# François-Xavier Merlin La lutte physico-chimique contre les marées noires :

# La lutte physicochimique contre les marées noires:

# trente ans d'expérience

Les noms d'Amoco Cadiz. Exxon Valdez, Erika, Prestige, Torrey Canyon, sont encore dans toutes les mémoires (Encart « Les marées noires. catastrophes écologiques », Figures 1, 2, 3). Spectacle tragique qu'est l'énorme masse noire d'hydrocarbures qui pollue la mer et, sous l'effet des vents et marées, atteint et imprègne nos côtes, qui intoxique la faune marine et étouffe les oiseaux, détruit les habitats de nombreux animaux... ces catastrophes écologiques (et économiques) produisent un choc auprès des populations, surtout environnantes. Et il n'y a aucune raison pour que les risques de pollution diminuent : le trafic maritime ne cesse de croître et on voit apparaître maintenant des situations de guerre ou de terrorisme et piraterie. problème des marées noires reste d'une cruelle actualité.

Y faire face aussi efficacement que possible, avec les bons produits et les bonnes techniques, nécessite l'implication des chimistes et physicochimiques.

# 1 Les techniques de lutte antipollution pétrolière en mer ouverte

Lorsque le pétrole s'est déversé dans le milieu marin, il convient d'entreprendre au plus vite, avant que la situation n'empire, toutes les actions nécessaires visant à réduire l'impact de la pollution, notamment l'impact à long terme. En mer, les opérationnels ont le choix entre quatre options de lutte : la récupération, le brûlage *in situ*, la dispersion ou ne rien faire.

### La récupération

On peut tout d'abord tenter de confiner la nappe et de récupérer le pétrole. Mais prenez un peu d'eau, un peu d'huile, mélangez le tout pour réaliser une émulsion d'huile dans l'eau, puis essayez de récupérer l'huile à la petite cuillère... Vous comprendrez rapidement toute la difficulté de l'opération notamment quand elle doit être conduite en mer ouverte et de surcroît agitée.

### Le brûlage in situ

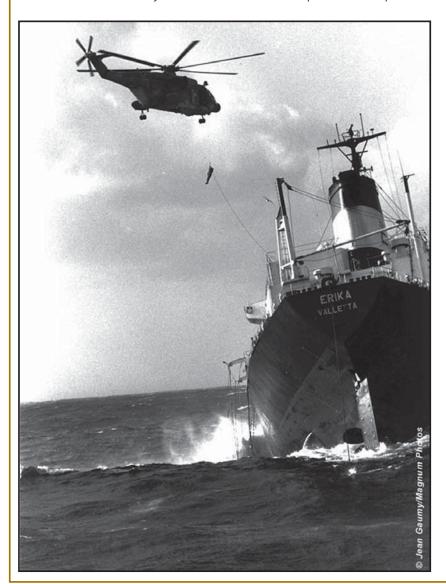
On peut envisager de brûler le pétrole *in situ* pour s'en débarrasser. Encore faut-il

# LES MARÉES NOIRES, DES CATASTROPHES ÉCOLOGIQUES...



# Figure 1

L'Amoco Cadiz : ce « super tanker » qui transportait 240 000 tonnes de pétrole a fait naufrage au large des côtes bretonnes en mars 1978, provoquant une marée noire considérée aujourd'hui comme l'une des pires catastrophes écologiques de l'histoire.



# Figure 2

L'Erika : naufrage en décembre 1999 qui a pollué une large partie de la côte Atlantique française. Il transportait 37000 tonnes de fuel lourd.

# LES MARÉES NOIRES, DES CATASTROPHES ÉCOLOGIQUES... (suite)



Figure 3

Le Prestige : en novembre 2002, ce pétrolier s'est brisé en deux, à proximité des côtes de la Galice, au nord-ouest de l'Espagne. Sa cargaison, 77 000 tonnes de fuel lourd.

que le pétrole contienne assez de composés légers et inflammables pour brûler facilement. De plus, cette technique pose des problèmes environnementaux et de sécurité par l'abondance des fumées qu'elle génère. C'est pourquoi on ne l'utilise que très loin des zones fréquentées, par exemple en zone arctique (Figure 4).

### Suivre et ne rien faire

Une autre option consiste à ne rien faire, et c'est ce à quoi on se résout lorsque l'on n'a pas d'autre solution...

### La dispersion

Il existe une option qui a, depuis trente ans, la faveur de ceux qui sont chargés de la lutte contre les marées noires: la dispersion.

Le principe est le suivant : en utilisant des tensioactifs et l'agitation naturelle de la mer,



Figure 4

Essai de brûlage in situ en zone arctique.



Au passage de la vague sur la nappe traitée, le pétrole se met en suspension : il apparaît un nuage beige.

on tente de mettre le polluant en suspension dans la colonne d'eau; il ne s'agit pas de cacher la pollution, mais de sauver la côte en soustrayant le polluant de l'action du vent qui l'y pousserait inexorablement si elle était restée en surface. De plus, la mise en suspension du polluant sous forme de fines gouttelettes, en augmentant considérablement la surface d'échange eau-pétrole. accélère dégradation dans le milieu naturel (Figure 5).

# 2 Difficultés et limites de la technique de dispersion en mer

L'utilisation des produits dispersants peut effectivement présenter des risques pour l'environnement marin : la transformation du pétrole flottant à la surface en une multitude de fines gouttelettes de pétrole dispersées dans la colonne d'eau favorise le contact entre la vie marine (organismes vivant dans l'eau de mer) et le pétrole. En fait, la dispersion potentialise la toxicité du pétrole, et cet effet ne s'estompe que lorsque l'agitation naturelle de la mer (courants et turbulences) a suffisamment disséminé et « dilué » les gouttes de pétrole dispersé.

De ce fait, la dispersion n'est pas applicable trop près des côtes ou des zones écologiquement sensibles, et lorsque les conditions de dilution sont insuffisantes (manque d'agitation, faible profondeur...)

De plus, la technique de dispersion est loin d'être facile à mettre en œuvre et ses performances dépendent des qualités des pétroles, dont les propriétés physico-chimiques diffèrent suivant leur provenance. Par exemple, plus les pétroles sont lourds, plus ils

sont difficiles à disperser. En outre, un pétrole déversé en mer vieillit et change de composition: ses fractions légères s'évaporant, il devient progressivement de plus en plus lourd. De ce fait, au fil du temps, il devient plus difficile à traiter par dispersion. Il en résulte que, si l'on peut souvent avoir recours à la dispersion en début de pollution, lorsque le pétrole est frais, cela n'est rapidement plus possible au bout de quelques heures à quelques

jours, selon les cas; on parle d'ailleurs de « fenêtre de dispersibilité » pour désigner la durée pendant laquelle un pétrole donné reste dispersible pour des conditions environnementales données (vent, température).

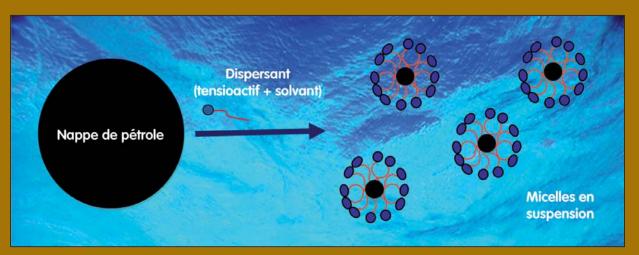
Enfin, d'un point de vue pratique, la dispersion est une technique délicate à utiliser : il faut arriver à appliquer correctement les bonnes quantités de dispersant pulvérisé sur les nappes

### LES AGENTS DISPERSANTS: DES TENSIOACTIFS DANS DU SOLVANT

Un tensioactif est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente : une « tête polaire » (hydrophile : miscible dans l'eau) et une « queue lipophile » (qui retient les matières grasses).

Grâce à cette structure, les tensioactifs utilisés dans les formules de dispersants (neutres, non ioniques) ont le pouvoir de piéger le pétrole (matière grasse) dans l'eau de mer, en formant des micelles : on obtient alors une suspension de particules de pétrole dans l'eau. C'est le principe de la dispersion (Figure 6).

Afin d'améliorer ces dispersants, on peut ajouter une petite quantité de coupes pétrolières (bien sûr sans composants aromatiques, c'est-à-dire sans coupes toxiques).



# Figure 6

Les tensioactifs forment des micelles, au milieu desquelles sont piégées les particules de pétrole. Le pétrole est donc fractionné et mis en suspension sous forme de gouttelettes dans la mer (phase primaire de dispersion). Par la force des courants et marées, les gouttelettes sont disséminées dans un plus grand volume d'eau (phase secondaire de dispersion).



Le 18 mars 1967, le pétrolier libérien Torrey Canyon, armé par une filiale américaine de l'Union Oil Company of California, chargé de 119 000 tonnes de brut, s'échoue entre les îles Sorlingues et la côte britannique : premier grand accident pétrolier, qui prend une triste place parmi les plus grands déversements d'hydrocarbures en mer.

de pétrole plus ou moins fractionnées dans des conditions difficiles (vent, vagues), mais de surcroît il faut la mettre en œuvre sans délai dans les premiers temps de la lutte, avant que le pétrole ne devienne résistant au traitement.

# 3 Formulation des produits dispersants

On a naturellement fait appel à la chimie et à la physicochimie pour formuler les produits dispersants. Ces produits sont des mélanges constitués de molécules de tensioactif et de solvants (encart « Les agents dispersants : des tensioactifs dans du solvant »). Les solvants (par exemple des éthers de glycol) aident à la diffusion des tensioactifs dans les

hydrocarbures constituant la nappe de pétrole.

# 4 Une histoire qui commence mal...

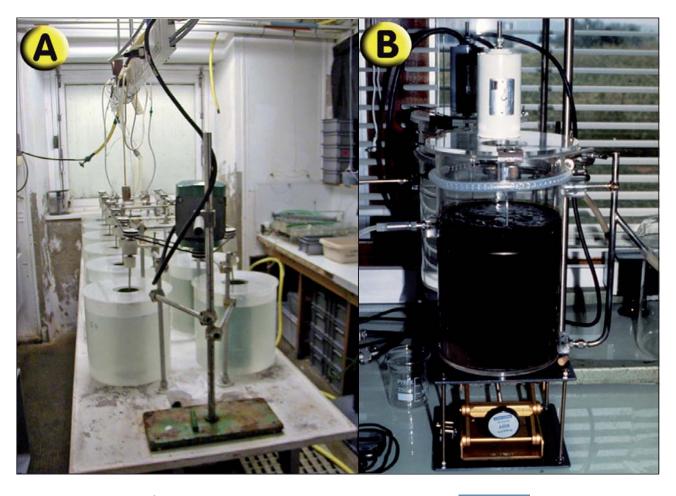
Historiquement la première utilisation de la technique de dispersion a eu lieu en 1967, avec l'accident du Torrey Canyon (Figure 7). Mais à cette époque, les produits dispersants utilisés étaient fortement toxiques (ils contenaient entre autres des solvants aromatiques) ; il en est résulté des atteintes fortes sur l'environnement du fait de la toxicité propre des dispersants. L'utilisation des dispersants sur la pollution du Torrey Canyon a été plus dévastatrice que ne l'aurait été le pétrole laissé tel quel. Depuis, la technique suscite la controverse auprès du grand public. Et pourtant...

# Une technique qui a fait beaucoup de progrès

# 5.1. Des produits plus efficaces

Depuis la malheureuse expérience du Torrey Canyon, les chimistes ont amélioré à la fois les produits et les facons de les mettre en œuvre. Aujourd'hui, on est passé à des dispersants de « troisième génération », sans solvants aromatiques et plus concentrés en tensioactifs. Ces produits sont maintenant contrôlés et sélectionnés au travers de tests de laboratoire normalisés pour être plus performants, efficaces et également moins toxiques. Toutefois, ces procédures d'essais diffèrent d'un pays à l'autre.

Enfin, en France, au-delà de la qualification initiale des



produits, on contrôle aussi périodiquement la qualité les stocks opérationnels de dispersants répartis le long du littoral.

# 5.2. Une meilleure prise en compte de la toxicité

En plus de l'efficacité des dispersants, on vérifie également leur toxicité aiguë. Ainsi ont été mis en place des tests de toxicité également normalisés (Figure 8). Comme précédemment, ces tests ne sont pas les mêmes dans tous les pays. En France et en Angleterre, on teste les produits sur la crevette, tandis qu'en Norvège, on utilise des algues...

Depuis les années 1980, la sévérité des tests de toxicité a obligé les fabricants à améliorer considérablement leurs formulations. Si bien qu'aujourd'hui, on utilise des produits dispersants qui sont même moins toxiques que l'hydrocarbure lui-même.

# 5.3. Des techniques d'application performantes

Les conditions d'application et d'épandage à partir de navires ou d'aéronefs ont été améliorées (équipements, logistique).

Les avions et hélicoptères permettent de traiter rapidement de grandes surfaces, quelles que soient les conditions de mer. Il y a cependant toujours des pertes de produit, pulvérisé à une certaine hauteur (10 à 30 mètres). Le développement des techniques d'application aérienne a été réalisé au travers d'essais au sol, où les pulvérisations effectuées à partir d'avion ou d'hélicoptère ont

# Figure 8

A) Montage du test de toxicité utilisé en France. B) Montage du test d'efficacité utilisé en France.





A) Épandage aérien dispersant au Canadair. Essai de calibration au sol de l'épandage. Expérimentation Protecmar. B) Le Cessna équipé du POD en train d'épandre le dispersant. Expérimentation Depol 04. été quantifiées tant en taux de traitement (litres/hectare) qu'en taille de goutte (taille optimum 700 µm) (Figure 9 A). L'amélioration conjuguée des performances des produits, des matériels d'épandage et des procédures de mise en oeuvre a permis de réduire les doses de produit à utiliser. L'ordre de grandeur actuel de cette quantité est de 5 % de la masse d'huile traitée. Pour faire face à tout type de situation, on dispose d'une gamme d'engins allant de l'avion C130 Hercule, qui permet de répandre vingt tonnes de

dispersant à la fois, jusqu'au petit Cesna, qui offre une capacité de traitement de 1,5 tonnes de dispersant à l'aide d'un système modulaire d'épandage fixé sous l'avion (Figure 9 B).

Moins réactifs que les aéronefs, les navires sont en revanche plus précis (ils leur est possible d'adapter les doses de dispersant en fonction de l'épaisseur des nappes de pétrole à traiter, en modulant leur vitesse et leur taux de traitement). Ils offrent aussi l'avantage d'amener avec leur vague d'étrave l'agitation nécessaire pour initier la dispersion et favoriser ainsi la dissémination de la nappe de pétrole (*Figure 10*).

# 5.4. Des procédures d'intervention

Les procédures de traitement ont été définies : elles prennent en compte le sens et la direction du vent (qui pourrait nuire à la pulvérisation) et précisent les zones sur lesquelles concentrer l'application du dispersant.

Ces procédures prévoient également le guidage des moyens d'épandage sur les nappes qui, trop bas sur l'eau, ne distinguent que peu ou prou les nappes qu'ils doivent traiter; ce guidage réalisé par des aéronefs volant à altitude plus élevée permet aux moyens de traitement de mieux cibler les zones à traiter.

Un fait illustre à quel point les procédures de traitement continuent à être améliorées: il y a quelques mois, les Norvégiens ont procédé au traitement d'une nappe



en pleine nuit avec guidage infrarouge réalisé par un hélicoptère *(Figure 11)*.

# 5.5. Des recommandations pour les opérationnels

Du fait de la toxicité potentielle du pétrole dispersé, les pollutions pétrolières ne peuvent être dispersées n'importe où et sans limites. Pour permettre aux opérationnels de décider rapidement de l'opportunité de disperser,

des cartes ont été établies précisant où la dispersion est possible sans risque pour l'environnement. Ces cartes, basées sur la profondeur d'eau et la distance à la côte, définissent les zones où le pétrole dispersé est susceptible de se diluer rapidement jusqu'à des concentrations inoffensives (Figure 12). Trois limites géographiques sont ainsi définies le long des côtes françaises correspondant à des scénarios de pollution

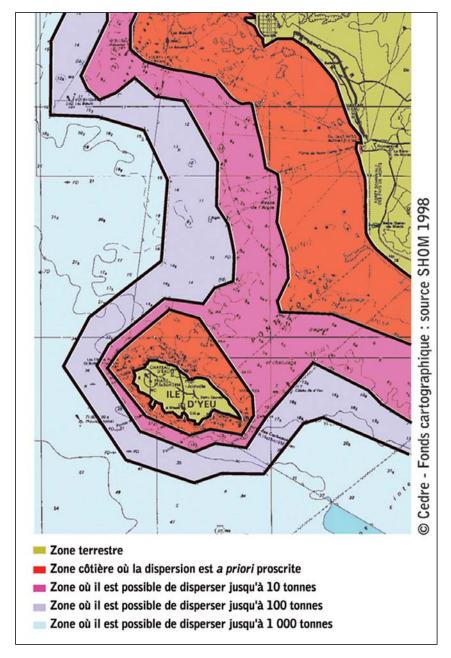
# Figure 10

Des navires de la marine nationale sont équipés pour épandre des produits dispersants. Expérimentation Depol 04. 25-27 mai 2004.

# Figure 11

Prise depuis un hélicoptère, image infrarouge du navire dispersant de nuit une nappe de pétrole.





Définition des trois limites géographiques françaises fondées sur la profondeur et les distances pour trois niveaux de pollution. de 10, 100 et 1000 tonnes de pétrole à disperser.

Enfin, d'une façon générale, tant au niveau national qu'au niveau international. les développements réalisés sur la technique de dispersion ont été finalisés dans des manuels et quides d'emploi de ces produits; à cet égard, on peut citer le guide de l'Organisation maritime internationale (OMI) [1, 2] rédigé en 1995 par un groupe international d'experts animé par la France, quide qui va être révisé dans les mêmes conditions en 2010 pour y intégrer les avancées les plus récentes.

# Les améliorations à venir

Il reste toujours possible de perfectionner la qualité et l'efficacité des produits pour traiter des hydrocarbures plus lourds et plus vieillis, et repousser encore les limites d'efficacité des produits dispersants.

Des progrès restent possibles sur la connaissance de l'évolution ou le vieillissement des pétroles quand ils sont déversés en mer, afin de préciser leur fenêtre de dispersibilité en fonction des conditions environnementales. Des travaux sont en cours pour améliorer les techniques d'application dans des environnements hostiles, notamment en Arctique, lorsqu'il y a présence de glace. Au niveau stratégie, des améliorations sont possibles concernant l'organisation de la lutte, notamment la disponibilité et la répartition des stocks de produits et des équipements de traitement.

Les limites géographiques d'emploi également sont susceptibles d'être améliorées: le programme recherche DISCOBIOL (DISpersion en milieux CÔtiers : effets BIOLogiques et apports à la réglementation), soutenu par l'Agence nationale de la Recherche, cherche à préciser la toxicité du pétrole dispersé pour mieux définir les limites des zones traitables. limites par rapport aux côtes actuellement avec un coefficient de sécurité probablement surdimensionné; on dispose peut-être d'une latitude supérieure pour utiliser des dispersants plus près des côtes.

# 7 Vers une harmonisation mondiale

Un effort mondial d'harmonisation est en cours. Le guide de l'OMI est un exemple. Mais chaque pays a ses stocks de produits, ses équipements, ses procédures d'agrément (tests d'efficacité et de toxicité). Certains pays n'ont pas de procédure propre, mais reconnaissent les produits

agréés dans d'autres pays. Des accords entre Français et Anglais permettent d'utiliser des produits de l'un ou de l'autre pays si un accident survient en Manche. Des accords de ce type concernent aussi des zones géographiques (ex: la mer du Nord). Actuellement, une tentative d'harmonisation européenne est en cours avec l'Agence européenne de sécurité maritime.

# La chimie, les dispersants et la mer

On voit qu'il est incontournable de faire appel à la chimie pour aider la mer. La chimie n'est jamais à court d'idées et les scientifiques ont même voulu développer d'autres produits que les dispersants pour combattre les marées noires: absorbants, gélifiants, repousseurs, émulsifiants... pour ne pas tous les citer. Mais ils restent marginaux par rapport aux dispersants, lesquels ont fait leurs preuves depuis trente ans.

La dispersion reste aujourd'hui une technique privilégiée pour lutter contre les marées noires et en réduire l'impact environnemental. Elle ne les fait pas disparaître, mais, en douceur, elle aide la nature à s'en défaire. Progressivement, on fractionne les nappes de pétrole, et on laisse à la mer le soin de reprendre le dessus. L'expérience passée l'a montré : formuler de bons produits est une chose ; mais savoir les mettre en œuvre fait également appel à un bon sens, qui dépasse le domaine de la chimie.

La technique de la dispersion des pollutions pétrolières en mer est un travail d'équipe qui regroupe, au-delà des chimistes et physicochimistes qui formulent le produit, les biologistes et environnementalistes qui précisent les conditions d'emploi, les ingénieurs mécaniciens qui conçoivent les équipements et les opérationnels marins qui assurent la maintenance des matériels et la conduite des opérations.

### **Bibliographie**

[1]IMO/UNEPGuidelinesonOilSpill Dispersant Application including Environmental Considerations (1995), International maritime organization.

[2] Traitement aux dispersants des nappes de pétrole en mer. Traitement par voie aérienne et par bateau. Guide opérationnel. (2005), Cedre.

# Crédits photographiques

- Fig. 1 : NOAA, 16 mars 1978, Portsall, Finistère, France.
- Fig. 2: Jean Gaumy/ Magnum, 13 juillet 2005.
  Bulletin du Cedre N°13
  1er et 2° semestres 1999
  1er semestre 2000, page
  10. (Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des accidentelles des pollutions accidentelles des pollutions accidentelles
- Fig. 3: BSAM/Douanes Françaises, 19 novembre 2002. Photo réalisée à bord de l'avion POLMAR II des Douanes Françaises. Rapport d'activité 2002 du Cedre, page 7.

- Fig. 4: Cedre, Fanc'h Cabioch, Spitzberg.
- Fig. 5 : Cedre.
- Fig. 7: DR, 18 mars 1967, Iles Scilly.
- Fig. 8 : Cedre. Laboratoire du Cedre, Brest.
- Fig. 9: (a) Cedre/IFP, 1980, Cuers; (b) BSAM/Douanes Françaises, 25-27 mai 2004.
- Fig. 10 : Source : Marine Nationale, 2004.
- Fig. 11: Source SINTEF. Photo Sintef, 2007.
- Fig. 12: Cedre Fonds cartographique. Source: SHOM, 1998.