comportement** d'un produit chimique



- Insuffisance des données de la littérature
- Comportement dans le milieu marin

Évaporation
(Volatilisation)



Où va le
DiMéthylDiSulfure
(DMDS) ?



*Surface de l'eau
de mer*

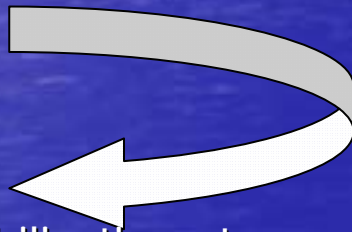
DMDS



Étalement (mouillage et
tension superficielle)

Solubilisation

(cinétique de solubilisation et
limites de solubilité)



Sédimentation
(masse volumique)



Etude du DiMéthylDiSulfure (DMDS)

1/ Recherche Bibliographique

- Le DiMéthylDiSulfure (DMDS)
- Principales propriétés physico-chimiques du DMDS
- Comportement théorique du DMDS

Etude du DiMéthylDiSulfure (DMDS)

2 / Expérimentations au Laboratoire

- Sédimentation
- Etalement
- Evaporation
- Solubilisation
- Stabilité du produit dans l'eau

Etude du DiMéthylDiSulfure (DMDS)

3 / Expérimentation en C.E.C (Colonne Expérimentale du *Cedre*)

- Mise en œuvre de la colonne
- Elaboration du protocole spécifique au DMDS en C.E.C.
- Injection du DMDS au dessus de la surface
- Injection du DMDS en dessous de la surface

1/ Recherche Bibliographique

Le DMDS ?

➤ Apparence et formule

Formule chimique :



The diagram shows the chemical structure of dimethyl disulfide (DMDS). It consists of two sulfur atoms (S) bonded to each other. Each sulfur atom is also bonded to a methyl group (CH₃). The structure is drawn in a zig-zag pattern: CH₃ - S - S - CH₃.

➤ La synthèse du DMDS

- ✓ Oxydation (CH₃SH) + (S)
- ✓ Dégagement de (H₂S) et (CH₃-S_x-CH₃)

➤ Transport et utilisations

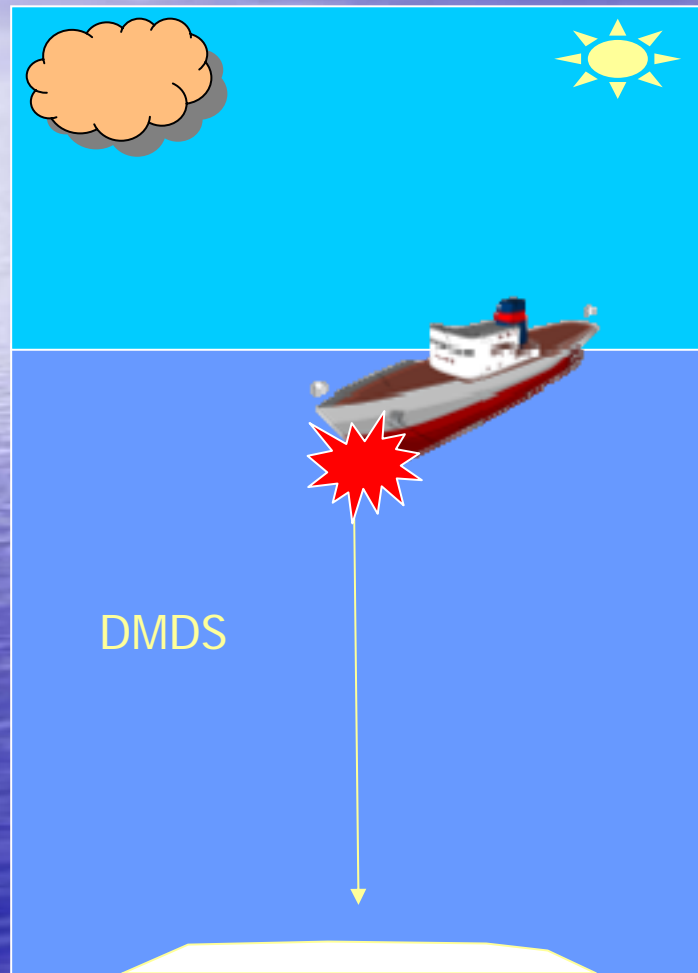
1/ Recherche Bibliographique

Principales propriétés physico-chimiques du DMDS

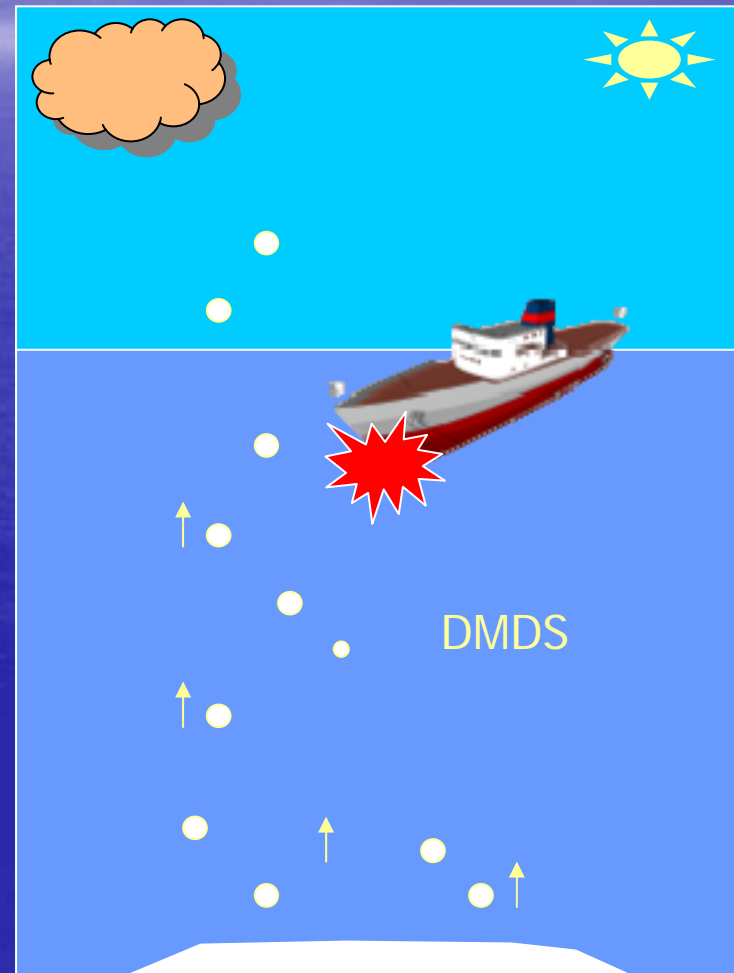
Point de fusion	- 84,7 °C
Point d'ébullition	109,5 °C
Température critique	333 °C
Densité relative (eau = 1)	1,063 à 20 °C
Densité de vapeur relative (air = 1)	3,25
Solubilité en eau douce	Peu soluble
Solubilité en eau de mer	insoluble
Pression / Tension de vapeur	2,93 kPa (mbar) à 20 °C 3,83 kPa (mbar) à 25 °C
Viscosité à 20 °C	0,62 mPa s
Seuil olfactif	8 – 10 ppb
Constante de Henry	1.21x10 ⁻³ atm m ³ mole ⁻¹ à 20 °C 0,001225 atm m ³ mole ⁻¹
Masse molaire	94,2 g mole ⁻¹
Limite d'inflammabilité	300 °C*
Limite d'explosivité en volume (% dans l'air)	
Limite inférieure	1,1 % ou 11000 ppm
Limite supérieur	16 % ou 16000 ppm

1/ Recherche Bibliographique

Comportement théorique du DMDS



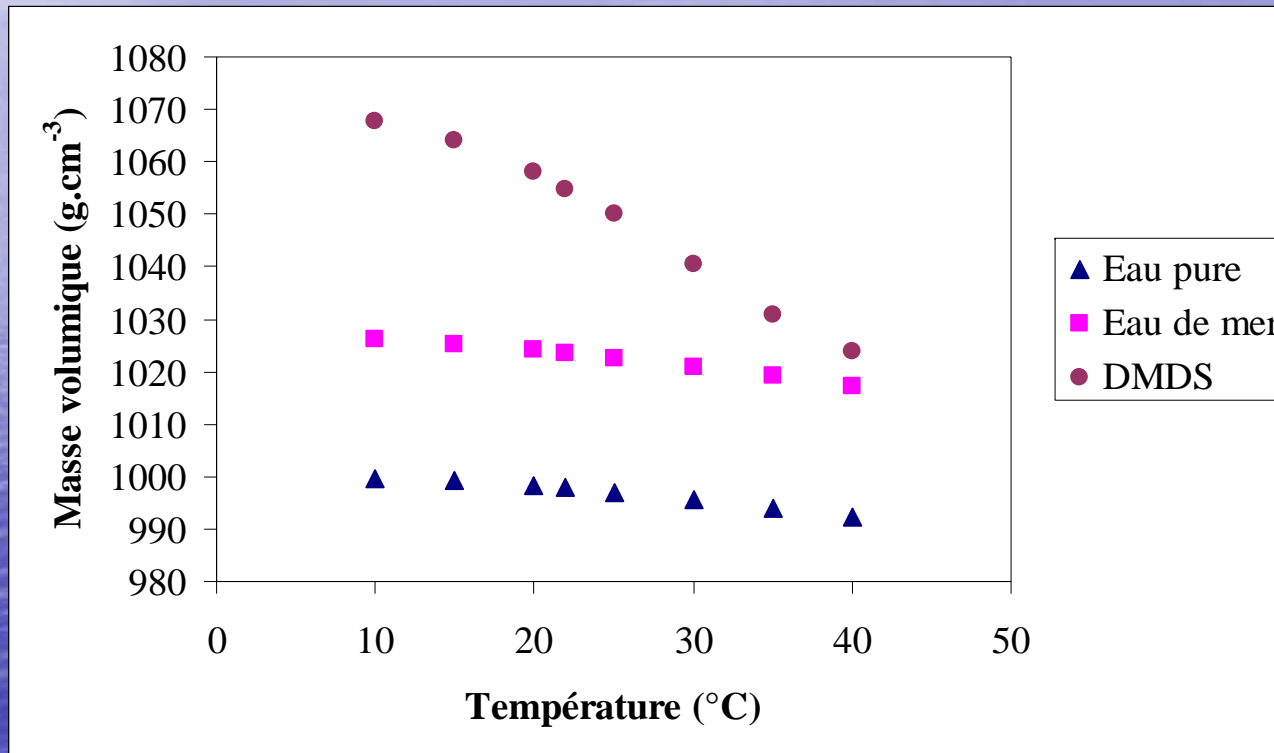
(1)



(2)

2/ Expérimentation au laboratoire

- Sédimentation (Masse volumique)

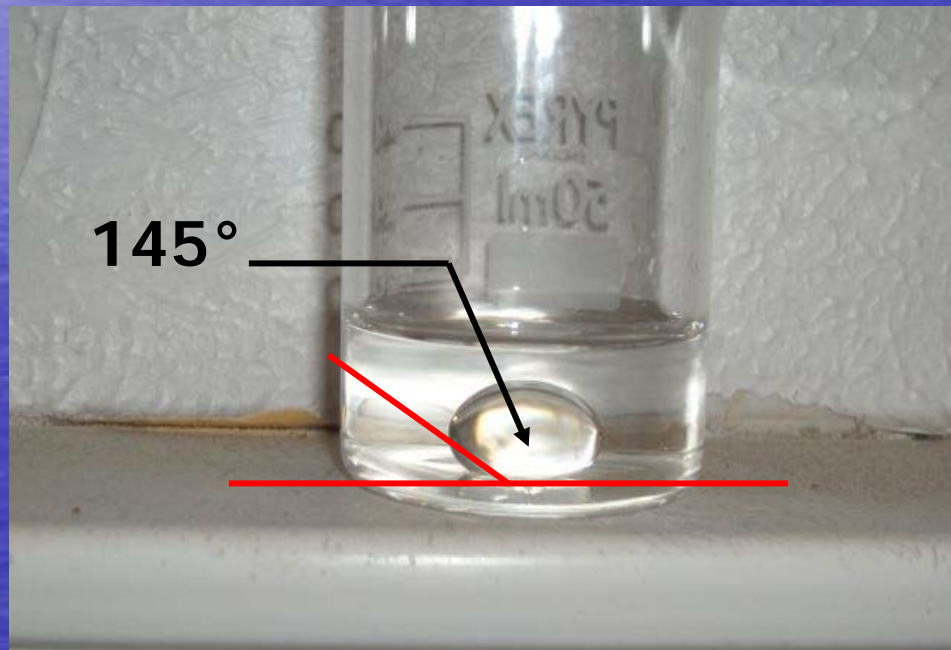


Masse volumique du DMDS, de l'eau pure et de l'eau de mer (34 g L⁻¹) en fonction de la température

2/ Expérimentation au laboratoire

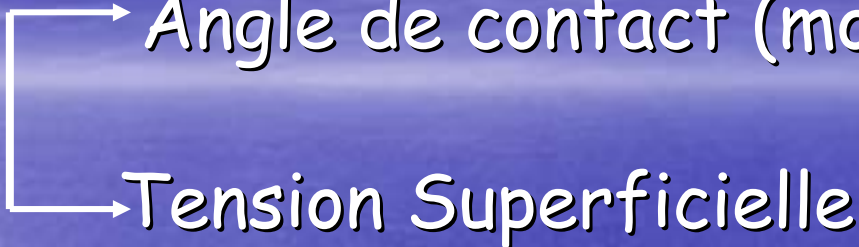
- Etallement $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{Angle de contact (mouillage)} \\ \rightarrow \text{Tension Superficielle} \end{array} \right.$

Angle de contact



Une goutte de DMDS posée sur une surface de verre au sein d'une masse d'eau

2/ Expérimentation au laboratoire

- Etallement 
 - Angle de contact (mouillage)
 - Tension Superficielle

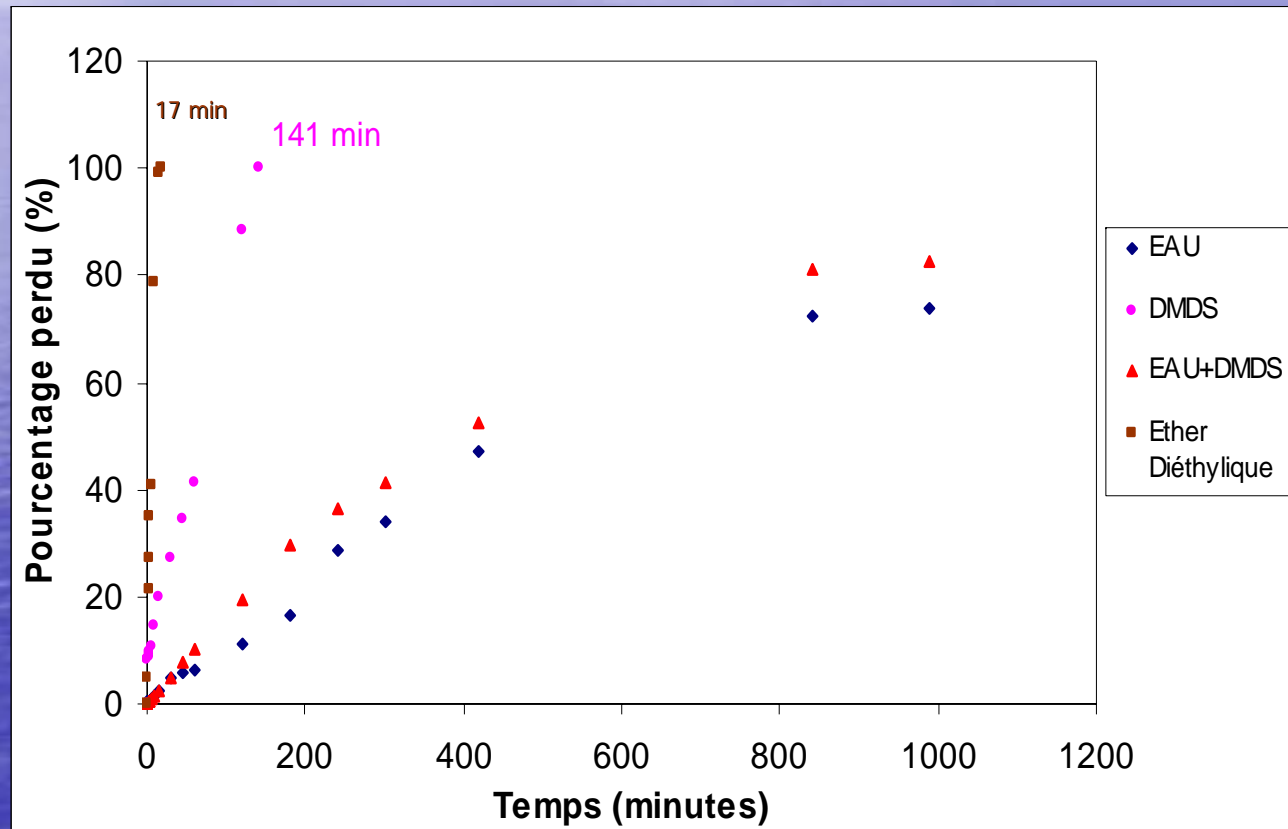
Tension Superficielle

Comparaison des tensions superficielles de l'eau et du DMDS à 20,04 °C.

$\gamma_{\text{Eau}} \text{ (mN m}^{-1}\text{)}$	$\gamma_{\text{DMDS}} \text{ (mN m}^{-1}\text{)}$
72,52	33,03

2/ Expérimentation au laboratoire

- Evaporation

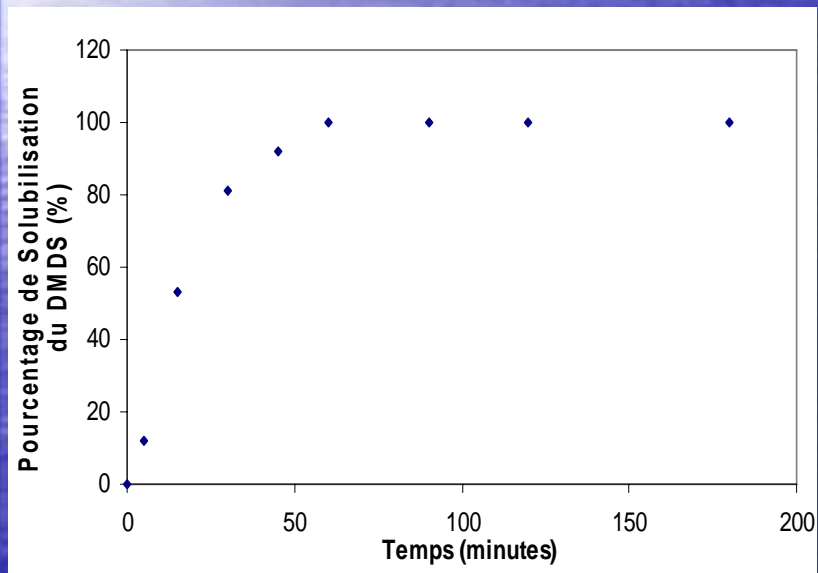


Perte de masse par évaporation d'échantillons d'eau, de DMDS, d'éther diéthylique et d'une solution de DMDS en fonction du temps (à 20 °C sans vent).

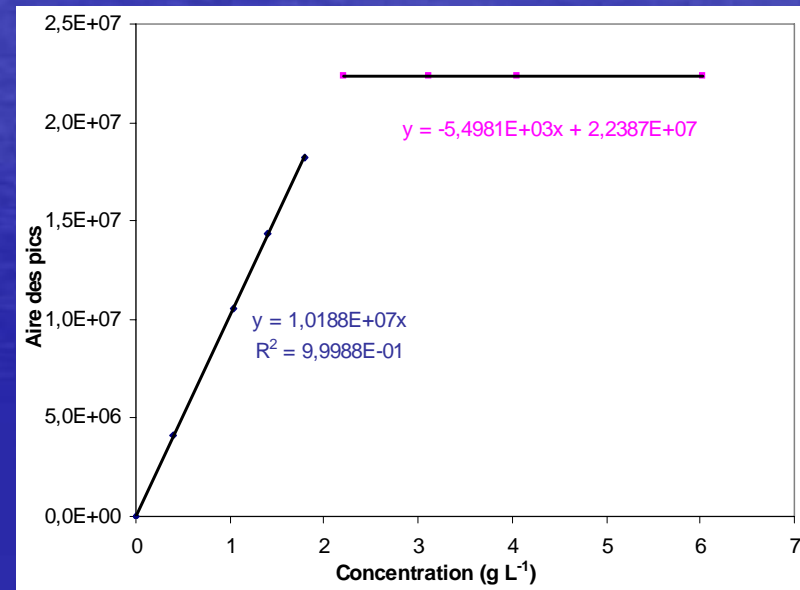
2/ Expérimentation au laboratoire

- Solubilisation

Cinétique de Solubilisation



Limites de Solubilité



2/ Expérimentation au laboratoire

Cinétique de Solubilisation



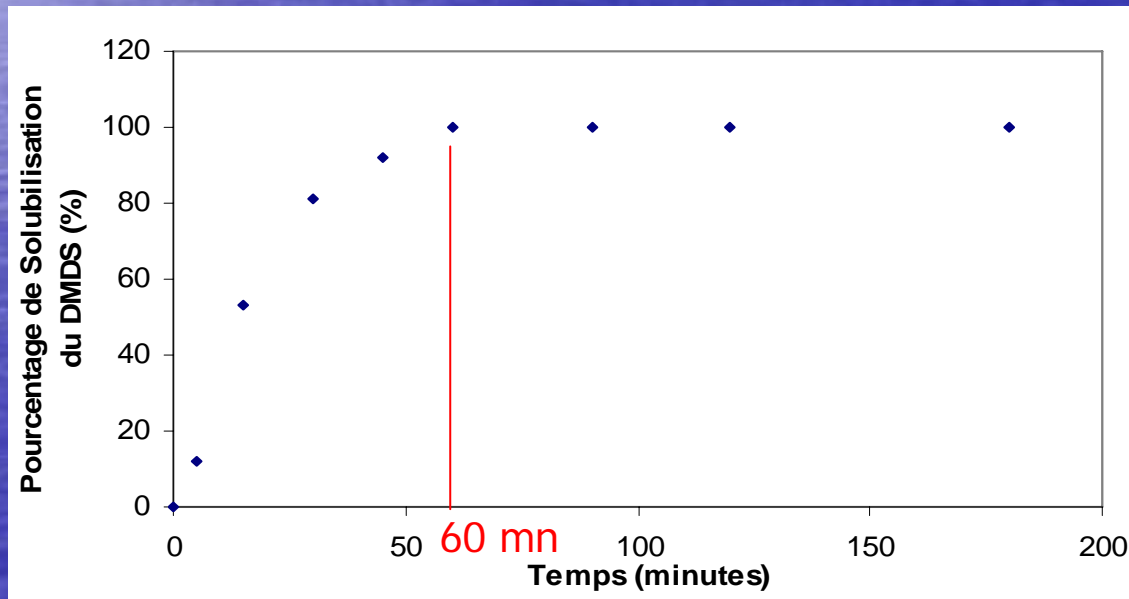
+



+



+



*Cinétique de solubilisation du DMDS en phase aqueuse
(15 °C et 34 g L⁻¹).*

2/ Expérimentation au laboratoire

Limites de solubilité

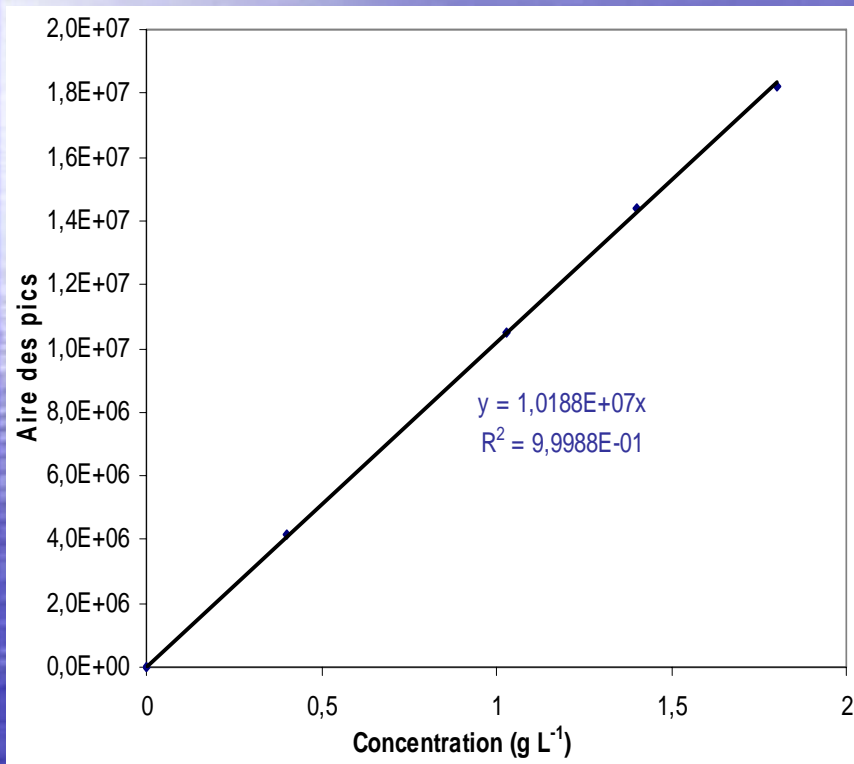
Plan d'expérience définissant les conditions de salinité et de température retenues pour déterminer les limites de solubilité du DMDS.

Salinité (g L ⁻¹)				Température (°C)			
0	10	20	34	10	15	20	25

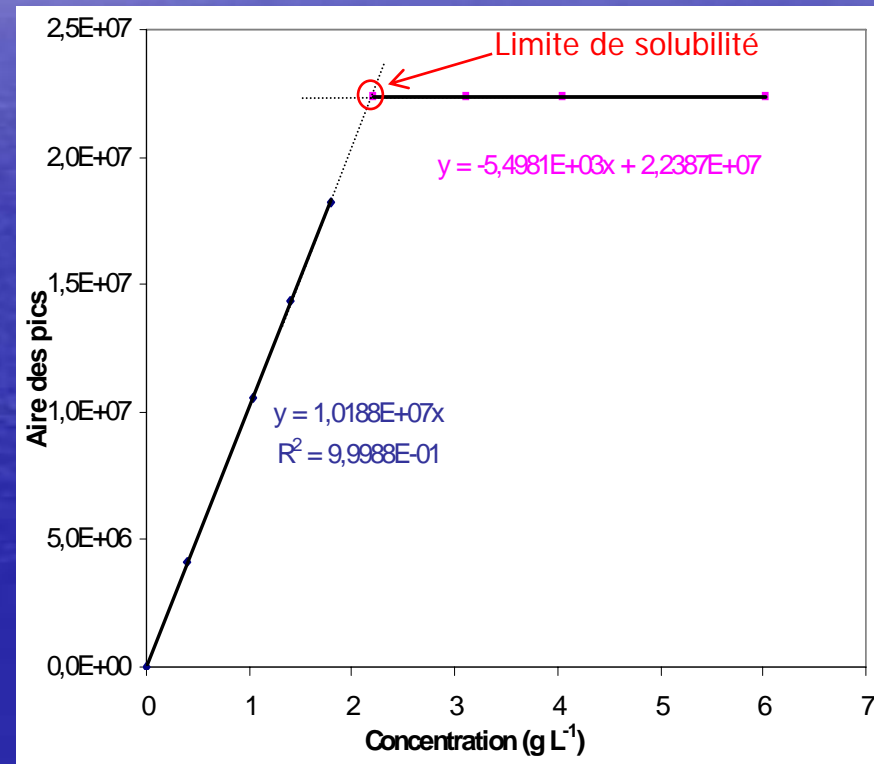


2/ Expérimentation au laboratoire

Limites de solubilité



Courbe d'étalonnage du DMDS à 15 °C, à 0 g L⁻¹ de salinité.



Limite de solubilité du DMDS à 15 °C et à 0 g L⁻¹ de salinité.

2/ Expérimentation au laboratoire

Limites de solubilité

Valeurs des limites de solubilité du DMDS, exprimée en g L⁻¹, en fonction de la température et de la salinité de la phase aqueuse.

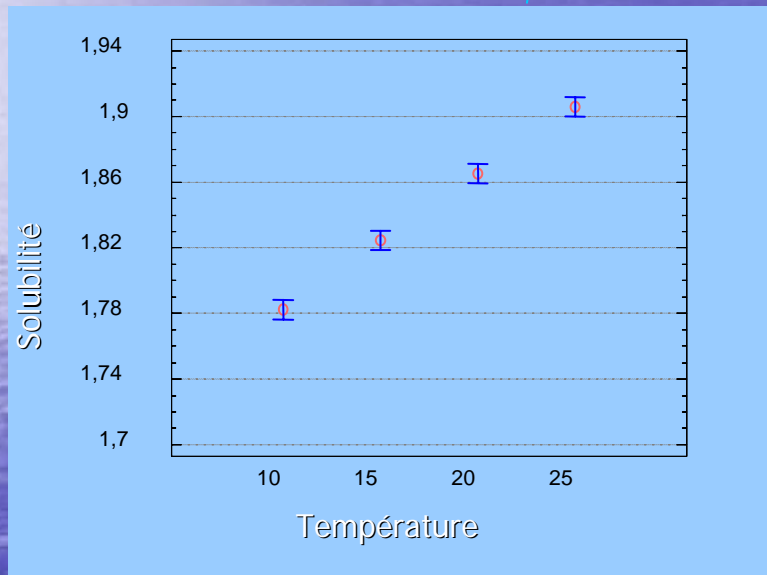
		Salinité (g L ⁻¹)			
		0	10	20	34
Température (°C)	10	2,151 ± 0,018	1,887 ± 0,016	1,672 ± 0,014	1,420 ± 0,012
	15	2,196 ± 0,019	1,940 ± 0,016	1,703 ± 0,014	1,460 ± 0,012
	20	2,236 ± 0,019	1,975 ± 0,016	1,751 ± 0,015	1,499 ± 0,013
	25	2,276 ± 0,019	2,012 ± 0,017	1,797 ± 0,015	1,538 ± 0,013

▣ *chaque valeur est calculée à partir d'une répétabilité d'expérimentations.*

2/ Expérimentation au laboratoire

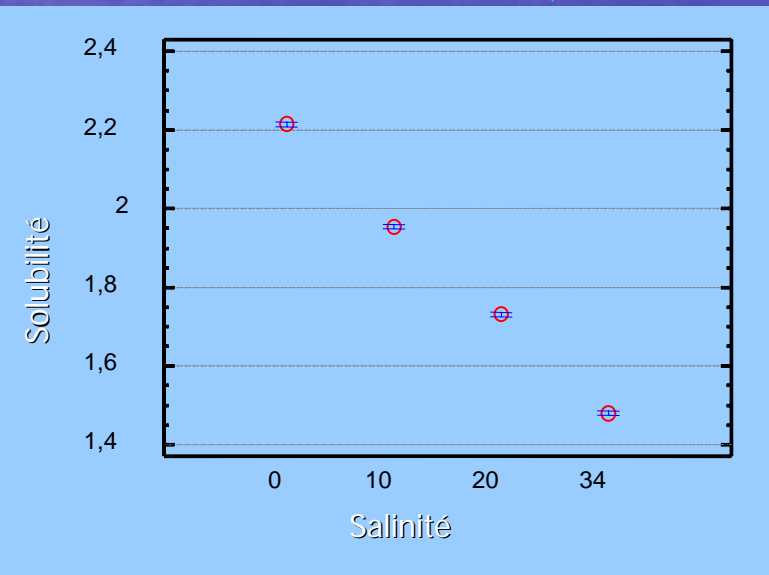
Limites de solubilité

La solubilité augmente avec la température



Moyennes des solubilités en fonction du facteur température.

Plus la salinité augmente, plus la solubilité diminue



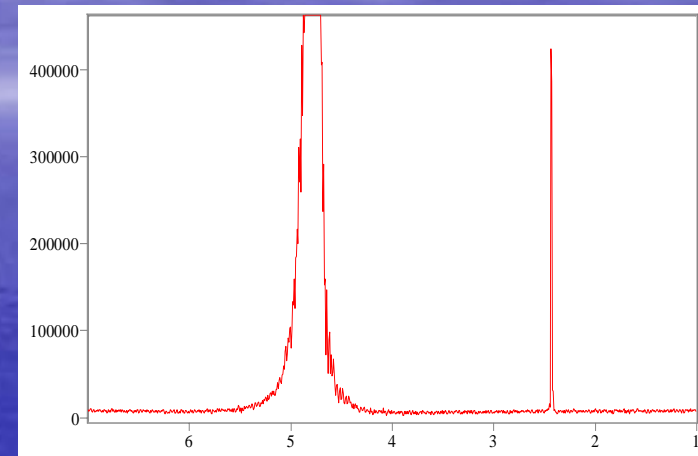
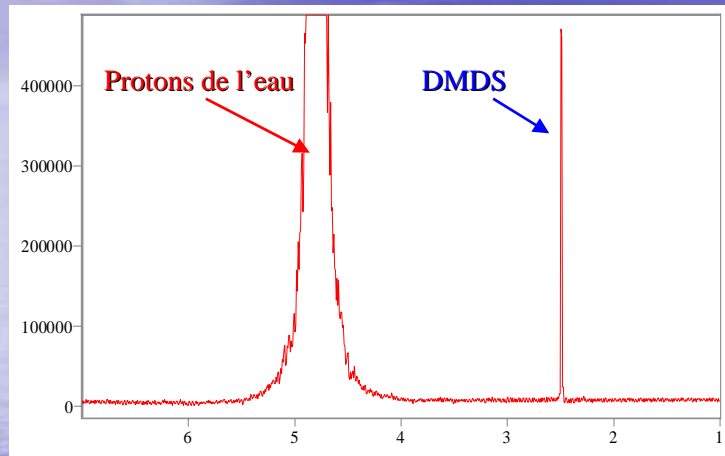
Moyennes des solubilités en fonction du facteur salinité.

$$\text{Solubilité} = 2,04547 - 0,0215309 \times \text{Salinité} - 0,008205 \times \text{Température}$$

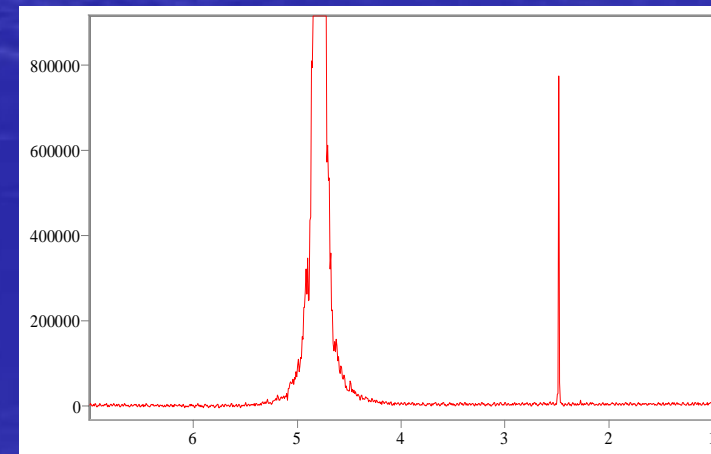
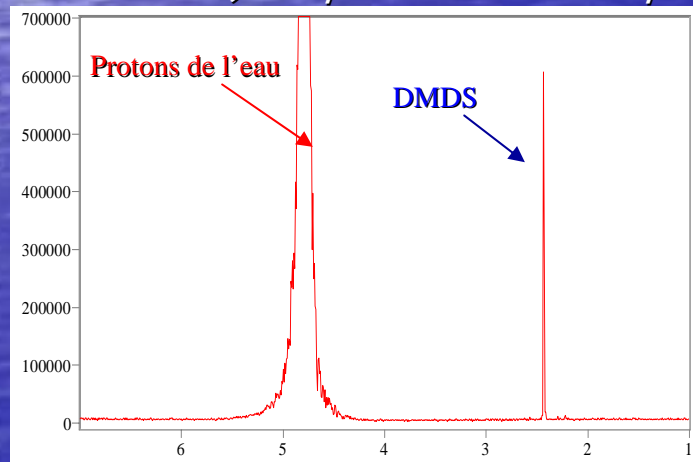
▣ *cette relation n'est vraie que pour les domaines de température (10 à 25 °C) et de salinité (de 0 à 34 g L⁻¹) étudiés.*

2/ Expérimentation au laboratoire

- Stabilité du produit dans l'eau



Spectre RMN 1H d'une solution de DMDS fraîche et d'une solution de DMDS vieillie (2 mois à 25 °C, à 0 g L⁻¹ de salinité). Déplacement chimique en ppm, intensités en unités arbitraires.



Spectre RMN 1H d'une solution de DMDS fraîche et d'une solution de DMDS vieillie (2 mois à 25 °C, à 34 g L⁻¹ de salinité). Déplacement chimique en ppm, intensités en unités arbitraires.

3/ Expérimentation en C.E.C

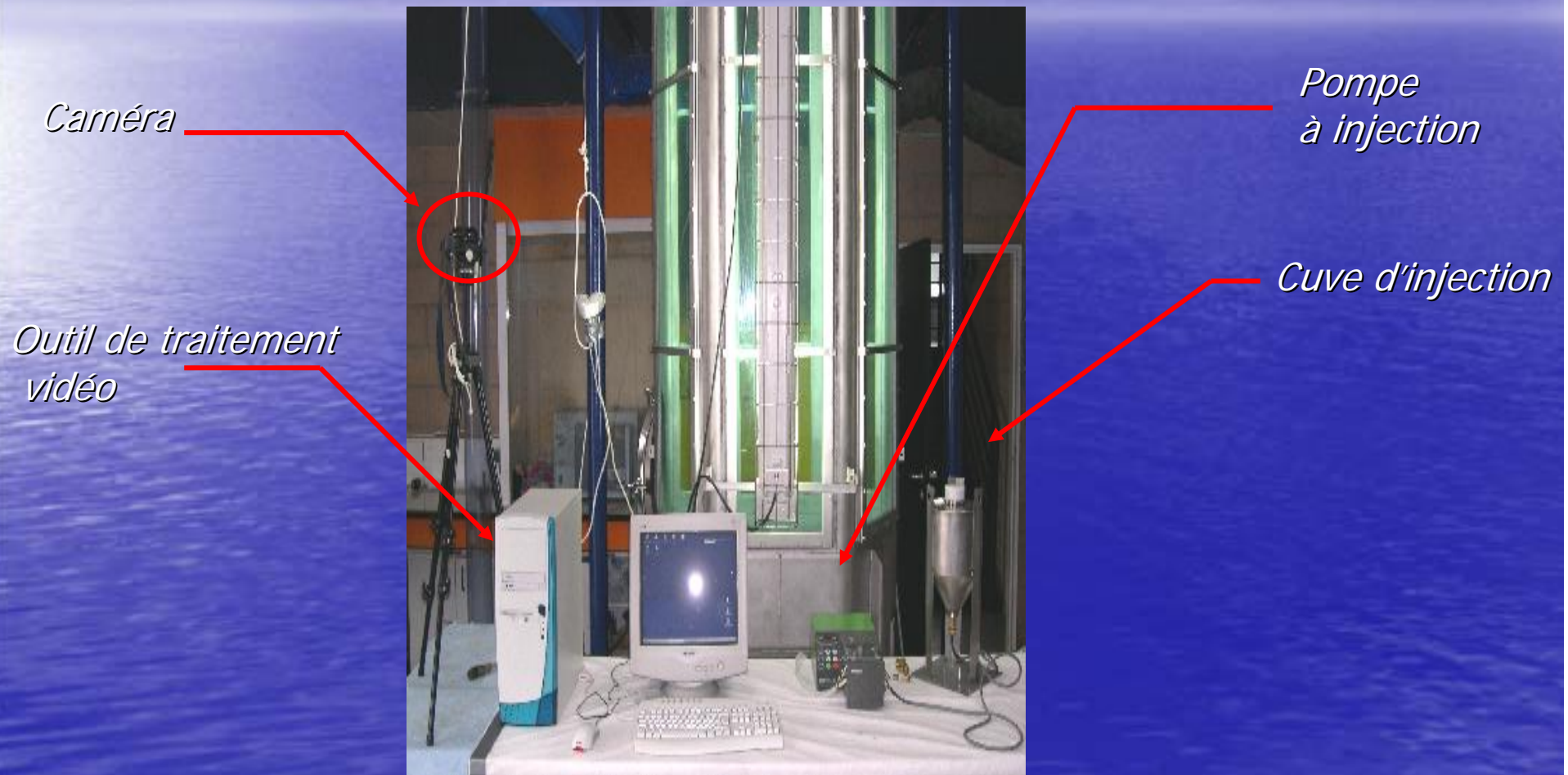
- Mise en œuvre de la Colonne expérimentale du *Cedre* (C.E.C.)



*Vue générale de la Colonne d'Expérimentations
du Cedre (C.E.C.).*

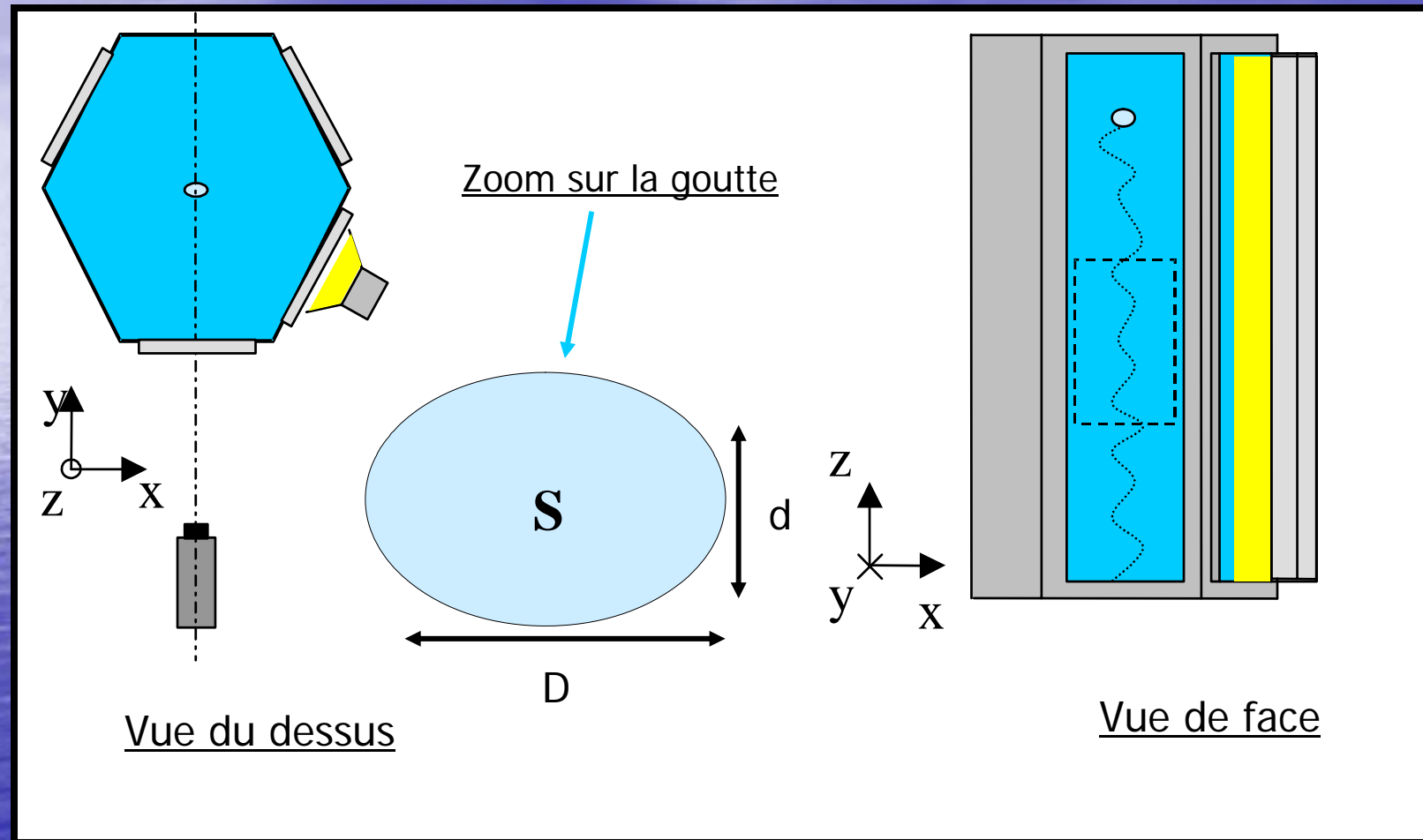
3/ Expérimentation en C.E.C

- Elaboration du protocole spécifique au DMDS en C.E.C



Zoom sur les outils de mesure

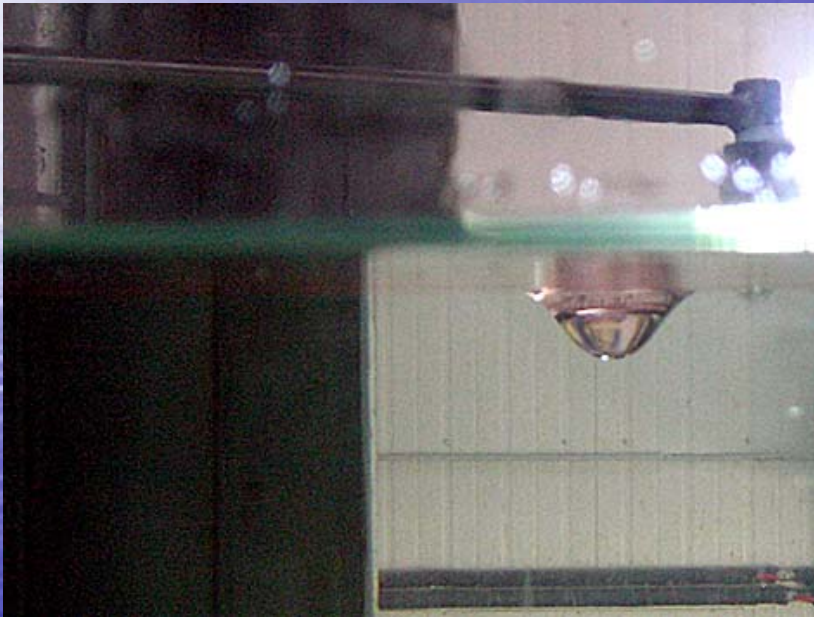
3/ Expérimentation en C.E.C



Position de la caméra et le mouvement de la goutte le long de la colonne

3/ Expérimentation en C.E.C

- Injection au-dessus de la surface



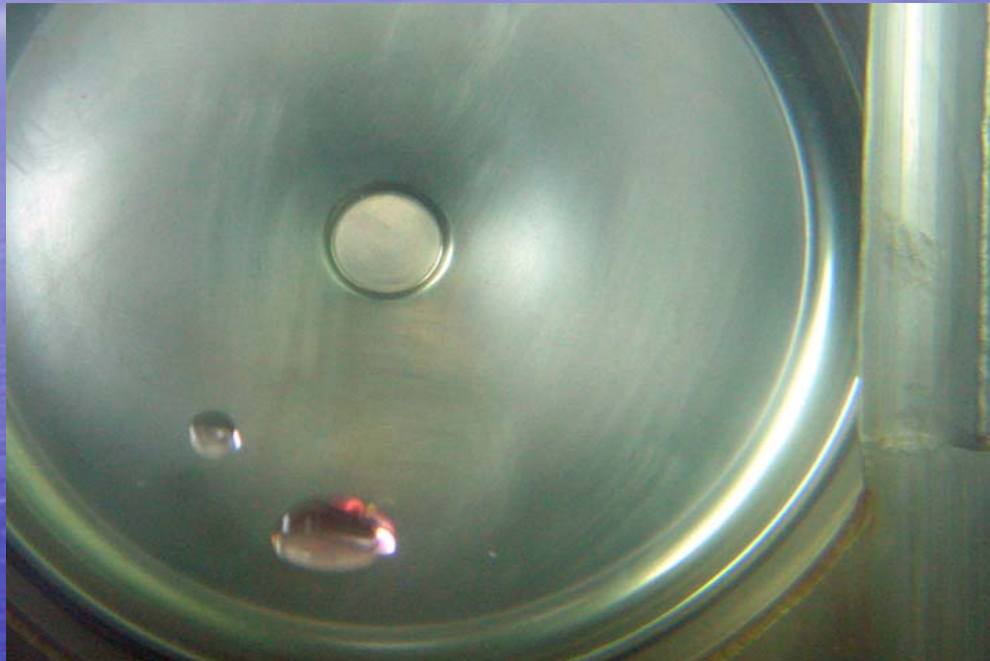
Injection du DMDS au-dessus de la surface de l'eau de mer.



Formation de gouttes de DMDS de dimensions variables qui coulent à partir d'une nappe de surface.

3/ Expérimentation en C.E.C

- Injection en dessous de la surface

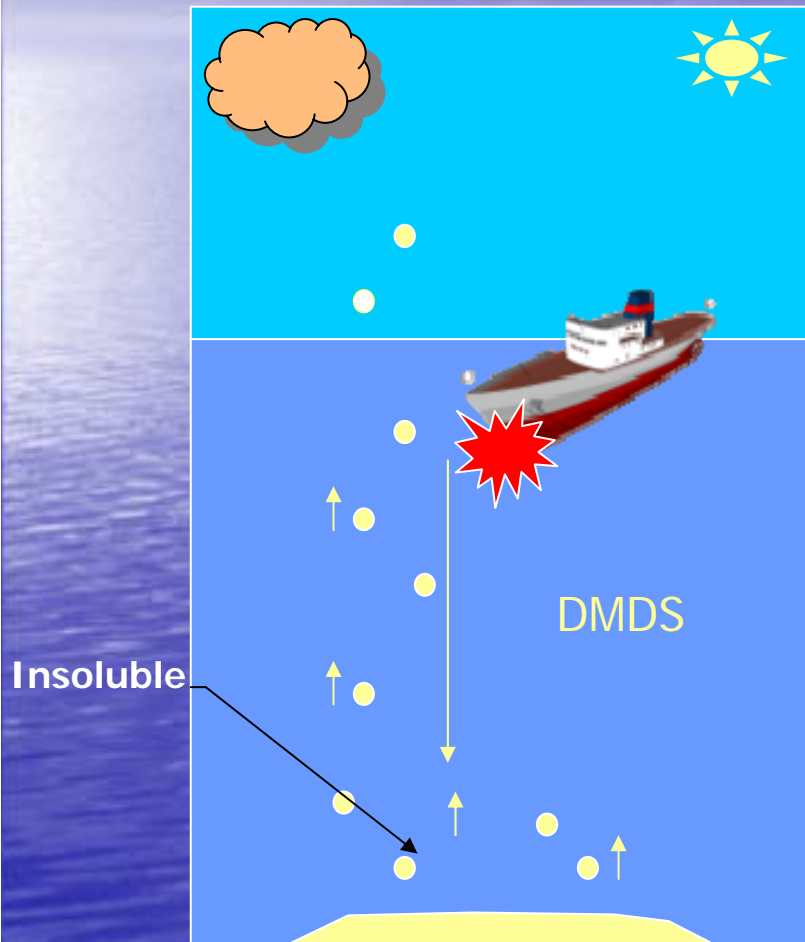


Injection du DMDS en dessous de la surface de l'eau de mer.

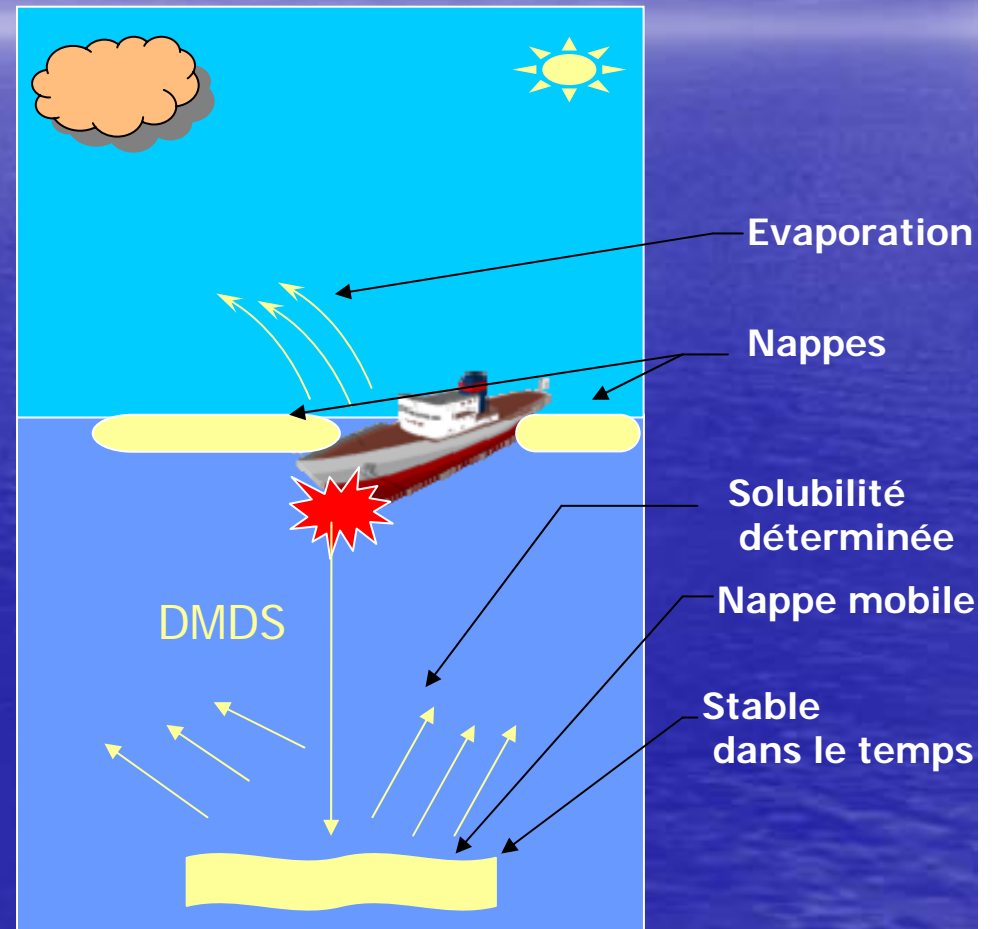
- Film DMDS N:\recherche\27_benbouzid\DMDS\photo DMDS\dmds_bas_debit15.avi

Conclusion

Théorie



Avec les expérimentations



Complément et Perspectives

- Définition d'une équation thermodynamique
- Amélioration de l'analyse vidéo
- Etablissement d'abaques

Remerciements

- Arkema qui a financé le *Cedre* pour cette étude.
- Cette a été réalisée conjointement avec l'Université de Bretagne Occidentale.