

Ministère de l'Agriculture
Administration de la Recherche Agronomique

INSTITUT DE RECHERCHES CHIMIQUES
T E R V U R E N

Recherches sur la lutte contre la pollution
de
l'eau de mer par les hydrocarbures

par

E. L. ADRIAENS, directeur honoraire

et

G. NEIRINCKX, chef des travaux

Ministère de l'Agriculture
Administration de la Recherche Agronomique

INSTITUT DE RECHERCHES CHIMIQUES
T E R V U R E N

Recherches sur la lutte contre la pollution
de
l'eau de mer par les hydrocarbures

par

E. L. ADRIAENS, directeur honoraire

et

G. NEIRINCKX, chef des travaux

INTRODUCTION.

Il paraît maintenant hors de doute que les instances responsables ont été quelque peu surprises par l'ampleur que prenait le désastre du Torrey Canyon le 18 mars 1967.

Devant l'accroissement graduel de la superficie de la nappe de pétrole brut et la tentative vaine d'enflammer une huile déjà partiellement émulsionnée avec de l'eau de mer, on eut recours à l'épandage de détergent dans l'espoir de la disperser, et ce faisant, d'éviter la pollution des plages, car les autorités étaient tout aussi préoccupées par l'aspect peu engageant que prenaient les roches et la côte en général à la veille de la saison estivale que par l'hécatombe des oiseaux de mer et de la faune marine.

Ce n'est que bien plus tard, lorsque tout danger immédiat paraissait avoir disparu, qu'on allait se préoccuper de la répercussion du traitement massif par les tensio-actifs sur la vie en mer et que des recherches furent entreprises.

Malgré des études poussées, on ne paraît pas encore en être arrivé à pouvoir imposer des limites précises de sécurité en ce qui concerne la proportion des tensio-actifs à répandre en mer en fonction de l'importance de la nappe d'huile à combattre.

Les recherches sur la lutte contre la pollution de l'eau de mer par les hydrocarbures n'ont donc rien perdu de leur actualité. A plus forte raison qu'avec une consommation accrue en combustibles liquides, va de pair un transport maritime sur grande distance au moyen de pétroliers dont le tonnage est de plus en plus important.

La pollution de l'eau de mer, de l'embouchure des fleuves et des ports reste donc un problème d'actualité.

ETAT DE LA QUESTION.

Lorsqu'une masse d'huile minérale brute s'étale sur la surface de l'Océan, il se produit une série de phénomènes parmi lesquels nous retiendrons :

1. une volatilisation de constituants légers, hydrocarbures de bas poids moléculaire et à faible nombre d'atomes de carbone. On a affirmé que si une huile minérale devait dériver pendant trois mois ou davantage, il n'en resterait bientôt plus qu'une masse asphaltique correspondant à 15 % environ de la quantité primitive;
2. une oxydation chimique de constituants insaturés avec formation d'hydroxydes, de peroxydes, d'aldéhydes, d'acides gras inférieurs. Certains parmi les constituants de néoformation sont volatils, d'autres pas, d'autres encore pourraient être utilisés par la faune maritime. Des polymérisations se produisent également; elles donnent lieu à la formation de complexes relativement durs. Du "crude" échoué sur les roches et le sable du littoral subit les mêmes phénomènes d'oxydation et de polymérisation qui donnent lieu finalement à la formation de "coquina";
3. une tendance de la part de l'huile d'arriver à un certain état d'équilibre caractérisé entre autres par la formation d'un film d'huile d'une grande cohésion et d'une grande continuité. A cause de la présence dans l'huile brute de groupements hydrophiles et à la suite du mouvement des vagues, il se forme dans la masse deux sortes d'émulsions qui ne sont pourtant pas stables :
 - sur les bords, une émulsion huile-dans-l'eau, qui donne à ces zones un aspect vaguement laiteux;
 - dans le centre, une émulsion eau-dans-l'huile : chaque gouttelette d'eau s'entoure d'un film d'huile et le tout prend l'aspect d'une pâte de chocolat.

Toute action mécanique va rompre l'homogénéité de la couche huileuse et disperser l'huile émulsionnée sous la forme de fines gouttelettes.

L'addition de substances qui abaisseront la tension interfaciale entre l'huile et l'eau favorisera la formation d'une émulsion stable qui sup-

primera la continuité de la couche d'huile. Il n'est même pas exclu que l'émulsion se dépose au fond de la mer sous la forme de grumeaux;

4. une attaque plus ou moins rapide du film primitif par des microorganismes.

L'eau de mer contient en effet une grande diversité de bactéries, de moisissures, de champignons et d'actinomycètes qui tous peuvent utiliser les hydrocarbures comme source de carbone.

On a même pu observer que des bactéries aérobies, connues pour leur action envers les huiles, se développaient de préférence dans des zones polluées : leur nombre y dépassait parfois les 400 millions/ml.

L'oxydation bactérielle paraît se poursuivre plus intensément que l'oxydation chimique. L'attaque est surtout intense sur les huiles brutes à constituants oxygénés, azotés, sulfurés; d'autres s'attaqueront de préférence aux paraffines, d'autres encore aux dérivés à noyau aromatique.

Le développement des bactéries dans une tache d'huile se remarque habituellement après une à deux semaines. Pour pouvoir oxyder le pétrole la plupart d'entre elles exigent la présence d'oxygène (libre ou dissous).

La teneur en oxygène de l'eau de mer oscille entre 0 à 15 mg/l selon la température, la profondeur, la teneur en sel, la croissance du plankton, la dégradation, d'autres impuretés.

- a. En milieu aérobique et dans les conditions les plus favorables, la dégradation oxydative des taches surnageantes pourrait être de l'ordre de 0,5 g/jour/m². Si le film d'huile est rompu et la matière dispersée sous la forme d'une émulsion d'huile/eau, la biodégradation totale des particules pourrait être réalisée en 4 à 5 jours. Il a été montré que l'oxydation est favorisée par une addition de nitrates et de phosphates au milieu.

Pour des raisons d'ordre technique pareille mesure ne peut être envisagée avec succès que dans des ports et à l'embouchure de fleuves.

L'oxydation aérobique donne finalement du CO₂ et de l'eau ainsi qu'une série de produits intermédiaires aisément détruits par la suite. On ne connaît en réalité pas grand'chose sur la nature des divers microorganismes et du cycle des phénomènes qui conduisent à la dégrada-

tion des hydrocarbures.

- b. L'oxydation anaérobique sur le fond de la mer se poursuit plus lentement et est fonction de la teneur du milieu en nitrates, phosphates et sulfates. 1 mg d'huile exigerait pour sa destruction pas moins de 4 mg de nitrates dont l'eau de mer ne contiendrait que 2 mg/l. Si l'on y ajoute des nitrates et des phosphates on peut prévoir que la proportion de produits oxydés formés pourrait être de 4 à 10 fois plus élevée.

L'oxydation anaérobique donne essentiellement lieu à la formation de CO_2 , N_2 , CH_4 et d'autres hydrocarbures gazeux qui remontent en bouillonnant à la surface entourés d'une couche monomoléculaire d'huile qui est dégradée ultérieurement par oxydation aérobie.

RECHERCHES QUANT AUX MOYENS D'ACTION.

En mai 1967, l'Institut fut sollicité par les instances du Service de la Protection Civile près le Ministère de l'Intérieur pour entamer des recherches sur les produits utilisés dans la lutte contre la pollution des eaux de mer par des hydrocarbures.

Il fut demandé expressément :

1. de préciser leur composition et de déceler la présence éventuelle de constituants toxiques ou de composés défendus par la loi;
2. d'en mesurer l'action sur la faune et la microflore marines;
3. de déterminer les propriétés émulsifiantes et le pouvoir d'absorption par rapport aux huiles lourdes.

C'étaient donc là trois séries bien précises de problèmes se rapportant au même objectif.

Il n'entraît pas dans les attributions de l'I.R.C. d'entamer l'étude de cet ensemble de questions : notre mission se limita plus particulièrement à déterminer l'action émulsifiante de produits liquides et le pouvoir d'absorption de poudres employés les uns et les autres pour annihiler l'action du pétrole brut ou des huiles lourdes répandus sur la surface de la mer.

Nous avons déjà attiré l'attention sur le fait que l'addition à un mélange d'huile et d'eau de substances qui abaissent la tension de surface entre les deux liquides favorisera la formation d'une émulsion stable.

Puisque d'autres facteurs que la tensioactivité peuvent influencer favorablement ou non l'émulsification, nous avons cru ne pas devoir nous limiter à ces seules mesures dans le cas de produits liquides et à la détermination des propriétés absorbantes dans le cas de poudres. Il importait en effet que nos recherches s'étendent également à la détermination de caractéristiques physiques pouvant apporter des éléments supplémentaires d'appréciation des produits. Ceci **devrait** faciliter la détermination de leur valeur, **permettre** d'expliquer leur action et de mettre en évidence la présence de solvants dangereux ou même toxiques.

Chemin faisant, et parce que nous avons jugé opportun d'assurer à nos recherches une base scientifique, il est devenu possible de déduire de l'ensemble des données obtenues, l'un ou l'autre élément de réponse aux diverses questions posées par la Protection Civile et plus particulièrement en ce qui concerne l'action sur la faune et la flore.

I. DESCRIPTION DES RECHERCHES ENTREPRISES.

1. Selon les fabricants ou les distributeurs il s'agissait :

- d'une part de liquides aux propriétés émulsifiantes et/ou dispersantes qui, utilisées dans des circonstances bien particulières, pourraient enrober des particules d'huile minérale pour les précipiter ou non au fond de la mer. Du point de vue physico-chimique ils peuvent être groupés dans l'importante classe des tensio-actifs.
- d'autre part de poudres absorbantes.

2. Réactifs - Pour que les recherches soient exécutées dans les conditions les plus favorables et pour se rapprocher le mieux possible de la réalité, nous devons disposer à la fois d'eau de mer et d'hydrocarbures.

- a - L'eau de mer pouvait être reproduite sans trop de difficultés par la préparation au laboratoire d'une solution à 27 g de NaCl + 3 g de MgCl₂ dans 1 litre d'eau de distribution. Le pH de cette solution oscillait aux environs de 7,25 (x).

(x) Rappelons la composition minérale moyenne d'un litre d'eau de mer : NaCl 27,3 g, MgCl₂ 3,4 g, MgSO₄ 2 g, CaSO₄ 1,3 g, KCl 0,6 g, CaCO₃ 0,1 g, à côté de quantité d'autres constituants présents à l'état de traces. Le pH oscillerait entre 7,5 et 8,4.

6.

Cette solution saline ne contient pas de constituants organiques en ce sens qu'on n'y trouve pas de trace de micro-organismes pouvant contribuer éventuellement à la dégradation des huiles minérales.

- b - Le problème des hydrocarbures est plus complexe. En effet, la somme de produits pétroliers responsables d'une pollution éventuelle, est très étendue, la composition varie en fonction de l'origine et du temps d'exposition de la nappe étalée en couche mince sur la surface de la mer.
3. En ce qui concerne l'exécution des travaux et en vue d'une interprétation correcte des résultats obtenus, nous croyons devoir attirer l'attention sur les points suivants :
- a. Substances tensio-actives. Nous opérons en laboratoire sur des quantités relativement faibles de matière. Cette seule circonstance déjà nous oblige à exprimer des réserves quant à la comparaison entre nos réalisations et ce qui peut se produire en réalité. Nous devons nous contenter de secouer pendant un nombre déterminé de fois dans un cylindre de verre bouché un mélange d'huile et de tensio-actif en présence d'eau saline (afin de limiter les causes d'erreur, cette opération a toujours été effectuée par la même personne). Ces essais ont conduit à des conclusions qui ne seront peut être pas rigoureusement identiques à celles que fournira un essai similaire reproduit sur une grande échelle dans la pratique. En effet :
- A cause du mouvement perpétuel des vagues, l'agitation du mélange huile + tensio-actifs est maintenue. Il est possible dès lors qu'en pleine mer l'émulsion puisse se former avec de plus faibles quantités de tensio-actifs et surtout rester stable pendant un temps beaucoup plus long qu'au laboratoire.
 - Chaque substance tensio-active soluble dans l'eau qui abaisse la tension de surface entre l'huile et l'eau, favorisera la formation d'une émulsion type huile-dans-l'eau. A l'inverse, tout tensio-actif soluble dans l'huile favorisera dans les mêmes conditions la formation d'une émulsion eau-dans-l'huile.

Le degré de solubilité d'un tensio-actif dans l'eau est donc particulièrement important parce qu'une trop grande solubilité pourra défavoriser la formation d'une émulsion. Il doit aussi s'intégrer intimement avec l'huile.

Il serait donc utile de confirmer par des essais pratiques les résultats obtenus au laboratoire sur de petits échantillons.

C'est sous cette réserve que les données expérimentales doivent être interprétées.

- b. Les poudres absorbantes doivent être hydrophobes, pouvoir surnager et posséder une grande surface active.

Une fois saturées avec de l'huile, elles surnageront ou précipiteront au fond de la mer. En tout état de cause, elles ne formeront pas une masse continue car chaque particule qui a absorbé de l'huile s'entourera également d'une fine pellicule d'huile.

Il nous était difficile de mesurer cette dernière quantité et comme nous étions surtout préoccupés par le problème de la quantité d'huile absorbée, nous étions tenus de séparer l'huile ou par succion ou par centrifugation.

Ceci nous oblige une nouvelle fois à exprimer certaines réserves : dans la pratique, les poudres hydrophobes seront peut-être plus efficaces qu'il peut en paraître au vu des résultats obtenus.

II. RESULTATS DES RECHERCHES SUR LES TENSIO-ACTIFS.

Il nous paraissait indispensable d'être renseignés sur certaines propriétés des produits en question avant de procéder à la mesure de leur pouvoir émulsifiant.

1. La solubilité dans l'eau pour les raisons que nous venons de rappeler.
2. L'acidité, parce qu'elle peut agir sur la stabilité de l'émulsion. Il va de soi qu'il s'imposait d'effectuer des déterminations tant sur le produit lui-même que sur des solutions diluées dans l'eau saline.

Les produits transmis avaient une valeur de pH oscillant entre 1,5 et 11,7. Ces deux produits étaient caractérisés tous deux d'"émulsifiants" par les fabricants. Seul deux d'entre eux avaient une valeur voisine ou égale à 7.

Ces valeurs varient plus ou moins fortement avec la dilution sans que pour autant une relation puisse être établie avec leur plus ou moins

8.

grande solubilité dans l'eau.

3. La densité était très variable d'un produit à l'autre : de 0,7951 à 1,4113. Sur les 17 produits examinés, 5 avaient une densité supérieure à 1. Il n'est pas exclu que pareils produits, dont trois étaient insolubles dans l'eau, vont former une émulsion qui déposera sur le fond. Trois sont par ailleurs caractérisés par les producteurs comme "détergents précipitants". Ceci fut confirmé par nos essais tant avec du fuel léger qu'avec du "crude".

4. La tension superficielle du produit doit être aussi proche que possible de celle de l'huile minérale. En tout état de cause, une fois solubilisé dans l'huile, il ne peut en faire varier cette propriété.

5. Les essais de distillation furent exécutés dans le but de s'assurer du degré de solubilité des produits, de déterminer la proportion et éventuellement l'identité des solvants.

C'est ainsi qu'à première vue, et rien que d'après l'odeur, tous les produits paraissaient contenir du white spirit. En réalité, après détermination de l'indice de réfraction et surtout après examen des distillats par chromatographie en phase gazeuse, la présence de ce solvant a pu être confirmée dans au moins cinq produits et estimée avec une certitude relative dans trois autres.

Mais ces travaux permirent aussi de conclure que 7 produits commencèrent à bouillir à une température inférieure à 100° dont 4 même aux environs de 60°. Leur emploi n'est donc pas sans danger.

Dans l'ensemble, les solvants dont la présence a été décelée ne présentent pas un degré élevé de toxicité lorsqu'ils sont employés en plein air. Leur manipulation dans une enceinte fermée peut avoir des effets néfastes pour le personnel affecté à ce travail.

6. Le danger permanent que présentent certains produits lors du stockage et de répandage a été confirmé par la détermination des points d'inflammation et de flamme qui sont des indications précieuses en ce qui concerne le danger d'explosion. On admet en effet qu'une flamme ou une étincelle peut à une température voisine de 60°C provoquer l'inflammation de produits volatils.

7. Le but essentiel des recherches consistait à déterminer le pouvoir émulsifiant des produits transmis.

Une huile minérale est répandue accidentellement sur la mer et se propage en une couche mince. Des substances tensio-actives sont utilisées afin d'émulsionner l'huile, rompant la continuité de la couche et formant ou non des grumeaux qui déposent sur le fond de la mer. Il est dès lors nécessaire de connaître :

- leur degré de solubilité dans l'huile;
- leur solubilité dans le milieu huile-eau en mouvement, ce qui a été reproduit au laboratoire en agitant un nombre déterminé de fois les produits en question contenus dans un cylindre en verre;
- la stabilité de l'émulsion en fonction du temps et de la quantité de substance active présente.

Avant de commenter les résultats obtenus, nous voudrions attirer l'attention sur les points suivants :

- il ne paraissait pas exister de méthodes d'analyse standardisées. Force nous fut donc de mettre des techniques au point ou de nous inspirer de données fournies parcimonieusement par des spécialistes et des fabricants;
- comparativement avec la réalité, nos essais doivent plutôt être considérés comme "statiques", il importe d'en tenir compte lors de l'interprétation des résultats.
- on peut déduire de nos essais que les produits du commerce ne présentent pas toujours l'uniformité de composition souhaitée. Nous avons pu noter que pour certains d'entre eux, un second échantillon ne répondait pas strictement aux mêmes caractéristiques que le premier.

Nous avons pu remarquer tout d'abord, qu'à 2 échantillons près, tous les tensio-actifs mis à notre disposition étaient solubles dans le fuel léger. Il y a donc beaucoup de chances pour qu'ils favorisent la formation d'une émulsion eau dans l'huile. Mais puisqu'ils agiront en présence d'un grand excès d'eau, ces produits, qui sont en même temps solubles dans l'eau, agiront préférentiellement dans le sens de la formation d'une émulsion huile-dans-l'eau.

Sur les 22 produits examinés, 14 formèrent une émulsion qui surnageait et restait stable dans le temps. Dans la moitié des cas elle se formait déjà avec une proportion tensio-actif/huile de 0,5/1; dans l'autre moitié des cas la proportion était de 1/1.

Avec du "crude" de Lybie, on a pu observer la formation d'une

émulsion dans 3 cas avec une proportion de 0,4/1.

Deux échantillons donnèrent lieu à la formation d'une émulsion qui montrait une tendance à s'agglomérer et à flocculer. Dans un cas elle se produisit déjà avec une proportion de 3/10. Si la proportion atteint 1/2 il se formaient de gros grumeaux. Pour un autre échantillon, on a obtenu les meilleurs résultats avec une proportion de l'ordre de 7,5/10.

On peut également déduire de ces essais que le comportement des divers produits varie avec la nature de l'huile à traiter. La solution idéale aurait consisté à pouvoir disposer d'un produit polyvalent, efficace contre toutes les huiles minérales.

Puisque tel n'est pas le cas, nous devons nous limiter à proposer une série de spécifications auxquelles devraient répondre les produits: spécifications qui tiennent compte à la fois des conditions de travail et des propriétés techniques effectives :

1. être inoffensifs et peu volatils;
2. ne pas attaquer le matériel technique;
3. le point d'inflammation doit être supérieur à 60°;
4. être soluble dans le pétrole brut et les dérivés;
5. la tension superficielle doit être voisine de celle de l'huile minérale;
6. posséder des propriétés mouillantes,
7. posséder un pouvoir émulsionnant.

Evolution de l'émulsion.

De l'huile minérale, en quantité faible par rapport à la grande masse d'eau salée sur laquelle elle s'étale, est traitée par des tensio-actifs qui provoqueront la formation d'une émulsion huile-dans-l'eau, formation favorisée par le mouvement des vagues.

Nous estimons qu'à cause du clapotis, la nappe primitive d'huile ne formera bientôt plus une couche continue, mais sera composée d'une infinité de micelles où les groupes hydrophiles des tensio-actifs seront orientés vers l'extérieur et les groupes oléophiles vers l'intérieur. Favorisés par les courants, ces micelles se répandront sur la mer à des distances souvent importantes de l'endroit de leur formation.

Si les micelles surnagent dans les environs immédiats de la côte ou d'un brise-lames, ils peuvent se rassembler, mais il ne paraît pas qu'

ils pourront encore donner lieu à la formation d'une masse pseudo-continue rappelant la crème de lait par sa consistance.

On ignore toujours si, ingérées par le poisson, ces fines particules vont perturber leur métabolisme. Tout comme on peut se poser la question de savoir dans quelle mesure elles seront dégradées par la micro-faune aquatique en composés de néoformation utiles au plankton.

III. RECHERCHES CONCERNANT LES POUDRES ABSORBANTES.

Le pouvoir d'absorption d'une poudre variera selon que :

1. elle est plus ou moins finement divisée et qu'elle présente ou non une structure alvéolaire;
2. elle est employée en présence d'eau ou d'huile ou des deux liquides simultanément;
3. la substance à absorber est du fuel léger, du lampant ou du "crude" évaporé ou non.

En ce qui concerne les propriétés physiques :

1. si la poudre est à la fois hydrophile et oléophile elle peut parfois perdre de son efficacité au contact de l'eau. En effet par l'action de l'eau l'huile peut être refoulée pour atteindre à nouveau la surface.
2. des poudres aux propriétés à la fois oléophiles et hydrophobes, une fois gorgées d'huile, déposeront sur le fond de la mer et ce à plus forte raison si la densité de l'huile est supérieure à l'unité.

Dans l'ensemble, nous avons secoué une quantité connue de poudre avec de l'huile en présence d'eau saline. Pour approcher la réalité de plus près, nous avons également saupoudré un volume connu d'huile telle quelle ou préalablement débarrassée des fractions volatils surnageant de l'eau saline. Le tout a été touillé plusieurs fois avec un bâton de verre.

En pratique, le saupoudrage d'une nappe d'huile avec de la poudre absorbante finement divisée peut être difficilement réalisable par gros temps. Ceci ne nous paraît pourtant pas constituer un obstacle insurmontable et ne peut en aucun cas être invoqué comme prétexte pour renoncer à leur emploi.

Il nous paraît que les poudres absorbantes devraient répondre aux caractéristiques suivantes :

- 1) être oléophiles envers les huiles minérales et complètement hydrophobes;
- 2) se trouver dans un état finement divisé;
- 3) ne pas être nuisibles ni pour l'homme ni pour la faune;
- 4) avoir un poids spécifique suffisant pour les cas où elles sont destinées à faire déposer les huiles sur le fond.

Les 13 poudres qui nous furent transmises montraient un pH relativement variable d'un échantillon à l'autre. Après 24 h de contact entre 10 g de poudre et 250 ml d'eau saline nous avons noté dans 11 cas un pH compris entre 7,9 et 9,2; dans un cas seulement nous avons noté 6,35 et dans un autre 11,50.

IV. CLASSEMENT DES PRODUITS EXAMINES.

Pour assurer à la mission qui nous avait été confiée l'indispensable portée pratique, il nous a paru utile de proposer une cote de mérite pour les produits examinés basée sur les résultats obtenus pour chaque détermination effectuée. La somme de ces données conduit à une cotation relative du produit examiné. Elle peut aussi mener à des exclusives contre un produit donné ou faire apparaître une telle somme d'inconvénients divers que son emploi aux fins désirées est sujet à caution si pas à déconseiller.

Il n'était pas toujours aisé de trouver dans tous les cas un terme de comparaison valable.

Nous citerons à titre exemplatif l'attribution de cotes de mérite en rapport avec l'acidité et le pouvoir tensio-actif.

1. Dans le premier cas on part des prémisses que le produit à tester doit être neutre : le pH doit donc être voisin de 7. Les produits répondant à cette exigence se verront attribuer la cote 1. Puisque les tensio-actifs sont répandus sur une nappe d'huile surnageant une énorme masse d'eau, il nous a paru indispensable de mesurer le pH du produit dilué dans l'eau saline.

C'est la somme de toutes les valeurs obtenues avec les diverses dilutions comparées à pH 7 = 1, qui doit donner une idée du comportement du produit examiné lors de son épandage en mer.

2. En ce qui concerne la valeur tensio-active on attribuera la cote 1 au produit qui, employé dans les proportions les plus faibles, donnera avec l'huile minérale une émulsion permanente et stable.

Il importe en outre de manifester de la réticence lors de l'emploi même des meilleurs produits s'ils contiennent des solvants volatils qui s'avèrent toxiques pour le personnel et inflammables parce qu'ils présentent un danger permanent d'incendie au cours du stockage.

3. Enfin les cotes de mérite ne tiennent pas compte du prix de revient des produits examinés. Il n'est dès lors pas exclu que lors de l'utilisation, certains d'entre eux sont plus avantageux même s'ils doivent être employés en quantités plus importantes.

Rappelons que lors de la lutte contre la pollution par l'huile qui s'était échappée des flancs du Torrey Canyon, les dépenses ont été estimées en Grande Bretagne entre 3 et 10 sh par (yard)² soit sensiblement 50 FB/m².

4. Des normes établies par les services de la Protection Civile près le Ministère de l'Intérieur précisent que les tensio-actifs liquides doivent avoir un point d'inflammation et un point de flamme d'au moins 60°C et une température d'ébullition d'au moins 150°C. En outre, ils ne peuvent contenir plus de 10 % de solvants chlorés de point d'ébullition inférieur à 155°C.

En ce qui concerne les poudres absorbantes elles ne peuvent en aucun cas perdre de leur efficacité au cours du stockage et notamment par absorption d'humidité.

Il a été possible de conclure de nos essais que :

- sur les 13 poudres examinées, 4 seulement étaient hydrophobes; toutes étaient oléophiles.
- pour les tensio-actifs nous avons pu constater que :
 - i. Point d'inflammation : 9 produits sur 22 ne sont pas conformes à cause d'une température trop basse;
 - ii. Point de flamme : 6 produits sur 22 ne sont pas conformes pour les mêmes raisons;
 - iii. Point de distillation : strictement, seul 4 produits répondent aux exigences; de 4 autres, 2 % de distillat passaient à une température inférieure à 150°. Si l'on néglige ce faible écart, on en conclut que 14 produits ne seraient pas conformes.

Finalement, 6 tensio-actifs dont deux provenant de la même fabrique, sur les 22 qui furent examinés, répondaient aux normes précitées qui tiennent uniquement compte du danger d'incendie et d'explosion et qui visent à défendre l'emploi de solvants toxiques.

En guise de conclusion :

- la méthode dite "d'émulsion" paraît être la plus efficace pour lutter contre une nappe de "crude" fraîchement épandue;
- la méthode de "précipitation" ou de "floculation" du "crude" qui a donné lieu à la formation d'une émulsion eau-dans-l'huile peut être recommandée lorsqu'elle est suivie d'un "écumage" de la masse émulsionnée;
- vouloir faire précipiter de l'huile déjà transformée en une émulsion huile dans l'eau est parfaitement inutile.

ACTION DES MOYENS DE LUTTE SUR LA FAUNE.

Les tensio-actifs favorisent une dispersion de la nappe d'huile en même temps qu'un étalement du film. Du point de vue physique leur action serait plutôt bénéfique si les produits employés n'étaient pas toxiques pour la vie en mer.

1. Il y a lieu de préciser que les tensio-actifs sont faits habituellement d'un solvant organique, d'un émulsifiant et d'un stabilisant. Aucun des composants n'est rigoureusement soluble dans l'eau de mer, mais chacun d'eux est toxique à un degré plus ou moins élevé. Dans le cas du produit BP 1002, beaucoup étudié en Grande Bretagne, il semble que l'émulsifiant proprement dit soit 10 fois moins toxique que le solvant.

2. Il est généralement admis que la plupart des solvants organiques sont complètement volatilisés après deux jours de séjour à l'air libre. Il n'empêche que la substitution de solvants toxiques par d'autres, moins nocifs est hautement souhaitable.

En ce qui concerne l'émulsifiant lui-même il semble que ce soient les aromatiques non ioniques qui exercent une action néfaste. Leur solubilité dans l'eau de mer est de l'ordre de 30 à 800 ppm : ils peuvent ainsi former des zones dangereuses. Mais le vent, les marées et les courants marins peu-

vent les transporter à des distances de 1 à 2 km de l'endroit où ils ont été déversés. Il a été montré que la toxicité de certains détergents persiste après que le solvant se soit évaporé. Après une période de comportement normale, on a observé la destruction de larves.

Le danger se situe plus particulièrement à la surface de l'eau plutôt qu'en profondeur.

Ceci résulte également des observations suivantes :

- dans les lais profonds le long des cotes rocheuses où l'émulsion huile et tensio-actifs n'était pas fortement perturbée, la vie s'est poursuivie normalement dans l'eau;
- des vers qui pouvaient creuser profondément le sable ont été retrouvés vivants;
- dans des rochers non traités mais régulièrement éclaboussés par de l'eau de mer dont les couches supérieures contenaient du tensio-actif pouvant s'infiltrer dans les fissures, certains mollusques gastropodes étaient tués mais les moules survécurent.

S'il est exact qu'après déversement de produits tensio-actifs, les solvants se volatilisent rapidement et que subsiste seul le produit actif non dégradé, donc relativement stable, la toxicité pourra persister dans les couches supérieures de l'eau de mer et la vie y sera perturbée pendant un temps plus ou moins prolongé.

3. Du fait que les tensio-actifs abaissent la tension superficielle de l'eau de mer, ils agissent sur le système respiratoire et éventuellement digestif de la faune.

Il a été montré que quelques ppm de tensio-actifs ont une action nocive sur des types sensibles de mollusques et de crustacés (crevettes et crabes) ainsi que sur toutes les formes de vie inférieure faisant partie du plankton dont ils attaquaient le cytoplasme. Ce fait devait être rappelé parce que cette faune joue un rôle primordial comme aliment primaire pour le poisson. Une heure de séjour dans un milieu contenant 10 ppm de tensio-actifs aurait des suites fatales pour la plupart des animaux formant le plankton.

En ce qui concerne les poissons, les tensio-actifs sont toxiques pour eux dans une enceinte fermée mais moins en pleine mer.

Par contre, les oeufs qui flottent près de la surface, sont de ce fait exposés à l'action nocive combinée de l'huile et des tensio-actifs. On a

constaté qu'aux endroits où des quantités importantes de ces derniers produits avaient été déversés ou s'étaient accumulées, tous les oeufs de pilchards étaient détruits. Des larves d'huîtres étaient tuées si la concentration atteignait les 3 ppm. D'autres larves résistaient à des concentrations de 100 ppm tandis que de jeunes poissons ne purent survivre. Des effets aigus purent être notés avec moins de 1 ppm.

Dans aucun cas on ne peut utiliser les tensio-actifs dans les embouchures de fleuves ou aux endroits où se fait l'élevage de crustacés. L'huile qui s'y accumule ne tue peut-être par les animaux, mais la chair acquiert un mauvais goût. Dans ces cas il paraît plus rationnel d'absorber l'huile et de procéder ensuite à un écumage.

Il a été affirmé que la toxicité du pétrole brut répandu en mer par le Torrey Canyon était négligeable comparativement à celle des quelques 128 sortes de tensio-actifs déversés. Leur poids total a été évalué à 10.000 t destinés à inhiber l'action de près de 14.000 t d'huile brute.

Les poudres oléophiles absorberont l'huile.

Tel est le cas du charbon actif : les particules pénètrent dans les gouttelettes d'huile et vont s'agglomérer pour donner des grumeaux visqueux surnageants. Si l'on remplace le charbon actif par de la craie de Champagne, les grumeaux auront tendance à déposer.

Dans l'ensemble les poudres paraissent être moins toxiques que les tensio-actifs. C'est la raison pour laquelle il serait intéressant de faire des essais avec de pareils produits et ce plus particulièrement avec ceux présentant une grande surface interne.

En France a été mis au point une technique consistant à saupoudrer les taches d'huile avec de la craie contenant 1 % de stéarate de soude. 3.000 t ont été employés pour flocculer quelque 30.000 t d'huile.

Cette technique ne présente pas que des avantages :

1. l'huile précipitée peut souiller le fond de la mer aux faibles profondeurs;
2. après un certain temps l'huile peut être libérée et revenir à la surface.

Tout dépend de la vitesse avec laquelle les particules d'huile seront attaquées par la microfaune.

En pleine mer, loin des côtes, on peut opérer avec un matériel plus dense rendu hydrophobe par traitement préalable p. ex. avec de l'huile de silicone.

CONSIDERATIONS FINALES.

Le danger de voir se répandre des huiles minérales sur la mer s'accroît de jour en jour.

S'il importe que des mesures draconiennes soient prises contre un déversement volontaire, il n'est pourtant pas toujours possible d'agir avec l'efficacité voulue contre les suites d'une avarie ou le naufrage imprévu d'un pétrolier.

Nous avons montré les modifications physiques, chimiques et biochimiques que peut subir une nappe d'huile sur la surface de la mer.

Les dommages causés à la faune marine, ne se limitent pas aux oiseaux qui occasionnellement viennent frôler ou se déposer sur cette masse visqueuse. Ils s'étendent, et c'est là un fait beaucoup plus grave, à l'essence même de la vie en mer : les oeufs, les larves, le plankton.

Diverses raisons ont poussé les autorités responsables à faire appel aux détergents à cause de leurs propriétés tensio-actives envers les hydrocarbures. Il est connu que les constituants des produits du commerce sont plus ou moins toxiques à plus d'un point de vue et que leur emploi n'est donc pas sans danger. Ce qui plus est, les micelles formés vont surnager seuls ou agglutinés et seront transportés au loin grâce aux courants mais entretemps le poisson pourra en avaler ...

Les tensio-actifs ne peuvent à notre avis être considérés que comme des auxiliaires pour nettoyer les côtes et les ports; il faut être particulièrement prudent lors de leur emploi en pleine mer.

Quoi qu'il en soit, et puisque de deux maux il importe provisoirement de choisir le moindre, il est indispensable de procéder sans retard à la fixation de critères auxquelles ces produits ont à répondre. Nous estimons que les résultats discordants obtenus avec les produits du commerce l'ont suffisamment montré. Par ailleurs, nos recherches peuvent être considérées comme une contribution à ce problème.

Mais des recherches, quant à l'étude de moyens efficaces de lutte qui respectent la vie dans les océans ou à tout le moins la perturbent le moins possible, devraient être entamées sans retard.

BIBLIOGRAPHIE.

- FOURET E. - BLANCHIER M. Blondel-Rougery, Paris.
Considérations techniques générales sur les dérivés des pétroles.
- ASTM. Standards on petroleum products and lubricants.
ASTM committee D2 on petroleum products and lubricants.
Am. Soc. for Testing Materials, Philadelphia.
- INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.
Compte rendu de mission au laboratoire de biologie marine de Roscoff. 16-25 mai 1967.
- GILLEROT R. - CADRON E.
Considérations sur les effets de la pollution de la mer et des plages.
Publication PETROFINA.
- FINA Nederland.
Een metode voor het evalueren van reinigingsmiddelen op petroleumbasis.
- J. E. SMITH.
Torrey Canyon Pollution and Marine Life.
Cambridge, The University Press, 1968.
- G. NEIRINCKX.
Recherches sur les pouvoirs tensio-actifs et absorbants de produits commerciaux vis-à-vis du pétrole brut et des dérivés.
Publication du Ministère de l'Intérieur, Service de la Protection Civile (sous presse).

