

Revue des connaissances scientifiques sur la composition et le mode d'action des agents chimiques de traitement utilisés lors de déversements pétroliers ainsi que le devenir des mélanges hydrocarbures/agents de traitement en milieu aquatique

Étude GENV31, réalisée dans le cadre de l'évaluation environnementale stratégique globale sur les hydrocarbures

Émilien Pelletier, professeur associé

Chaire de recherche du Canada en Écotoxicologie marine
Institut des sciences de la mer de Rimouski (UQAR)
Université du Québec à Rimouski

Juillet 2015

Avertissement

Le présent document a été réalisé pour le compte du gouvernement du Québec dans le cadre des évaluations environnementales stratégiques sur les hydrocarbures. L'auteur est responsable du choix et de la présentation des faits. Les opinions exprimées dans ce document sont celles de l'auteur et n'engagent aucunement le gouvernement du Québec.

Table des matières

Liste des figures	3
Liste des tableaux	3
Sommaire	4
1.0 Chimie et mode d'action des dispersants	6
1.1 Rappel historique	6
1.2 Chimie de la dispersion	7
1.2.1 La dispersion liquide/liquide.....	7
1.2.2 La dispersion pétrole/eau	8
1.2.3 L'émulsion eau/pétrole.....	10
1.3 Composition chimique et mécanismes d'action des dispersants.....	11
1.3.1 La composition chimique des dispersants commerciaux	11
1.3.2 Le mode d'action collectif des tensioactifs.....	17
1.3.3 Efficacité des dispersants et facteurs limitant leur action.....	20
1.4 Controverses sur l'utilisation des dispersants.....	29
2.0 Les autres agents chimiques de traitement	32
2.1 Les agents de lavage des galets et plages	32
2.2 Les agents inhibiteurs et briseurs d'émulsions	33
2.3 Les agents de récupération en surface.....	34
2.4 Les agents de gélation et de précipitation	35
2.5 Les agents de biodégradation	35
3.0 Utilisation des dispersants et autres agents de traitement	36
3.1 Arbre de décision quant à l'usage des dispersants	36
3.2 Arbre de décision quant aux autres agents chimiques	38
4.0 Identification des lacunes et des besoins d'acquisition de connaissances sur le devenir des agents de traitement.....	40
5.0 Recommandations sur les actions à prendre	42
6.0 Bibliographie générale.....	43

Liste des figures

Figure 1	Structure de divers tensioactifs à l'interface eau/pétrole (Brochu et al., 1986) 18
Figure 2	Deux graphiques tirés de Fingas et al (1991) montrant l'efficacité du Corexit 9527 sur un pétrole conventionnel en fonction de la température et sur un groupe de pétroles en fonction de leur viscosité respective. 25
Figure 3	Données graphiques tirées d'Environment Canada (2013) pour deux dilbits provenant de l'ouest canadien. Les données sont très similaires pour les deux produits..... 28
Figure 4	Arbre de décision simplifié pour évaluer l'opportunité d'utiliser des dispersants en réponse à un déversement pétrolier. Schéma traduit et adapté de NRC (2005), page 28, Figure 2-4. 39

Liste des tableaux

Tableau 1	Caractéristiques chimiques de quelques tensioactifs commerciaux utilisés dans le domaine des émulsifiants et dispersants (tiré de Brochu et al., 1986) 15
Tableau 2	Propriétés physiques de quelques pétroles lourds tirés de Hinkle et al., (2008) et de deux fiouls tirés d'Environment Canada(2013). IFO :Intermediate Fuel Oil; HFO : Heavy Fuel Oil 27
Tableau 3	Composés chimiques contenus dans les Corexit selon des données tirées de http://www.nalcoesllc.com/nes/1602.htm 32

Sommaire

Ce rapport a pour premier objectif de fournir une revue exhaustive des connaissances disponibles sur la composition et le mode d'action des agents chimiques de traitement utilisés lors de déversements pétroliers ainsi que sur le devenir des mélanges hydrocarbures/agents de traitement en milieu aquatique. Il a pour deuxième objectif de fournir un avis indépendant quant aux avantages, aux inconvénients et contraintes diverses qui sont associés à l'utilisation de dispersants et autres agents chimiques en cas de déversements de pétrole brut et autres produits pétroliers lourds.

Les dispersants chimiques ont fait l'objet de multiples études en laboratoire et travaux expérimentaux en mer depuis le début des années 1970. L'objectif était et reste la dispersion d'une nappe de pétrole en mer afin d'en réduire l'impact direct sur les animaux et la frange littorale et, aussi, d'augmenter la vitesse de biodégradation du pétrole dispersé par les communautés bactériennes naturelles. La composition chimique des dispersants a changé avec les générations successives et leur efficacité a généralement augmenté, en particulier pour les pétroles les plus lourds et à basse température. Tous les dispersants et la plupart des autres agents chimiques sont formés de deux à trois tensioactifs d'usage courant, d'un ou plusieurs solvants (de types alcools et hydrocarbures légers) et parfois d'additifs pouvant aider à la biodégradabilité. Les dispersants sont reconnus comme étant peu toxiques par eux-mêmes et sont généralement biodégradables en milieu marin. Les principaux facteurs favorisant ou limitant l'action des dispersants sont: 1) la composition chimique et la viscosité du pétrole à disperser; 2) le ratio dispersant : pétrole; 3) la quantité d'énergie fournie au mélange; 4) la salinité et la température de l'eau; 5) l'épaisseur de la couche et sa distribution sur l'eau; 6) le vieillissement de la nappe (évaporation, photo-oxydation, émulsion eau dans pétrole). Cependant, très peu de données sont disponibles quant à l'utilisation et à l'efficacité des dispersants en eau douce. De même, aucune information n'est disponible quant à la dispersabilité des bitumes dilués (dilbit) qui pourraient être transportés dans l'est du Canada dans un avenir proche.

Pour combattre efficacement une nappe de pétrole avec des dispersants, il faut réunir un certain nombre de conditions : 1) le dispersant doit atteindre sa cible avec la dose désirée; 2) le dispersant doit pénétrer la nappe de pétrole pour entrer en action rapidement ; 3) suffisamment d'énergie de brassage (mais pas trop) doit être disponible pour générer la dispersion; 4) le pétrole ne doit pas être déjà émulsionné avec l'eau de mer, ce qui rend le dispersant inefficace ; 5) l'énergie de dispersion (courants et vents) doit être suffisante pour éloigner les gouttelettes les unes des autres et empêcher la coalescence et le retour en surface; 6) le pétrole doit être relativement frais (quelques heures) pour assurer un maximum d'efficacité. En situation d'intervention sur un déversement, il est rare que toutes ces conditions soient remplies et il est même difficile de déterminer si les conditions favorables sont présentes.

La controverse à propos des dispersants a débuté dès les premières applications, surtout à cause de leur toxicité et de leur relative inefficacité. Il y a en fait deux causes à la controverse des

dispersants qu'il faut bien distinguer : 1) la toxicité des dispersants eux-mêmes et leur possible inefficacité; 2) la toxicité de la dispersion du pétrole. La majorité des rapports scientifiques concluent que les dispersants eux-mêmes sont peu toxiques pour la faune marine. Par contre, la toxicité aiguë et sous létale des dispersions de pétrole a été mise en évidence à de multiples reprises avec un grand nombre d'espèces marines. Des cas de toxicité à long terme du pétrole sont bien documentés chez des poissons et quelques mammifères marins, mais il est difficile d'attribuer ses effets toxiques à la dispersion elle-même plusieurs années après les faits. La question est bien de savoir si la dispersion chimique cause plus de dommages à l'écosystème marin que le fait de limiter les interventions à des actions mécaniques en mer et le long des côtes. Il s'ensuit un difficile débat sur les avantages et inconvénients de l'utilisation des dispersants, un débat ravivé à chaque fois qu'un accident important survient et qu'une décision doit être prise.

Un arbre de décision développé par les autorités américaines en la matière présente les étapes simples que les décideurs et leurs conseillers scientifiques doivent franchir avant d'autoriser l'utilisation des dispersants pour un déversement donné dans un lieu bien défini. Parmi les questions cruciales à poser, on note : 1) Est-ce qu'un traitement mécanique serait suffisant compte tenu de l'ampleur de l'accident? 2) Est-ce que les moyens pour réaliser une application de dispersants et la logistique sont disponibles à court terme? 3) Est-ce que les conditions sont favorables à une application des dispersants? 4) Est-ce que l'utilisation des dispersants réduira vraiment les impacts du déversement en cours? Cette dernière question est de loin la plus difficile et risque de soulever les plus vifs débats entre les pro- et les anti-dispersants. Pour faciliter cette dernière décision, il est d'usage d'établir des pré-autorisations pour certains sites que l'on sait à risques. Ainsi, toutes les discussions sur les risques environnementaux associés à l'emploi de dispersants pour certaines zones marines et les particularités de certains écosystèmes ou communautés animales qu'il faudrait, par exemple, protéger à tout prix d'une nappe de pétrole peuvent être faites en prévision d'un accident pétrolier.

À la lumière des multiples documents consultés sur la chimie des dispersants et autres agents chimiques ainsi que sur leurs conditions d'application sur divers pétroles, il est recommandé au MDDELCC de poursuivre son programme de documentation et de recherche active sur le comportement et les effets des pétroles bruts et des bitumes dilués sur les écosystèmes lacustres et marins, ainsi que sur les outils disponibles ou à développer pour combattre des déversements en conditions nordiques. Parmi ces éléments, il est du grand intérêt pour le gouvernement du Québec de prendre position quant à l'utilisation ou non des dispersants dans les eaux de l'estuaire et du golfe Saint-Laurent. Dans le cas d'une position favorable aux dispersants, il est proposé de mettre en place un mécanisme de pré-approbation de certaines zones marines où les dispersants pourront être autorisés en suivant l'arbre de décision proposé dans ce rapport. Enfin, il est proposé de porter une attention toute particulière aux bitumes dilués qui présentent des risques particuliers, mal connus des scientifiques. Un programme spécifique sur leur dispersabilité et les méthodes de nettoyage de ces bitumes devrait être rapidement mis en place.

1.0 Chimie et mode d'action des dispersants

1.1 Rappel historique

L'histoire des dispersants commence avec l'accident du *Torrey Canyon* survenu le 18 mars 1967 sur les récifs «Seven Stones» à la pointe NW des Cornouailles (Royaume-Uni). La totalité de la cargaison de 119 000 tonnes de brut koweïtien a été déversée sur une période de 10 jours, touchant à la fois les côtes anglaises et françaises de la Manche. Ce naufrage a été le premier à être fortement médiatisé et les conséquences du déversement de plus 100 000 tonnes de pétrole dans les eaux côtières anglaises ont fait l'objet des premières études environnementales de grande envergure. Un reporter du Guardian dépêché sur les lieux à l'époque, Dennis Barker, a déclaré récemment :

"It was the first of those ecological disasters. Nobody knew what to expect. All that sunk in was that a boat was stuck on the rocks. The implications were slow to filter through".
(cité par Parkham, 2010).

Un mélange industriel de solvants organiques (composés aromatiques de type benzène-toluène-xylène (BTX)) et de détergents (mélange connu sous le nom de BP1002) a été appliqué sur les nappes dérivantes et sur les côtes rocheuses des Cornouailles. Les résultats ont rapidement été reconnus comme désastreux, non seulement sur le plan de la toxicité pour les organismes marins, mais aussi à cause de l'inefficacité de l'application et du coût élevé du produit (Holme, 1969).

Dans les mois suivant l'accident du *Torrey Canyon*, plusieurs projets se mettent en marche, principalement au Royaume-Uni, en France, au Canada et aux États-Unis, d'une part, pour analyser et comprendre les effets du pétrole brut et aussi des dispersants et du pétrole dispersé sur de multiples espèces marines, d'autre part, pour développer une seconde génération de dispersants qui soit plus efficace et moins toxique que la première. L'initiative revient à Gerard P. Canevari, ingénieur chimique chez Esso Research and Engineering (New Jersey, USA), qui peut être considéré comme le concepteur de la famille des Corexit. Dans un chapitre du livre «*Oil on the sea*» publié en 1969, il apparaît comme le premier à décrire le mécanisme de dispersion du pétrole avec un mélange de tensioactifs et à proposer une méthode d'application en mer avec un bateau. L'efficacité du Corexit 7664 y est aussi décrite ainsi que ses effets peu toxiques déterminés par the Ontario Resources Commission (Canevari, 1969). Le Corexit 7664, aujourd'hui abandonné, était un mélange aqueux à 2% de tensioactifs non-ioniques, relativement peu efficace avec les pétroles lourds, et qui fut rapidement rejoint sur le marché par le Corexit 9527 en 1972. Ce nouveau produit est un concentré de composés chimiques actifs et de solvants qui doit être mélangé à de l'eau de mer avant une application massive sur une nappe de pétrole en mer. Ce n'est que 20 ans plus tard en 1992, qu'Exxon introduira le Corexit 9500 (aujourd'hui commercialisé par Nalco), un dispersant considéré comme plus efficace contre les pétroles lourds et vieillis.

1.2 Chimie de la dispersion

La formulation chimique précise des dispersants commerciaux est gardée confidentielle par les fabricants, mais l'identité des différents ingrédients qui entrent dans cette formulation a été largement diffusée dans les travaux scientifiques entourant l'efficacité et la toxicité des dispersants. Dans cette section, nous abordons les éléments de base et le mécanisme de la dispersion du pétrole dans l'eau ainsi que la nature des composés chimiques qui constituent un dispersant.

1.2.1 La dispersion liquide/liquide

Quand deux liquides immiscibles sont mis en contact l'un avec l'autre, il y a formation d'une interface dont la structure et la stabilité sont expliquées par des forces de dispersion et des forces d'attraction qui s'exercent entre les molécules de part et d'autre de l'interface. À l'intérieur d'un liquide, chaque molécule est soumise aux interactions de ses voisines. À la surface du même liquide, chaque molécule est en interaction avec un nombre inférieur de molécules voisines. En première approximation, on peut dire qu'une molécule à la surface est liée avec seulement 75% de son énergie de liaison par rapport à une molécule qui se trouve à l'intérieur. L'énergie «dite libre» d'une molécule à la surface d'un liquide est donc plus grande que l'énergie de celles qui se trouvent à l'intérieur. Chaque molécule se trouvant en surface tente de quitter la surface pour réduire son énergie. Il s'ensuit deux phénomènes très importants pour comprendre le comportement de la surface d'un liquide avec l'air et aussi avec un autre liquide :

- les molécules vont toujours tendre à réduire au minimum la surface de contact du liquide avec l'air ou un autre liquide pour réduire leur énergie;
- pour augmenter cette surface, c'est-à-dire amener des molécules de l'intérieur du liquide vers la surface, il faut fournir une certaine somme d'énergie.

Donc, pour accroître la surface d'un liquide (à température constante), il faut amener un plus grand nombre de molécules à la surface et celles-ci vont résister à un tel changement. Il faut appliquer une certaine force pour y parvenir et la force moléculaire qui s'oppose à celle-ci s'appelle la **tension de surface**. Par extension, on peut décrire la **tension interfaciale** comme la tension qui s'exerce à l'interface de deux liquides immiscibles et qui est reliée à la force qui s'oppose à l'accroissement de l'interface entre les deux liquides. À noter que la formation d'une sphère (gouttelettes d'un liquide dans l'air ou un autre liquide) est une façon de réduire la tension interfaciale. De façon quantitative, on peut exprimer l'énergie (ou le travail) nécessaire pour augmenter l'interface entre deux liquides comme suit :

$$W_k = \gamma_{o/w} A_{o/w} \quad \text{Éq. 1}$$

W_k est l'énergie nécessaire pour mélanger les deux liquides (exprimée en ergs), $\gamma_{o/w}$ est la tension interfaciale entre l'huile et l'eau (exprimée en ergs/cm²) et $A_{o/w}$ est la surface de l'interface (exprimée en cm²). On voit que l'énergie est directement proportionnelle à la surface en gardant la tension interfaciale constante. Si on réduit $\gamma_{o/w}$, on observe qu'il faudra moins d'énergie pour atteindre la même surface.

Comme il existe d'importantes forces d'attraction entre les molécules d'eau (liaison hydrogène) et de faibles forces de dispersion, on comprend que l'eau possède une tension de surface bien plus élevée que celles d'autres liquides comme les hydrocarbures. On peut facilement illustrer ce phénomène quand on mélange de l'eau avec un alcane insoluble dans l'eau, comme l'octane. L'octane étant moins dense, il se retrouve en surface et forme une interface très nette avec la couche d'eau au fond. Mais, si on fournit un peu d'énergie au système par une simple agitation mécanique, l'interface devient instable et on voit apparaître des gouttelettes d'octane qui se détachent et commencent à se disperser dans la couche d'eau. Par contre, on ne voit pas de gouttelettes d'eau dans la couche d'octane. Si on augmente encore plus l'énergie d'agitation, on parviendra à disperser une grande partie de l'octane dans l'eau et à peine quelques gouttelettes d'eau apparaîtront dans la couche d'octane. On constate que la tension de surface de l'octane (21,8 dynes/cm) est faible et qu'il suffit d'un peu d'énergie mécanique pour la vaincre alors que celle de l'eau (72,8 dynes/cm) est beaucoup plus élevée et qu'il faut beaucoup plus d'énergie pour parvenir à augmenter la surface du liquide. Nous obtenons une émulsion d'octane dans l'eau.

Si on stoppe brusquement l'apport d'énergie, on observe une rapide coalescence des gouttelettes d'octane qui retournent vers la couche de surface et forment de nouveau une interface avec l'eau. Le système est instable et dès que l'énergie nécessaire pour augmenter l'interface disparaît le système tend à retrouver son état initial. Cependant, une observation plus attentive de l'interface peut permettre de décrire le début d'un autre phénomène. En fait, l'interface eau/octane n'est plus aussi nette qu'au point de départ. Si l'énergie a été suffisante pour disperser un grand nombre de gouttelettes d'eau dans la couche d'octane, on observe que leur coalescence est beaucoup plus lente que celle de l'octane et qu'elles ont tendance à se rapprocher les unes des autres tout en gardant leur intégrité. Ce faisant, les microsphères d'eau emprisonnent dans les interstices de petites quantités d'octane et stabilisent leur structure. C'est le début d'une émulsion d'eau dans l'octane.

L'exemple simplifié ci-haut s'applique tout à fait au pétrole brut et à l'eau naturelle. Les deux phases liquides sont beaucoup plus complexes quant à leur composition chimique respective, mais les grandes règles s'appliquent. En fait, la formation d'émulsions de pétrole dans l'eau et d'eau dans le pétrole requiert moins d'énergie qu'il en faudrait pour un mélange d'eau pure avec de l'octane.

1.2.2 La dispersion pétrole/eau

Comme mentionné ci-haut, il faut relativement peu d'énergie pour provoquer la formation de gouttelettes d'hydrocarbures ayant une faible tension de surface dans une couche d'eau dont les molécules sont fortement associées les unes aux autres. Dans un milieu naturel, ce sont principalement la température de l'eau, la gravité et le vent qui fournissent l'énergie. Tous ces facteurs provoquent des mouvements turbulents dans la colonne d'eau et à la surface et l'instabilité de l'interface peut rapidement générer la formation de gouttelettes d'hydrocarbures dans l'eau dans les premiers cm sous la surface. Le système est dynamique et instable. Les gouttelettes d'hydrocarbures décrivent un mouvement d'aller-retour plus ou moins grand selon l'énergie totale fournie.

Deux propriétés du pétrole jouent un rôle essentiel dans ce processus d'émulsification :

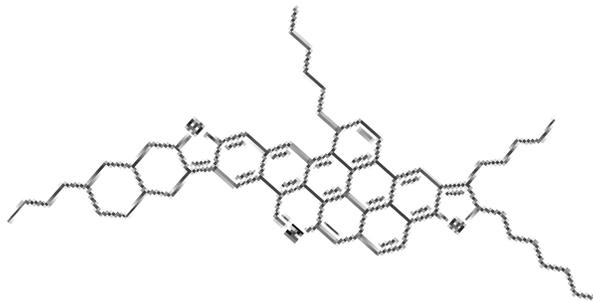
- a) La gravité spécifique (ou densité relative) : définie comme le poids d'un liquide par rapport à l'eau à 4 °C. Si cette valeur est inférieure à 1, le pétrole aura tendance à flotter. Au contraire, un pétrole avec une densité proche de 1 ou même supérieur aura tendance à couler. Dans le domaine pétrolier, on utilise souvent la densité API (American Petroleum Institute) ou degré API qui est donnée par la formule empirique suivante :

$$\text{Densité API} = (141,5/(\text{densité à } 60 \text{ } ^\circ\text{F})) - 131,5 \quad \text{Éq. 2}$$

Le degré API est sans unité et varie entre 10 (pétrole très lourd) et 58 (pétrole très léger).

- b) La viscosité (Pa·s ou cP) : définie comme la résistance à l'écoulement d'un fluide. La viscosité est fonction de la température et influence directement la vitesse d'étalement d'une nappe de pétrole ainsi que son émulsification. À noter que la viscosité du pétrole et de son émulsion changera en fonction du degré d'émulsification.

Pour un pétrole léger de densité API élevée et de faible viscosité, les gouttelettes se forment rapidement, mais ont aussi tendance à retourner plus rapidement vers la surface. Un pétrole lourd et visqueux nécessitera plus d'énergie pour former une émulsion, mais celle-ci sera plus facilement stabilisée non seulement à cause de la viscosité et de la densité, mais aussi à cause des asphaltènes et résines qui se trouvent dans les bruts lourds et qui jouent un rôle de tensioactifs à l'interface pétrole/eau (Committee on Effectiveness of Oil Spill Dispersants, 1989). Ainsi, il est fréquent d'observer une fine dispersion de pétrole dans l'eau dans le cas de déversements de bunker C (fioul lourd #5) sans l'utilisation de dispersants chimiques. Les microgouttelettes de bunker C sont lourdes et ont tendance à s'attacher aux matières minérales en suspension et à couler au fond.



Structure générale d'une molécule d'asphaltène présente dans les pétroles bruts et certains fiouls lourds. Les asphaltènes sont insolubles dans les hydrocarbures légers.

Quelques travaux ont été publiés sur la modélisation de la dispersion naturelle d'une nappe de pétrole en fonction du temps et du mouvement turbulent de l'eau de surface. Une dispersion «permanente» survient quand le mouvement turbulent entraîne de plus en plus profondément les microgouttelettes de pétrole dans la colonne d'eau et que leur vitesse de remontée diminue (Delvigne et Sweeney, 1988). Il n'existe pas de modèle théorique (basé uniquement sur la thermodynamique) pour expliquer le mouvement des gouttelettes de pétrole dans l'eau et les modèles de dispersion actuellement utilisés par la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) dans leurs modèles de comportement des nappes de pétrole proviennent essentiellement des travaux du groupe du professeur D. Mackay (Université de Toronto) réalisés au cours des années 1980-90 (Daling et al., 1990). Les prédictions de ces modèles (degré d'émulsification et contenu en eau) apparaissent cependant peu réalistes à cause de variations importantes liées à la nature du pétrole et aux observations empiriques obtenues en laboratoire (Perhar et Arhonditsis, 2014). La dissolution et l'évaporation changent constamment la nature du pétrole avec le temps.

1.2.3 L'émulsion eau/pétrole

L'évolution naturelle d'une dispersion de pétrole dans l'eau avec le temps combinée à l'énergie disponible conduisent à la formation d'une émulsion d'eau dans le pétrole. Ce phénomène s'explique facilement par l'emprisonnement de microgouttelettes d'eau dans les interstices entre les gouttelettes de pétrole. On assiste donc à une inversion de l'émulsion où le milieu de dispersion devient la phase pétrole et le fluide dispersé est l'eau. Cette nouvelle dispersion est beaucoup plus stable que la précédente parce que les agents tensioactifs naturels (asphaltènes et matière organique en suspension dans l'eau) sont hydrophobes et tendent à se retrouver plus dans la phase pétrole que dans la phase aqueuse. Ainsi, ces substances se regroupent à l'interface pétrole/eau à la recherche de l'énergie minimale. La fusion de plusieurs gouttelettes de pétrole pour emprisonner une gouttelette d'eau est un gain d'énergie important, puisque l'interface sera réduite considérablement. La poursuite de ce processus conduit à la formation d'une mousse brune-noirâtre dont la viscosité augmente rapidement avec l'énergie de brassage. Au final, le pétrole liquide n'est plus visible et la mousse devient très stable. Ces émulsions sont toujours observées sur le site d'un déversement pétrolier et elles évoluent avec le temps en capturant des particules minérales en suspension, particulièrement dans les zones de surf, pour atteindre une densité proche ou même supérieure à celle de l'eau. Ainsi, ces émulsions cessent d'être visibles à la surface de l'eau (repérage impossible par hélicoptère) et sont déplacées, non plus par les vents en surface, mais par les courants côtiers et littoraux qui sont particulièrement puissants dans les zones de fortes marées.

En résumé, le comportement de l'interface eau/pétrole est essentiellement fonction de l'énergie disponible dans le système. En l'absence d'énergie mécanique ou thermique, l'interface restera stable pour des jours, voire des semaines, seule la dissolution lente de certains hydrocarbures dans l'eau est observée. En présence d'énergie de brassage, une dispersion de gouttelettes de pétrole dans l'eau est d'abord produite. Dans les heures suivantes, l'émulsion d'eau dans le pétrole commence à se développer en fonction de l'énergie fournie et aussi en fonction des

propriétés du pétrole (densité et viscosité). À noter que les mousses de pétrole sont plus facilement formées en eau salée qu'en eau douce à cause de la force ionique très élevée du milieu qui peut augmenter la polarité des tensioactifs naturels.



Illustration d'un cas type de formation d'une émulsion eau/pétrole lors de l'accident de l'Erika en 1999.

1.3 Composition chimique et mécanismes d'action des dispersants

1.3.1 La composition chimique des dispersants commerciaux

La formulation chimique précise des dispersants commerciaux est rarement divulguée par les fabricants, mais la nature des composés qui entrent dans ces formulations est généralement bien connue. Seule la proportion relative de ces composés demeure inconnue. Tous les dispersants contiennent au moins un composé tensioactif (en anglais : surface-active agent, détergent ou surfactant) et un solvant pour réduire la viscosité du mélange et faciliter la dispersion. La science des dispersants repose sur la connaissance du comportement des composés tensioactifs en milieu naturel et avec divers types de pétrole. L'idée centrale est de formuler un dispersant qui sera très efficace pour générer la dispersion de pétrole dans l'eau avec le minimum d'énergie disponible et qui pourra maintenir cette dispersion aussi longtemps que possible. C'est un problème de génie chimique qui est abordé à la fois sur le plan théorique (structure et comportement des molécules impliquées) et sur le plan pratique (essais-erreurs en laboratoire et en terrain).

Les tensioactifs disponibles sur le marché se divisent en trois groupes chimiques;

- Les composés anioniques : des sels organiques portant une charge négative dont le plus connu est le dioctyl sulfosuccinate de sodium (nommé commercialement Aerosol OT ou simplement AOT).
- Les composés cationiques : des sels organiques portant une charge positive. Ce sont par exemple des sels quaternaires d'ammonium.
- Les composés neutres : des molécules organiques ne portant aucune charge, mais pouvant être plus ou moins polaires selon leur structure respective. Ce groupe comprend de nombreux composés commerciaux (glycols, esters, acides et alcools gras,...) couramment utilisés dans les savons à lessive et les produits de soins personnels.

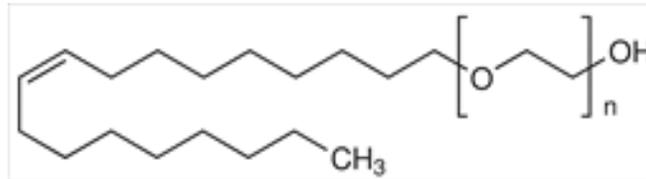
Le mode d'action d'un tensioactif est le même, quel que soit son groupe chimique. Tout tensioactif possède une partie hydrophile et une partie hydrophobe pour permettre à la molécule de se positionner juste à l'interface entre l'eau et le liquide organique immiscible. Son rôle est de réduire la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase organique et ainsi réduire l'énergie nécessaire pour augmenter l'interface et provoquer la formation des gouttelettes de pétrole dans l'eau ou l'inverse. L'efficacité d'un composé tensioactif par rapport à un autre repose d'abord sur la capacité des molécules à «structurer l'interface» de façon à réduire l'énergie nécessaire pour amener des nouvelles molécules d'eau à l'interface. La deuxième qualité est de maintenir aussi longtemps que possible cette structure et donc de maintenir la dispersion et empêcher la coalescence, i.e. l'agglomération des gouttelettes dispersées. À l'échelle moléculaire, l'interface n'est pas stable, même si la dispersion le semble. De par son caractère amphiphilique (aimer à la fois l'eau et le pétrole), la molécule tensioactive va lentement glisser vers l'une ou l'autre des deux phases et perdre son effet structurant de l'interface. Ce processus est très important pour la formulation des dispersants.

Les dispersants de 2^{ème} et 3^{ème} générations, développés après la catastrophe du *Torrey Canyon*, sont tous des mélanges de plusieurs tensioactifs et d'un solvant (ou mélange de solvants) qui peut être peu soluble dans l'eau (hydrocarbon based) ou relativement soluble dans l'eau (water based). Certains dispersants contiennent aussi des «additifs» qui servent généralement à augmenter la biodégradation des dispersions. Pour comprendre la formulation des dispersants, il faut d'abord examiner les structures et les propriétés des tensioactifs généralement utilisés dans ces mélanges.

Le tableau 1 présente la composition chimique et les propriétés de base de quelques tensioactifs typiques et largement disponibles sur le marché des produits chimiques. Ce sont tous des produits de synthèse (souvent des modifications de produits naturels comme des acides gras) qui sont fabriqués en grande quantité et avec des qualités variables selon les applications. La caractéristique de base d'un tensioactif est fournie par sa valeur HLB (hydrophobic-lipophobic balance). La HLB est une valeur empirique qui permet de situer un tensioactif sur une échelle de 0 à 20 et de chiffrer son équilibre hydrophile/hydrophobe. Ainsi, une HLB de 4,9 pour le Brij 92 (tableau 1) décrit un composé nettement hydrophobe qui favorise une émulsion d'eau dans le pétrole, alors qu'une HLB de 16,7 pour le Tween 20 montre un composé hydrophile favorisant la dispersion du pétrole dans l'eau. Par contre, les tensioactifs très hydrophiles (HLB élevé)

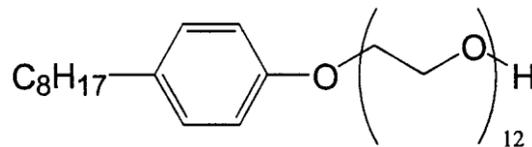
présentent peu d'intérêt quand employés seuls pour la dispersion du pétrole parce qu'ils glissent rapidement dans la phase aqueuse et perdent toute efficacité.

Parmi les familles décrites au tableau 1 on retrouve les éthers oléiques polyoxyéthylés (polyethylene glycol monooleyl ether) qui sont composés d'une longue chaîne de 18 atomes de carbone à laquelle se greffe un certain nombre de groupes d'oxyéthyles à la suite l'un de l'autre. Plus le nombre de groupes d'oxyéthyles augmente plus la molécule devient hydrophile et sa HLB augmente.



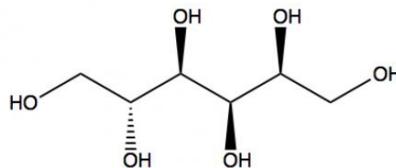
Structure d'un éther oléique polyoxyéthylé

Le deuxième groupe est celui des nonylphénols polyoxyéthylés, assez similaire au groupe précédent, avec une longue chaîne carbonée (9 atomes) attachée à un groupement phényle, lui-même relié à des groupes d'oxyéthylènes à la suite l'un de l'autre. De nouveau, il s'agit d'une molécule linéaire dont la HLB est fonction du nombre de groupes d'oxyéthyles. À noter que cette famille contient un groupement d'hydrocarbure aromatique, considéré comme plus toxique que les chaînes alkyles.



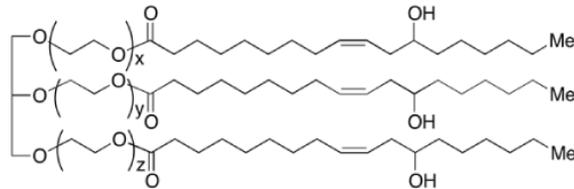
Structure d'un nonylphénol polyoxyéthylé.

La famille des sorbitols est très diversifiée et compte trois sous-familles. Au départ, le sorbitol est un sucre naturel provenant de certains fruits qui compte 6 atomes de carbone et 6 groupements hydroxyles (-OH), ce qui lui fournit une riche chimie de substitution des groupements -OH par des éthers ou des esters.



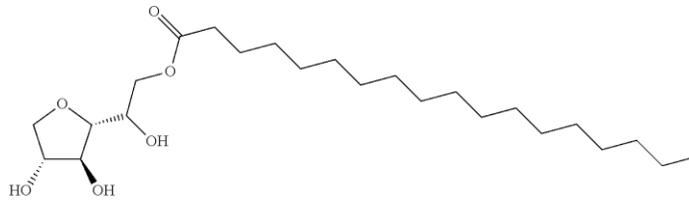
Structure du sorbitol. Les triangles pleins montrent les groupements -OH qui sortent du plan XY et le triangle en pointillé montre le groupement qui s'enfonce sous le plan.

L'estérification des groupements -OH conduit à des structures complexes et variées dont la HLB varie en fonction de la longueur des chaînes alkyles et du nombre de groupes oxyéthyles (Al-Sabagh et al., 2007).



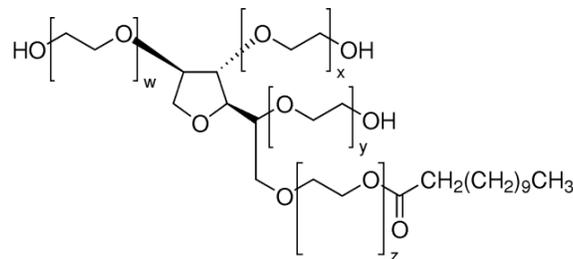
Structure d'un ester de sorbitol polyoxyéthylé.

On peut aussi cycliser le sorbitol par une réaction de déshydratation pour donner un sorbitane qui peut aussi porter des groupements polyoxyéthyles et des chaînes carbonées. L'intérêt des sorbitanes (tableau 1 : Span et Tween) est que les molécules tensioactives sont tridimensionnelles et couvrent donc plus d'espace quand elles se déploient à l'interface eau/pétrole. Ce type de structure donne une HLB relativement faible, donc surtout soluble dans la phase organique.



Structure d'un ester de sorbitane lié à acide gras

La substitution de plusieurs groupes -OH du sorbitane peut conduire à une chimie beaucoup plus complexe et à une grande diversité de tensioactifs très répandus dans l'industrie (commerciallement connus comme les Tween).

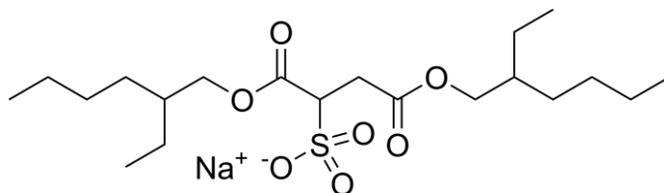


Structure d'un sorbitane polysubstitué par des groupes polyoxyéthyles et une chaîne alkyle.

<i>Tensioactifs</i>	<i>Noms commerciaux¹</i>	<i>Nombre de groupes oxyéthylènes</i>	<i>Nombre de carbones (type de chaîne)</i>	<i>HLB²</i>
Éthers oléiques polyoxyéthylés	Brij 92	3	18 (insaturé)	4,9
	Brij 96	10	18 (insaturé)	12,4
	Brij 98	20	18 (insaturé)	15,3
Nonylphénols polyoxyéthylés	Antarox	10	9	13,6
	Triton N-42	4	9	9,1
Esters de sorbitane avec acides gras	Arlacel 20	0	12	8,6
	Arlacel 40	0	16	6,7
	Span 20	0	12	8,6
	Span 80	0	18 (insaturé)	4,3
Esters de sorbitane polyoxyéthylés et alkylés	Tween 20	20	12	16,7
	Tween 21	4	12	13,3
	Tween 60	20	18	14,9
	Tween 61	4	18	9,6
	Tween 80	20	18 (insaturé)	15,0
	Tween 81	4	18 (insaturé)	10,0
	Tween 85 (trioléate)	20	54 (insaturé)	11,0
Esters de sorbitol polyoxyéthylés	Atlas G-1086	40	108 (insaturé)	10,2
	Arlatone T	40	108 (insaturé)	9,0
Sulfosuccinates alkylés	Aerosol OT	0	16 (branché)	10
	Aerosol TR-70	0	39 (branché0)	<6
Arylakyl sulfonate	Atlas G-3300	0	12	11

Tableau 1 Caractéristiques chimiques de quelques tensioactifs commerciaux utilisés dans le domaine des émulsifiants et dispersants (tiré de Brochu et al., 1986)

La famille des sulfosuccinates est très différente des précédentes, puisqu'il s'agit de tensioactifs anioniques (une charge négative sur la fonction sulfone) avec deux chaînes de 8 atomes de carbone et plus qui sont rattachées à la structure succinate par un groupement ester. Le plus connu de cette famille est le dioctyl sulfosuccinate de sodium, vendu sous le nom d'Aerosol OT ou AOT : ce tensioactif a été et reste largement utilisé dans les dispersants destinés au milieu marin, car l'AOT stabilise et améliore la performance des tensioactifs neutres (Brochu et al., 1986). Ce composé est aussi appelé bis-(2-éthyl-oxy) sulfosuccinate (DOSS) dans la littérature scientifique récente (Place et al., 2014) mais il existe une certaine confusion avec les sulfonates (Parker et al., 2014). La controverse à propos du DOSS est abordée plus tard dans ce rapport.



Structure du bis-(2-éthyl-oxy) sulfosuccinate de sodium.

L'autre famille proche de la précédente est celle des phényles sulfonates qui sont constitués d'un groupement sulfonique auquel est attaché un groupe phényle suivi d'une chaîne linéaire de carbones de longueur variable. Ce type de produit est très utilisé dans les détergents à lessive. Il existe de multiples variantes à partir de la même structure de base.



Structure du dodécylphényl sulfonate de sodium

La question des solvants utilisés dans les dispersants commerciaux est complexe quant à son aspect chimique et aussi toxicologique. Tous ces tensioactifs se présentent sous forme de liquides visqueux ou même de solides qui, de par leur structure et leur usage, sont peu solubles dans l'eau et dans les hydrocarbures. Par contre, les alcools, les cétones et les hydrocarbures de petite et moyenne tailles peuvent solubiliser un ou plusieurs de ces composés en même temps. Le solvant (ou souvent le mélange de solvants) est le «transporteur» qui doit amener les tensioactifs à se mélanger rapidement au pétrole ou à l'eau pour pouvoir entrer en action. Comme mentionné précédemment, il y a des dispersants qui sont «hydrocarbon based», c'est-à-dire que le solvant (on peut aussi parler de diluant) est composé d'hydrocarbures légers non-aromatiques qui ont pour rôle d'amener les tensioactifs vers le pétrole. C'est le cas des briseurs d'émulsion d'eau dans le pétrole qui viennent modifier la structure de l'interface de façon à permettre aux gouttelettes

d'eau de se réunir et ainsi déstabiliser la mousse de pétrole formée naturellement. Il y a aussi les dispersants qui sont «water based» dans lesquels le solvant est un alcool ou une cétone soluble dans l'eau ce qui va permettre de diluer le concentré de tensioactifs dans l'eau avant de l'appliquer. Ce type de dispersant doit être appliqué sur, ou à proximité immédiate, d'une nappe de pétrole pour qu'il atteigne rapidement l'interface eau-pétrole, sinon, il est dilué dans un trop grand volume d'eau et est perdu.

1.3.2 Le mode d'action collectif des tensioactifs

Avant d'aborder la description de certains dispersants commerciaux, il est important d'examiner le comportement chimique de mélanges de plusieurs tensioactifs à l'interface eau-pétrole. Nos travaux dans ce domaine ont été publiés il y a presque 30 ans (Brochu et al., 1986) et peu de travaux du même type ont été rapportés dans la littérature ouverte (Brandvik et Daling, 1998; Al-Sabagh et Atta, 1999; White et al., 2002) en bonne partie parce que de tels travaux sont faits par les entreprises privées qui ne publient pas leurs résultats. Par contre, une publication très récente (Riehm et McCormick, 2014) reprend l'idée des mélanges ternaires et de la représentation triangulaire pour identifier les mélanges les plus efficaces.

La figure 1 illustre de façon simplifiée et en deux dimensions comment les divers tensioactifs peuvent se déployer à l'interface eau/pétrole et aussi structurer plus ou moins efficacement l'interface. En haut et à gauche, on voit comment trois sorbitanes (Span 80, Tween 81 et Tween 80) peuvent s'encastrent les uns aux autres et bien se déployer dans la phase aqueuse comme dans la phase pétrole. Un tel mélange réussit à réduire la tension interfaciale et à augmenter la viscosité de surface parce que les longues chaînes accroissent la rigidité de l'interface à l'échelle moléculaire en formant un gel micrométrique à la surface de chaque gouttelette de pétrole dans l'eau. Cependant, cette dispersion à trois sorbitanes n'est pas très stable à moyen terme (quelques heures) parce que le Tween 80 a une HLB élevée et est lentement entraîné dans la phase aqueuse ce qui réduit l'efficacité de la structure. La structure et le positionnement du sulfosuccinate AOT sont montrés en haut et à droite de la figure 1. L'AOT est presque entièrement dans la phase organique, sauf le groupement SO_3^- qui reste toujours dans la phase aqueuse où il y a abondance d'anions comme Na^+ et K^+ , surtout en eau de mer.

On voit dans les 2^{ème} et 3^{ème} rangées de structures de la figure 1 que l'AOT peut s'associer avec plusieurs tensioactifs neutres et fournir de très bons résultats de dispersion (Brochu et al., 1986). La combinaison gagnante est celle du centre de la 3^{ème} rangée avec deux sorbitanes (Span 80 et Tween 80) et l'AOT qui fournit une efficacité de dispersion équivalente au Corexit 9527. Il semble que l'avantage d'ajouter de l'AOT aux tensioactifs neutres réside d'une part dans la forte interaction des chaînes branchées de l'AOT avec les chaînes linéaires des sorbitanes dans la phase pétrole. D'autre part, la combinaison de courtes chaînes (Span 80) et de longues chaînes (Tween 80) hydrophiles avec un groupe ionique (AOT) semble produire une géométrie particulièrement efficace à la formation d'une surface plus rigide du côté aqueux de l'interface. La structuration de l'interface est donc très favorable à la fois dans la phase hydrophobe et la phase hydrophile et explique l'efficacité et la stabilité d'une telle combinaison (Brochu et al., 1986).

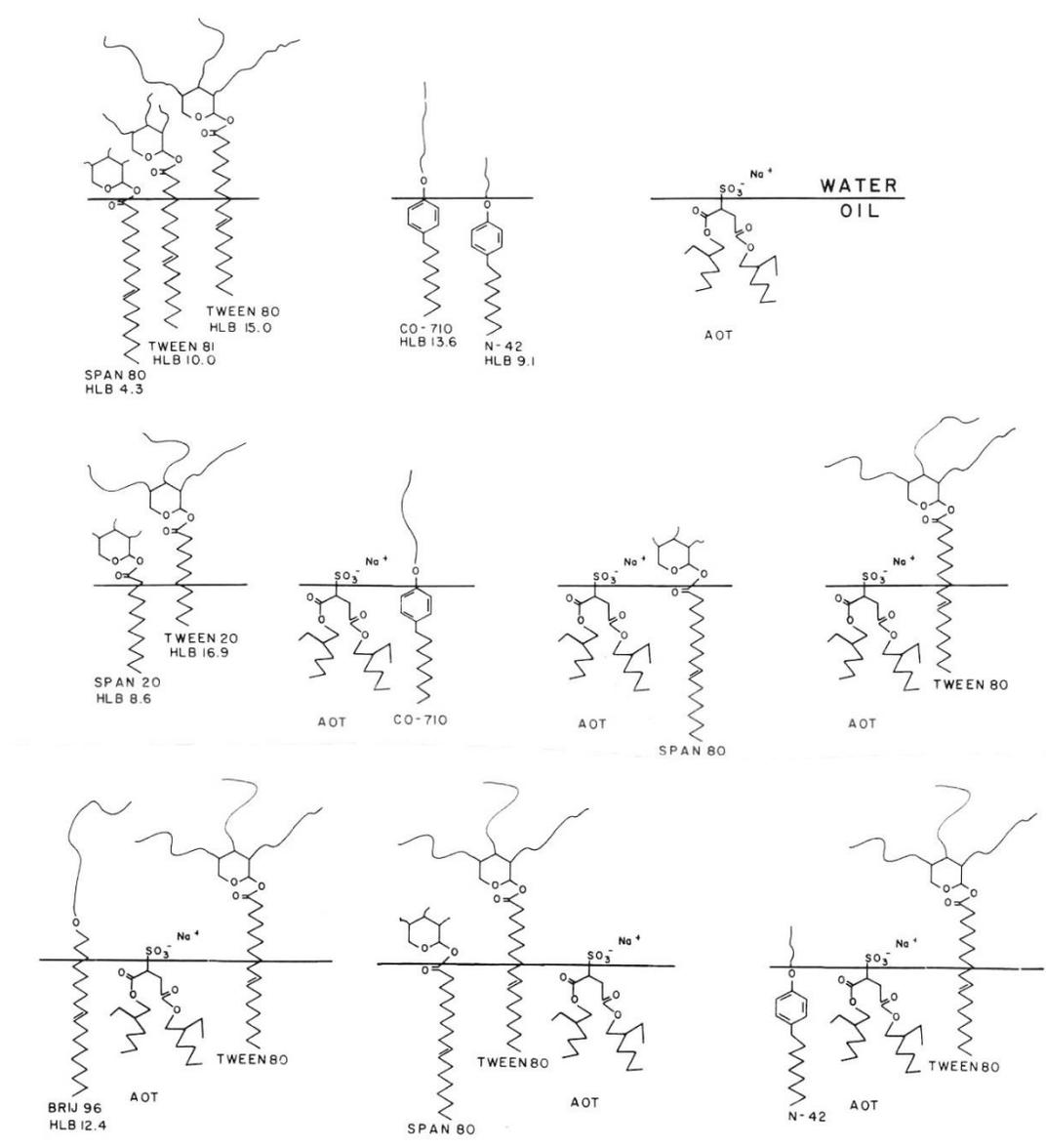


Figure 1 Structure de divers tensioactifs à l'interface eau/pétrole (Brochu et al., 1986)

Dans l'article récent de Riehm et McCormick (2014), les auteurs ont repris le schéma du mélange Span 80 + Tween 80 + AOT pour mieux montrer les interactions complexes entre les trois composés et la structuration de l'interface.

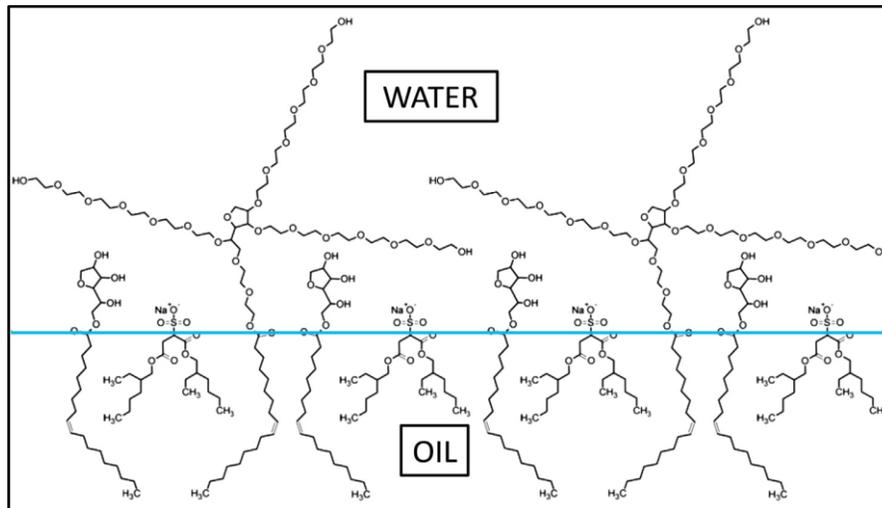


Schéma de l'arrangement du mélange Span 80 + Tween 80 + AOT à l'interface eau/pétrole (tiré de Riehm et McCormick, 2014).

Comme ce mélange est tout à fait classique des dispersants commerciaux, les auteurs ont étudié l'efficacité de dispersion en fonction des proportions relatives de chacun des trois composés dans le mélange. Un solvant commercial (Isopar M) contenant des hydrocarbures aliphatiques linéaires et branchés a été utilisé pour dissoudre et mélanger les tensioactifs. Le pétrole utilisé était un brut léger (densité 0,842 g/cm³ et viscosité 10 cSt) de la Louisiane du sud (similaire à celui déversé lors de l'accident de *Deepwater Horizon* en 2010). Les auteurs ont observé que trois phénomènes interfaciaux ont une influence déterminante sur l'efficacité du trio de tensioactifs :

- a) La valeur de la tension interfaciale obtenue dès le début de la dispersion;
- b) La vitesse et la direction (augmentation ou diminution) du changement de la tension interfaciale à mesure que le composé AOT est perdu dans la phase aqueuse;
- c) La vitesse de migration et d'adsorption du Span 80 à l'interface en fonction du ratio Span/AOT.

En somme, pour obtenir une dispersion stable à long terme, il faut obtenir une action rapide du dispersant sur la couche d'huile, ralentir le plus possible la migration de l'AOT vers la phase aqueuse et utiliser un ratio Span/AOT qui favorise la lente migration du Span vers l'interface. La meilleure combinaison trouvée par Riehm et McCormick (2014) était comprise entre les valeurs suivantes : 20-30% Span 80, 20-40% Tween 80 et 40-60% AOT. Cette formulation est plus riche en AOT que celle proposée par Brochu et al (1986) (40 :40 :20 Span 80 : Tween 80 : AOT), ce qui a

pu être causé par l'utilisation d'un solvant plus polaire, le cyclohexanone, qui favorise mieux la structuration de l'interface avec moins d'AOT. La question de l'AOT (ou DOSS) est centrale pour l'efficacité de ce type de dispersant et est sujette à controverse puisque que ce composé se retrouve dans l'eau un certain temps après son utilisation.

Comme indiqué précédemment, les dispersants commerciaux ont été développés au cours des années 1970, en particulier sous l'impulsion de G. P. Canevari, chez Esso. Plusieurs autres compagnies (Fina, BP, Total,...) ont suivi le mouvement et développé leurs propres produits avec des formulations plus ou moins similaires ou encore pour des usages plus spécifiques.

1.3.3 Efficacité des dispersants et facteurs limitant leur action

1.3.3.1 Les tests d'efficacité des dispersants

Les facteurs externes (outre la formulation interne discutée ci-haut) influençant l'efficacité d'un dispersant sont nombreux et il n'est pas toujours possible de déterminer lequel aurait plus d'effet qu'un autre ou encore quel serait l'effet global de la combinaison de plusieurs facteurs. Cependant, une question plus pragmatique se pose dès le départ : *comment arrive-t-on à déterminer l'efficacité d'un dispersant?* Et en sous-question : *comment arrive-t-on à comparer les résultats de laboratoire à ceux obtenus en mer ou en rivière?*

Quand il est nécessaire de tester l'efficacité d'un grand nombre de tensioactifs individuellement ainsi que leurs combinaisons, on peut recourir à un test qualitatif simple tel que proposé par Brochu et al. (1986) et repris par d'autres auteurs. Dans un pilulier de 25 mL, on ajoute 20 mL d'eau et 100 μ L de pétrole à disperser et on génère un vortex de 1 cm de profondeur par agitation magnétique lente. Le dispersant (5 μ L) est ajouté au centre du vortex et la vitesse d'agitation est augmentée à 200 rpm pendant exactement 60 sec, et ensuite stoppé. La quantité de pétrole dispersé est estimée visuellement après une minute de repos. Le même test peut devenir semi-quantitatif si un volume de 5 mL de dispersion est prélevé près du fond du pilulier et que le contenu en pétrole est mesuré par gravimétrie ou chromatographie gazeuse.

Un autre test relativement simple et très répandu dans les travaux sur les dispersants est la mesure de la tension interfaciale eau/pétrole en utilisant une méthode classique en physico-chimie appelée «tensiomètre à goutte tournante» qui permet de mesurer des tensions très faibles (< 1mN/m) souvent observées quand le dispersant est très efficace. La corrélation entre la tension interfaciale et l'efficacité du dispersant n'est pas linéaire, mais vient en appui à des tests quantitatifs réalisés à petite échelle.

Plusieurs tests quantitatifs qui tiennent compte de certains facteurs critiques comme les ratios pétrole/eau et dispersant/pétrole ainsi que l'énergie appliquée et la méthode d'analyse du pétrole ont été décrits et comparés par le Comité sur l'efficacité des dispersants pour le pétrole (Committee on Effectiveness of Oil Spill Dispersants, 1989). Deux de ces tests ont été standardisés et officiellement adoptés par des agences environnementales. Le test «Swirling Flask» a été adopté par l'agence américaine EPA (Environmental Protection Agency) pour déterminer

l'efficacité des dispersants pouvant être utilisés sur le territoire des États-Unis (Swirling Flask Dispersant Effectiveness Test, 1994). Le test «Warren Spring Laboratory» a été développé par Labofina (Martinelli, 1984) et adopté comme test standard du gouvernement britannique. Ces tests ont souvent été modifiés selon les besoins des utilisateurs, par exemple, pour changer les ratios eau-pétrole-dispersant ou encore ajouter des temps de vieillissement pour le pétrole ou un temps de contact prolongé entre le pétrole et le dispersant avant d'y ajouter l'énergie de brassage. Tous ces tests à petits volumes (entre 50 et 250 mL d'eau) donnent des résultats généralement comparables mais sont très loin de la réalité de la dispersion en mer. Ni l'effet de confinement du mélange, ni la quantité totale d'énergie appliquée au mélange ne sont pris en compte.

De nombreux essais en grands bassins avec des méthodes plus réalistes pour générer l'énergie de mélange ont aussi été réalisés dans les années 1980 (Committee on Effectiveness of Oil Spill Dispersants, 1989; voir tableaux 4.3 et 4.4). Ces travaux ont démontré entre autres que :

- l'effet de «herding» (contraction de la surface) est immédiat après l'addition de gouttes de dispersant sur une couche mince de pétrole ceci étant dû aux tensioactifs hydrophobes qui ont tendance à chasser les molécules de pétrole de la surface de l'eau avant de structurer l'interface;
- l'évaporation des premières heures ne semble pas avoir un effet marqué sur l'efficacité de la dispersion;
- la photooxydation accroît la dispersion naturelle du pétrole mais ne change pas significativement la dispersion chimique;
- le début d'émulsification (pré-mélange de l'eau et du pétrole) réduit la dispersion naturelle, mais modifie peu ou pas la dispersion chimique.

Plus récemment, des travaux ont porté sur les effets de la température et des conditions de vagues ainsi que sur la viscosité des pétroles lourds en utilisant des bassins de très grands volumes avec des générateurs de vagues (Li et al., 2010; Trudel et al., 2010; Belore et al., 2009). L'infrastructure la plus impressionnante est le Ohmsett (Oil and Hazardous Materials Simulated Environmental Test Tank, <http://ohmsett.com/facility.html>) qui possède un bassin à vagues de 203 m de long x 20 m de large x 3,4 m de profond pour un volume total de $9,9 \times 10^6$ litres d'eau de mer à une salinité entre 32 et 35 psu. De tels équipements permettent de tester les dispersants en conditions quasi-réelles et de mettre en évidence des facteurs physiques ou chimiques impossible à déterminer autrement. Selon les utilisateurs du Ohmsett (Trudel et al., 2010) la turbulence générée en surface pendant le test est similaire aux conditions océaniques avec un vent modéré inférieur à 25 nœuds et la turbulence en sous-surface est typique des vagues abruptes générées par un fetch court.

La comparaison quantitative des résultats des différentes familles de tests est difficile, voire impossible, compte tenu du grand nombre de variables plus ou moins bien contrôlées par les utilisateurs. Aussi, les chercheurs ont tendance à modifier ou adapter les méthodes dites standards pour des besoins propres à leurs travaux, ce qui rend difficile la comparaison des

données d'efficacité obtenues par deux laboratoires utilisant les mêmes méthodes. Cependant, il faut noter que de façon générale, les résultats d'efficacité sont du même ordre de grandeur quand on utilise le même pétrole et le même dispersant quel que soit le protocole utilisé.

1.3.3.2 Les facteurs influençant l'efficacité des dispersants

Les facteurs externes qui influencent les résultats d'une dispersion chimique du pétrole sont nombreux et pas toujours bien définis. Ceci conduit parfois à des résultats difficiles à réconcilier. Les principaux facteurs favorisant ou limitant l'action des dispersants peuvent se résumer ainsi :

- la composition chimique et la viscosité du pétrole à disperser;
- le ratio dispersant : pétrole;
- la quantité d'énergie fournie au mélange;
- la salinité et la température de l'eau;
- l'épaisseur de la couche et sa distribution sur l'eau;
- le vieillissement de la nappe (évaporation, photooxydation, émulsion eau dans pétrole).

La composition chimique d'un pétrole brut exerce un effet direct sur sa viscosité et la viscosité est un facteur déterminant de la dispersabilité d'un pétrole. Cependant, il n'est pas possible de prédire le taux de dispersion d'un pétrole en mer, par exemple, simplement à partir de sa composition chimique qui est le plus souvent mal connus des développeurs de dispersants, ni à partir de sa viscosité (Fingas et al., 1991, 2003). De nombreux travaux ont montré que les propriétés physiques (viscosité) et chimiques (composition) du pétrole ont des effets sur la dispersion (voir NRC, 2005) mais très peu ont approfondi la question afin de déterminer quel mécanisme moléculaire influence la dispersabilité d'un pétrole donné par rapport à un autre. Le travail le plus approfondi à ce jour sur le rôle des diverses fractions du pétrole sur la dispersion a été présenté par Mukherjee et al., 2011. Les auteurs ont d'abord séparé les hydrocarbures en quatre fractions (acronyme SARA pour saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) et ensuite déterminé la taille des gouttelettes résultant de la dispersion chimique de ces fractions. Enfin, une étude statistique approfondie a été menée pour déterminer les interactions entre les fractions et leurs effets sur la taille des gouttelettes. Les conclusions suivantes ont été obtenues :

- la concentration des aromatiques exerce un effet positif significatif sur l'efficacité de la dispersion;
- les fractions des saturés et des résines interagissent aussi pour augmenter la dispersion;
- la composition du pétrole agit sur la distribution multimodale des gouttelettes dispersées;
- une forte concentration des saturés augmente la proportion des petites ($< 7 \mu\text{m}$) et moyennes ($7 - 20 \mu\text{m}$) gouttelettes;
- les aromatiques et les asphaltènes interagissent pour réduire la proportion des petites gouttelettes et augmenter le nombre des plus grosses ($> 20 \mu\text{m}$);
- les saturés interagissent avec les asphaltènes pour réduire le volume moyen des gouttelettes dispersées ce qui indique que les asphaltènes sont moins efficaces pour empêcher la division des grosses gouttelettes en plus petites quand la concentration des saturés est élevée.

Cette grande complexité des interactions des saturés et des aromatiques avec les asphaltènes peut être expliquée par la complexité même des interactions des molécules d'asphaltènes entre elles. Notons qu'un pétrole brut léger du type *Arabian light* (densité : 0,895 g/cm³; viscosité : 18,2 cP) contient environ 53% de saturés, 32% d'aromatiques, 12% de résines et à peine 3% d'asphaltènes. Par contre, la concentration des asphaltènes peut atteindre 20% dans certains bitumes denses. Le poids moléculaire des asphaltènes peut varier de 400 à 500 pour les plus petites molécules, jusqu'à 2000 ou 3000 pour les plus grosses. Les asphaltènes ont une forte tendance à former des clusters (ou nanoparticules) à la fois dans le pétrole lui-même et dans les solvants comme l'hexane et le toluène. Ces agrégations sont dues à des interactions acide-base, des liens hydrogène, des coordinations complexes avec des métaux, des associations entre groupes hydrophobes et des liens π délocalisés. Des travaux approfondis ont été menés sur la structure et la réactivité des asphaltènes au cours des années 2000 en lien avec l'exploitation des sables bitumineux (Chianelli et al., 2007; Strausz et Lown, 2003). Ces travaux permettent de mieux visualiser les interactions des asphaltènes (schéma ci-après) entre elles mais aussi avec les molécules saturées comme les alcanes linéaires et les petites molécules aromatiques comme les naphthalènes et les phénanthrènes.

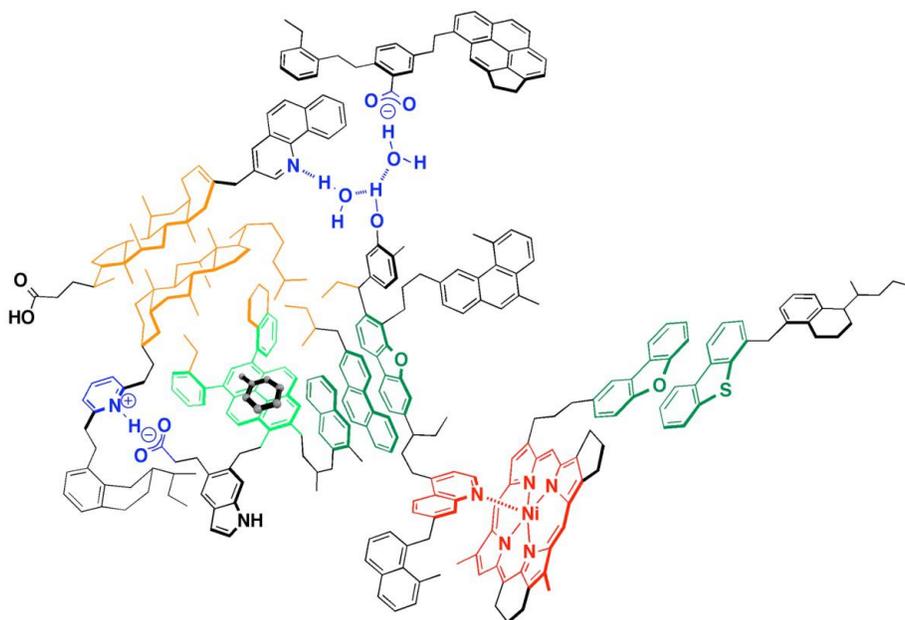


Schéma des interactions multiples des molécules d'asphaltènes entre elles.

(tiré de <https://www.ualberta.ca/~gray/Links%20&%20Docs/Asphaltenes%20web%20page.pdf>)

En bref, la viscosité et la dispersabilité d'un pétrole sont des résultantes des interactions des quatre grandes fractions de molécules qui composent ce pétrole avec un rôle structurant particulier aux asphaltènes.

Le deuxième facteur important, et souvent invoqué, du succès ou non d'une dispersion est le ratio dispersant : pétrole. Ce ratio a été et semble rester un sujet de désaccord entre les développeurs et les utilisateurs de dispersants. C'est un faux problème qui provient du développement plus ou moins anarchique des tests d'efficacité discutés précédemment. Il est évident qu'un test réalisé dans une fiole de 250 mL nécessitera beaucoup moins de dispersant pour obtenir une dispersion efficace qu'un essai en mer avec une application aérienne. Le ratio dispersant : pétrole est dépendant de l'efficacité du dispersant et de la composition chimique du pétrole. L'objectif est de réduire au minimum la quantité de dispersant à utiliser à cause des coûts d'approvisionnement (fabrication, transport et entreposage à long terme) et d'application (bateau, avion, hélicoptère). En laboratoire ce ratio peut varier de 1 : 10 jusqu'à 1 : 100 selon la nature des travaux réalisés. Au cours des recherches avec le grand bassin Ohmsett, les ratios ont varié entre 1 : 20 et environ 1 : 40. Dans le monde réel du combat contre une nappe de pétrole, le rapport dispersant : pétrole demeure un concept plus théorique que pratique! (voir section 1.3.3.4).

La quantité d'énergie fournie au système pour obtenir une dispersion apparaît simple à calculer à partir de l'équation 1 puisqu'on peut mesurer la tension interfaciale γ et la surface de l'interface avec la taille moyenne des gouttelettes. Cependant, la pratique pose des problèmes forts difficiles à résoudre. La formation des gouttelettes n'est pas un mécanisme simple de recourbement de la surface pour former une sphère. Comme mentionné précédemment, la distribution des tailles de gouttelettes est multimodale, ce qui signifie que des petites, moyennes et grosses gouttelettes existent simultanément pendant le processus de dispersion et que ce processus est hautement dynamique. La dispersion est une lutte constante contre la coalescence. Les plus grosses gouttelettes peuvent se diviser en petites et moyennes qui, à leur tour, peuvent s'unir pour redonner une grosse gouttelette et ainsi de suite. La taille moyenne finale doit être la plus petite possible (pour réduire la vitesse du retour en surface) et est fonction de l'efficacité du dispersant, de la nature du pétrole et de l'énergie fournie au système. Tous les tests à petite échelle fournissent un large excès d'énergie pour être certain que ce n'est pas un manque d'énergie qui serait responsable d'une faible efficacité d'un dispersant. Dans les grands bassins à vagues, l'énergie fournie pour générer la houle et même les vagues déferlantes peut être calculée mais il ne s'agit pas de l'énergie véritablement transmise au mélange dispersant : pétrole, puisqu'il y a des interactions complexes avec les parois et le fond. Notons qu'il existe tout de même quelques modèles mathématiques complexes qui établissent une relation entre l'énergie de brassage et le diamètre des gouttelettes (Mukherjee et al., 2012).

Il est intéressant d'examiner à la fois les effets de la salinité et de la température sur l'efficacité des dispersants, car il y a un lien inattendu entre ces deux facteurs externes. Nous avons déjà mentionné qu'il y a un effet majeur de la température sur la viscosité des pétroles et ainsi sur leur dispersabilité. Le coefficient de viscosité des liquides purs augmente avec une diminution de la température, cependant, la relation n'est pas linéaire, mais plutôt de forme logarithmique. Nous avons aussi mentionné que les asphaltènes y jouent un rôle prépondérant dans le cas des pétroles bruts. Dans une étude préliminaire de Fingas et al. (1991), une figure montrant une relation exponentielle entre la température et l'efficacité d'un dispersant avec un coefficient de corrélation de 0,7 a été produite ainsi qu'une autre en fonction de la viscosité de plusieurs

pétroles bruts avec un faible coefficient de 0,32 (figure 2). La même étude montre aussi que l'augmentation de la salinité provoque l'augmentation de l'efficacité de la dispersion, mais de nouveau avec un coefficient de corrélation relativement faible, laissant entrevoir une relation complexe entre la force ionique de l'eau et l'action des tensioactifs. Il ressort tout de même clairement qu'un dispersant formulé pour l'eau de mer comme le Corexit 9527 est totalement inefficace en eau douce.

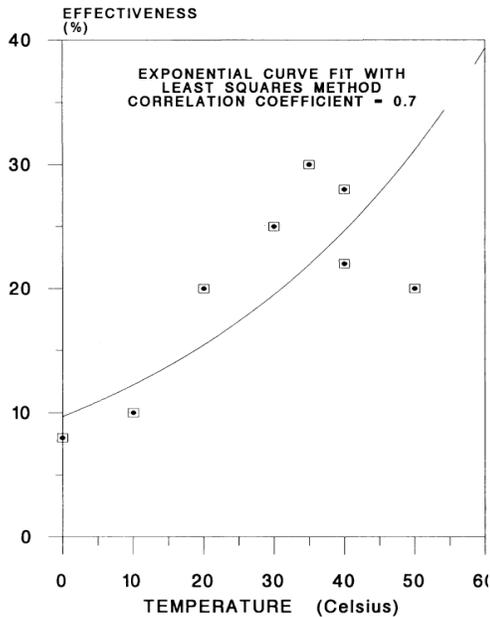


Figure 1. Variation of dispersant effectiveness with temperature

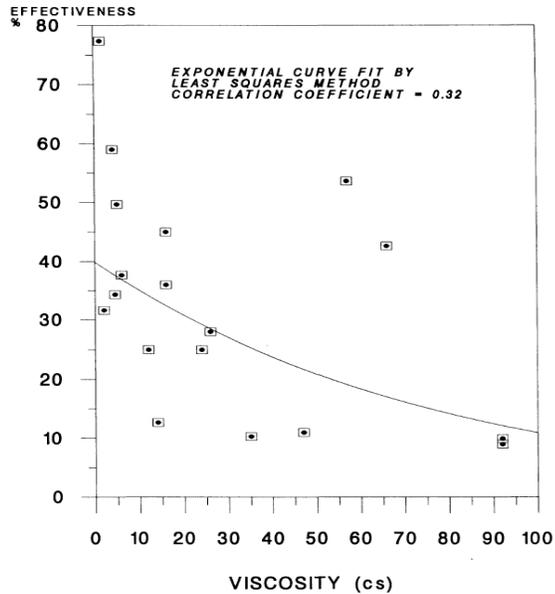


Figure 10. Correlation of dispersant effectiveness with viscosity in lighter oils

Figure 2 Deux graphiques tirés de Fingas et al (1991) montrant l'efficacité du Corexit 9527 sur un pétrole conventionnel en fonction de la température et sur un groupe de pétroles en fonction de leur viscosité respective.

Une étude beaucoup plus approfondie a été publiée par Chandrasekar et al. (2006) où la dispersion a été étudiée en fonction de trois salinités (10, 20 et 34 psu) en même temps que la température (5, 22 et 35°C) et aussi en fonction du vieillissement du pétrole (entre 7,6 et 20% de perte par évaporation). Les deux dispersants ne sont pas identifiés, mais on peut raisonnablement supposer qu'il s'agit de dispersants développés pour l'eau de mer et qu'ils n'ont aucune efficacité en eau douce (salinité = 0). On voit que le facteur salinité joue un rôle très important déjà avec 10 psu (eau saumâtre correspondant à la surface de l'estuaire moyen du Saint-Laurent), en faisant passer l'efficacité de 0 à 40-60% pour une faible énergie et même de 0 à 90% pour une forte énergie. En passant à une salinité de 22 psi (surface de l'estuaire maritime) et à 34 psu (surface de l'océan ouvert), on augmente légèrement l'efficacité totale de 10 à 15% tout au plus. Ces résultats confirment d'abord l'effet généralement positif de la salinité sur l'efficacité du dispersant, mais surtout montrent que le dispersant sera efficace, même à basse salinité, dans un estuaire ou une baie avec un important apport d'eau douce. Le phénomène est dû à l'augmentation rapide de la force ionique du milieu aqueux dès qu'une petite quantité d'eau de

mer y est ajoutée. L'abondance des ions positifs stabilise la position des tensioactifs, en particulier l'AOT, et contribue à structurer l'interface comme décrit précédemment.

Les travaux de Chandrasekar et al., (2006) rapportent aussi les effets combinés de la salinité et de la température ainsi que de la salinité avec le degré de vieillissement du pétrole. On observe que l'augmentation de la température a des effets variables selon le type de pétrole et tend même à annuler l'effet de la salinité entre 10 et 34 psu mais jamais entre 0 et 10 psu où le changement de température est un facteur mineur entre 5 et 22 °C. Ces données montrent que pour un environnement comme l'estuaire et le golfe Saint-Laurent, c'est la salinité qui est le facteur dominant et non la température ou même le vieillissement, à condition que la viscosité du pétrole déversé ne soit pas trop élevée, ce qui devient alors un facteur physique (difficulté pour le dispersant à pénétrer la nappe de pétrole) et non un facteur chimique de structuration de l'interface.

Enfin, notons une étude réalisée en hiver en utilisant le grand bassin à vagues de l'Ohmsett (Belore et al., 2009) où les Corexit 9500 et 9527 ont été utilisés pour disperser des pétroles conventionnels provenant de l'Alaska. Tous ces pétroles ont des densités relativement faibles (entre 0,814 et 0,916 g/cm³) et des viscosités à 1 °C n'excédant pas 700 cP, même après vieillissement. L'épaisseur des couches a varié entre 1,0 et 3,5 mm et le ratio dispersant : pétrole était de l'ordre de 1 : 20 à 1 : 30. Une vague déferlante de 20-50 cm à une fréquence de 1,8 à 2,2 sec a été utilisée. Ces conditions correspondent à une mer agitée avec des vents de 20 nœuds et des conditions glaciales. Les résultats montrent que le Corexit 9500 est meilleur que le 9527, mais les deux dispersants sont parvenus à disperser entre 50 et 90% des pétroles, malgré des conditions que l'on peut considérer comme défavorables. Les auteurs concluent que la température, le vieillissement et même l'épaisseur de la couche ne sont pas des facteurs importants pour la dispersion du pétrole à la condition que l'énergie fournie soit suffisante. Ces auteurs sont favorables à l'utilisation des dispersants en Arctique.

L'ensemble des facteurs discutés dans cette section nous mène au sommaire suivant :

- la proportion relative des quatre grandes fractions du pétrole brut est déterminante pour sa dispersabilité et la fraction des asphaltènes interagit de manière complexe avec les autres fractions;
- l'énergie est un facteur crucial pour l'efficacité de la dispersion, mais celle-ci est rarement calculée ou mesurée dans les tests de dispersants. On utilise généralement un excès d'énergie et on observe les autres facteurs;
- les ratios dispersant : pétrole les plus utilisés sont entre 1 : 20 et 1 : 40 dans la majorité des tests et semblent correspondre aux meilleurs rendements;
- la salinité de l'eau est importante entre 0 et 10 psu, mais devient un facteur mineur au-delà de 10 psu. De même, la température, le vieillissement et l'épaisseur de la couche ont relativement peu d'effets sur la dispersion pour des pétroles conventionnels avec une faible viscosité au départ et une forte énergie.

On peut raisonnablement conclure que la dispersion chimique de pétroles bruts conventionnels serait possible et efficace sur l'estuaire et le golfe Saint-Laurent, même en conditions automnale et hivernale (sans glace), en assumant la disponibilité de l'énergie de brassage suffisante ce qui correspondrait à une mer de force 4 à 7 sur l'échelle de Beaufort.

1.3.3.3 Le cas particulier des huiles lourdes et bitumes

L'exploitation accélérée des sables bitumineux de l'ouest du Canada et des schistes bitumineux des États-Unis et de Russie amène sur le marché des hydrocarbures des bitumes dilués (dilbit) qui contiennent des proportions variables de bitume et diluants essentiellement composés d'hydrocarbures saturés légers (C6 à C8 alcanes) pour réduire la viscosité des mélanges. Le transport croissant des dilbits par oléoducs, trains et bateaux pourrait pose un nouveau problème environnemental de grande importance advenant un déversement. Ces mélanges sont peu connus sur le plan environnemental et on trouve peu d'information sur leur comportement environnemental et, en particulier, sur leur dispersabilité (Environment Canada, 2013). En fait, on trouve des travaux sur les émulsions d'eau dans le bitume dilué qui se forment pendant le procédé industriel d'extraction des sables bitumineux (Yan et al., 1999) mais pas l'inverse. À titre indicatif, le tableau suivant donne les propriétés physiques de quelques pétroles lourds ou bitumes (nommés «heavy oils» en anglais et à ne pas confondre avec les «heavy fuel oils» qui sont des fiouls lourds comme le bunker C).

Source	Saturés (%)	Aromatiques (%)	Résines (%)	Asphaltènes (%)	Densité g/cm ³
Alaska	2	22	35	18	0,997
Canada #1	18	33	30	20	1,014
Canada #2	18	27	27	15	0,991
Canada #3	15	23	29	10	1,003
Texas	4	17	37	43	1,119
Utah	19	14	46	20	1,000
Venezuela	19	32	29	18	1,013
IFO 180	49	32	15	4	0,979
IFO 6303	42	29	16	13	1,001

Tableau 2 Propriétés physiques de quelques pétroles lourds tirés de Hinkle et al., (2008) et de deux fiouls tirés d'Environment Canada(2013). IFO :Intermediate Fuel Oil; HFO : Heavy Fuel Oil

On constate une grande proportion des résines et des asphaltènes dans tous ces pétroles (sauf le IFO 180 discuté plus loin) ce qui leur donne des viscosités de 100 000 cP et plus à 15 °C. On remarque aussi que la densité de ces produits est proche et même supérieure à 1,0 dans la plupart des cas. Il serait illusoire de tenter de disperser ces produits à la surface de l'eau, quel que soit le dispersant utilisé. Cependant, ce ne sont pas ces pétroles lourds qui sont transportés des zones d'exploitation vers les raffineries, mais bien une dilution de ceux-ci avec des saturés légers. Ainsi, la proportion des saturés du tableau ci-haut augmente considérablement pour atteindre 20 ou

30% dans la plupart des dilbits. Pour les lourds canadiens (non clairement identifiés par les auteurs!) qui ont déjà une proportion de saturés relativement élevée (surtout des paraffines à longues chaînes), la proportion de saturés totaux dans les dilbits peut monter à plus de 30%. Ainsi, la viscosité des dilbits à 15 °C peut être assez proche d'un pétrole brut, mais la proportion en asphaltènes sera toujours bien supérieure à celle d'un pétrole conventionnel qui est généralement <1%. À notre connaissance, il n'existe aucune donnée sur la dispersabilité des dilbits en eau douce ou marine. Cependant, le rapport Environment Canada (2013) fournit des données de viscosité et de densité pour deux dilbits en fonction de leur vieillissement (perte par évaporation en %) (figure 3).

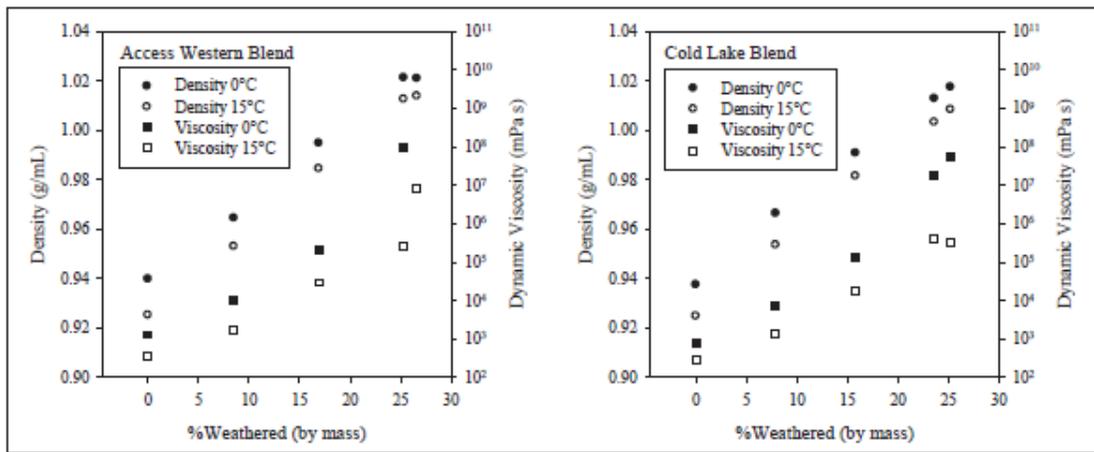


Figure 3-2. Density (circles) and viscosity (squares) at 0°C (solid) and 15°C (open) as a function of evaporative weathering for AWB (left), CLB (right).

Figure 3 Données graphiques tirées d'Environment Canada (2013) pour deux dilbits provenant de l'ouest canadien. Les données sont très similaires pour les deux produits.

On observe que la viscosité (mPa s = cP) croît rapidement d'environ 1000 à 10 000 cP sans vieillissement jusqu'à 10¹⁰ cP avec une perte de masse de 25%. Ceci correspond essentiellement à la perte du diluant qui se produirait si le dilbit était déversé en milieu naturel. Il est donc difficile de voir comment un dispersant pourrait agir sur ce type de produit.

Notons enfin les travaux de Li et al. (2010) où les effets de la température et de l'énergie sur la dispersion ont été testés avec un fioul intermédiaire IFO 180 et le Corexit 9500. La viscosité de ce fioul était de 2471 cP à 15 °C mais elle augmente rapidement avec une diminution de la température comme les pétroles lourds mentionnés précédemment. Les auteurs sont parvenus à obtenir une bonne dispersion de l'IFO 180 dans une fenêtre de températures entre 10 et 17 °C en utilisant une vague déferlante. Cependant, aucune dispersion n'a été obtenue à des températures inférieures à 10 °C. Le dispersant était pré-mélangé avec le pétrole et celui-ci n'était pas vieilli avant l'expérience. Ces résultats, obtenus dans des conditions favorables, viennent appuyer la conclusion générale qu'il est improbable que des fiouls intermédiaires et lourds et des dilbits puissent être efficacement dispersés en mer avec les dispersants commerciaux actuels qui n'ont pas été développés pour travailler avec ces catégories d'hydrocarbures.

1.3.3.4 Les facteurs influençant les techniques d'application

Nous avons déjà mentionné que les conditions d'utilisation des dispersants en situation réelle diffèrent considérablement des tests de laboratoire à petite échelle et même des conditions reproduites dans les grands bassins à vagues. Pour combattre efficacement une nappe de pétrole avec des dispersants, il faut réunir un certain nombre de conditions :

- le dispersant doit atteindre sa cible avec la dose désirée;
- le dispersant doit pénétrer la nappe de pétrole rapidement pour entrer en action;
- suffisamment d'énergie de brassage (mais pas trop) doit être disponible pour générer la dispersion;
- le pétrole ne doit pas être déjà émulsionné avec l'eau de mer, ce qui rend le dispersant inefficace ;
- l'énergie de dispersion (courants et vents) doit être suffisante pour éloigner les gouttelettes les unes des autres et empêcher la coalescence et le retour en surface;
- le pétrole doit être relativement frais (quelques heures) pour assurer un maximum d'efficacité.

En situation d'intervention sur un déversement, il est rare que toutes ces conditions soient remplies et il est même difficile de déterminer si les conditions favorables sont présentes. Les dispersants sont généralement appliqués sur de grandes nappes d'hydrocarbures par avion ou hélicoptère, mais il est aussi possible d'utiliser des bateaux de pêche, généralement rapides et faciles à manœuvrer. Par beau temps clair et une mer calme, il est facile de repérer une nappe de pétrole du haut des airs et de bien cibler l'application des dispersants, mais ce sont des conditions peu favorables à la dispersion. Par temps gris et une mer agitée, il devient difficile de repérer une nappe qui tend à se fragmenter sous l'action du vent (petites nappes filiformes et de plus en plus émulsionnées avec le temps). L'expérience obtenue avec *l'Exxon Valdez* a montré qu'après 48h de mer agitée et de forts vents, il est pratiquement impossible de retrouver les nappes de pétrole et d'y appliquer un dispersant. Les émulsions eau dans le pétrole conventionnel ont une densité très voisine de $1,0 \text{ g/cm}^3$, flottent juste sous la surface de l'eau de mer et sont invisibles en avion. Le ratio dispersant : pétrole est pratiquement impossible à déterminer lors d'une application aérienne parce que l'épaisseur de la nappe est variable et que la nappe est fractionnée de façon telle que la surface est approximative. La règle est donc de faire plusieurs applications successives et d'observer les résultats qui sont généralement bien visibles (voir chapitre 9 de Fingas, 2013).

1.4 Controverses sur l'utilisation des dispersants

Comme indiqué en introduction, la controverse à propos des dispersants a débuté dès leur première application surtout à cause de leur toxicité et de leur relative inefficacité. Il y a en fait deux causes à la controverse des dispersants qu'il faut bien distinguer :

- la toxicité des dispersants eux-mêmes et leur possible inefficacité;
- la toxicité de la dispersion du pétrole.

Ces deux éléments reviennent constamment dans les débats qu'on retrouve dans les médias et aussi dans plusieurs articles scientifiques récents (Schrope, 2013; Prince, 2015).

La question de la toxicité des tensioactifs eux-mêmes et aussi des solvants et additifs utilisés dans la formulation des dispersants a été abordée dès la formulation des dispersants de 2^{ème} et 3^{ème} générations (Canevari, 1969). Les dispersants commerciaux actuels sont peu toxiques avec des dose létale 50% (DL50) de 200 à 400 mg/L, ce qui est au moins dix fois moins toxique que la majorité des pétroles (Fingas, 2013). Suite à l'accident de la plateforme *Deepwater Horizon* en avril 2010 dans le golfe du Mexique, d'énormes quantités de dispersants Corexit 9500A et 9527 ont été utilisées en surface et en profondeur. Selon les sources, entre 7 et 9,8 millions de litres de ces dispersants ont été utilisés dans la zone immédiate de la plateforme (40% en profondeur) et sur les nappes à dérive sur le golfe du Mexique. Des tensioactifs ont été retrouvés dans les eaux côtières de la Louisiane et de la Floride plusieurs semaines après la fin des opérations (OSAT 2011) et des questions se sont posées quant à la biodégradation de ces composés et leur possible toxicité résiduelle (Zuijdgroot et Huettel, 2012). Les questions ont surtout porté sur l'AOT (ou DOSS) présent en grande quantité dans les Corexit et essentiel à l'efficacité des dispersants comme discuté précédemment. Deux travaux récents sur le sujet (Campo et al., 2013; Seidel et al., 2015) montrent que les colonies bactériennes de la surface du golfe peuvent rapidement dégrader le DOSS et les autres tensioactifs mais les bactéries du fond du golfe à 5 °C ont beaucoup plus de mal à y arriver et que le DOSS, en particulier, est persistant pendant au moins quelques semaines.

La question de l'efficacité ou même de l'utilité des dispersants est toujours l'objet d'un vif débat entre scientifiques, débat qui s'est transporté au niveau politique, surtout aux États-Unis. L'utilisation massive des dispersants dans la zone de la plateforme *Deepwater Horizon* a été vivement dénoncée par plusieurs scientifiques, en particulier des écologistes marins, en argumentant que les pertes des espèces pélagiques et aussi benthiques en zone littorale dues à la dispersion du pétrole sont supérieures aux gains supposés. Au contraire, les tenants des dispersants soutiennent que les dispersants peuvent réduire fortement les effets des nappes de pétrole sur les oiseaux, les mammifères et les zones de marais ainsi que sur les plages. L'un des fervents partisans de l'utilisation des dispersants est Roger C. Prince (ExxonMobil Biomedical Sciences) qui a publié récemment une revue exhaustive de la question des dispersants (Prince, 2015) qui est très favorable à l'utilisation des dispersants, surtout pour leur rôle dans l'accélération de la biodégradation des hydrocarbures déversés, et cela, même en grandes profondeurs de l'océan. L'auteur ne mentionne pas l'effet des basses températures sur la biodégradabilité des pétroles dispersés. Il faut noter que les pétrolières ont un intérêt évident à l'utilisation des dispersants qui sont beaucoup moins coûteux (cinq fois moins cher selon Etkin, 1998) que le nettoyage manuel de plages et de marais et qui protègent mieux leur image auprès des médias. Il semble que la phrase anglaise «*a need to be seen to be doing something*» s'applique souvent dans les cas d'utilisation des dispersants (Chapman et al., 2007).

Malgré le plaidoyer de Prince et les craintes et mises en garde d'autres scientifiques, il n'y a pas de réponse définitive à la question d'efficacité et d'utilité des dispersants laquelle reste posée compte tenu des multiples contraintes dont nous avons discuté précédemment et des facteurs locaux qui peuvent entrer en jeu.

La toxicité des dispersions de pétrole ne fait pas de doute et a fait l'objet de multiples études depuis plus de 30 ans. Il tombe sous le sens que des myriades de gouttelettes de pétrole vont contaminer la microfaune pélagique ainsi que la macrofaune benthique en eau peu profonde, en particulier les bivalves et les crustacés (Perhar et Arhonditsis, 2014). En contrepartie, il est aussi clairement établi par de multiples études que le pétrole dispersé est plus rapidement biodégradé par la communauté bactérienne locale, même à basse température (McFarlin et al., 2014), parce que la surface d'attaque des bactéries sur le substrat est très fortement augmentée suite à la dispersion, et ce, même si les gouttelettes ont tendance à retourner vers la surface (Almeda et al., 2014).

Il faut aussi noter que les dispersants ont tendance à promouvoir la dissolution des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) à l'interface eau/sédiment et donc entraîner une plus grande capture des HAP par les sédiments (Gong et al., 2014). La question est complexe et est encore peu étudiée, mais les travaux de modélisation de Zhao et al., (2015) jettent un éclairage nouveau et révélateur sur le sujet. Les auteurs rapportent les éléments suivants :

- le dispersant (ici le Corexit 9500A) augmente la solubilité des HAPs bien au-dessus de la concentration micellaire critique (CMC) – jusqu'à 660% pour le pyrène;
- le dispersant peut être adsorbé par le sédiment et influence fortement le mécanisme de sorption/désorption des HAPs sur le sédiment;
- pour les HAPs les plus solubles, leur capture est linéaire en fonction de l'augmentation de la concentration du dispersant;
- les conditions en eaux très profondes (golfe du Mexique) diminuent la solubilisation, mais accroissent tout de même la capture des HAPs par les sédiments.

Ces résultats ne sont pas favorables aux dispersants et font voir une problématique nouvelle qui doit être explorée plus à fond. Au plan écotoxicologique, une dissolution de certains HAP provenant du pétrole et une ré-adsorption sur les particules de sédiment peuvent ensemble accroître un transfert de ces composés vers les invertébrés benthiques qui ingèrent du sédiment pour s'alimenter ou qui vivent dans des terriers pour se protéger et se reproduire (Gong et al., 2014). Cependant bien peu de choses sont connues sur la véritable importance d'un tel mécanisme de transfert et sur ses effets potentiels, notamment sur les invertébrés benthiques et les espèces épi-benthiques qui s'alimentent à la surface du sédiment.

1.5 Les dispersants commerciaux sur le marché

Même s'il existe une liste de 19 dispersants inscrits au répertoire de l'agence américaine de l'environnement (USEPA, 2015), les rapports et travaux de recherche ne mentionnent que quatre produits fréquemment utilisés : les Corexit 9500A et 9527A commercialisés par Nalco Environmental Solutions LLC, le Dispersant SCP1000 vendu par U.S. Polychem Corporation et le Finasol OSR52 vendu par Total Fluides (France).

Au cours du débat qui a entouré l'utilisation massive du Corexit dans le golfe du Mexique en 2010, Nalco a publié la liste complète des composés chimiques qui entrent dans la composition des deux

Corexit avec une colonne montrant l'usage de ces composés dans les produits de soins personnels ou de nettoyage (tableau 3) afin de convaincre le public de la non toxicité de ces produits. On y reconnaît les tensioactifs (trois sorbitanes et le succinate) déjà décrits précédemment ainsi que trois solvants, l'alcool isopropylique, un distillat de pétrole et le 2-butoxy-éthanol présent seulement dans le Corexit 9527.

CAS #	Nom	Usage courant
1338-43-8	Sorbitane mono-(9Z)-9-octadecenoate	Lotions hydratantes, shampooing, émulsifiant pour les jus
9005-65-6	Sorbitane mono-(9Z)-9-octadecenoate, dérivés poly(oxy-1,2-ethanediyl)	Bain de bébé, rince-bouche, lotion faciale, émulsifiant alimentaire
9005-70-3	Sorbitane tri-(9Z)-9-octadecenoate, dérivés poly(oxy-1,2-ethanediyl)	Lotions corporelle et faciale, lotion de bronzage
577-11-7	Sel de l'acide butanedioïque, 2-sulfo-, 1,4-bis(2-ethylhexyl) ester	Agent mouillant dans les produits cosmétiques, les gélâtines et les boissons
29911-28-2	Propanol, 1-(2-butoxy-1-methylethoxy)	Produits domestiques de nettoyage
64742-47-8	Distillats de pétrole, hydrotraités légers	Rafraîchisseur d'air et nettoyeurs
111-76-2	2-butoxy-éthanol	Nettoyeurs

Tableau 3 Composés chimiques contenus dans les Corexit selon des données tirées de <http://www.nalcoesllc.com/nes/1602.htm>

La formulation des autres dispersants commerciaux est inconnue, mais on peut raisonnablement supposer que les mêmes ingrédients sont utilisés pour la majorité d'entre eux, d'abord à cause de leur efficacité relative et ensuite du faible coût de ces ingrédients, disponibles sur un vaste marché international.

2.0 Les autres agents chimiques de traitement

2.1 Les agents de lavage des galets et plages

Les agents de lavage des surfaces couvertes de pétrole sont quelque peu différents des dispersants, de par leur formulation et l'utilisation qu'on en fait. Ils agissent selon le même principe que les détergents pour la lessive en réduisant la force d'adhésion entre la tache de pétrole et celle du solide à nettoyer. Leur action est donc de réduire γ_{DW} (tension interfaciale entre

l'eau et le pétrole) et γ_{sw} (tension interfaciale entre le solide et l'eau). Un détergent a pour fonction de réduire l'angle de contact à la triple frontière eau-pétrole-solide en s'adsorbant à la fois à l'interface eau-solide et eau-pétrole. Contrairement aux dispersants, les agents de lavage ou détergents sont plus solubles dans l'eau que dans le pétrole et ont donc une HLB élevée et souvent une charge ionique comme les sels d'ammonium et les sulfonates (tableau 1). En utilisant l'énergie nécessaire (application par jet sous pression), les agents de lavage détachent l'huile de la surface et provoquent sa flottaison pour ensuite permettre sa récupération dans une zone bien circonscrite avec des estacades. Il y a peu de dispersion du pétrole et surtout un effort important de récupération.

Il y a plus de 50 produits présentement listés sous la désignation «Surface-washing agents» auprès de l'Agence de protection environnementale américaine (USEPA, 2015). Parmi eux, on trouve le Corexit 9580 dont la fiche technique produite par Nalco indique qu'il est inflammable et contient des hydrocarbures légers hydrotraités en forte proportion. Il a une densité de 0,86 g/cm³ et une viscosité de 16 cst à 15,6 °C. Sa toxicité est relativement élevée (concentration létale 50% (LC50) de 32 mg/L pour les crevettes) par rapport à certains de ses concurrents qui sont formulés à partir de protéines tensioactives (comme Accell Clean SWA de Chevron) et qui ne semblent pas contenir d'hydrocarbures et ne sont pas inflammables. Cependant, la formulation de ces produits est confidentielle et il est impossible d'en discuter l'efficacité et les effets.

Comme les agents de lavage sont des produits ayant des formulations assez similaires à des dispersants sans en être véritablement, on peut supposer que leur comportement après mélange avec le pétrole sera comparable aux mélanges dispersants/pétrole après utilisation. Les composés hydrophobes se retrouvent dans la phase pétrole plus ou moins émulsionnée et les composés hydrophiles se dispersent et se dissolvent dans un grand volume d'eau.

2.2 Les agents inhibiteurs et briseurs d'émulsions

Comme mentionné à la section 1.2 ci-haut, la formation d'une émulsion d'eau dans le pétrole est la dernière étape du comportement du pétrole déversé à la surface de l'eau douce ou marine. Ces émulsions peuvent devenir semi-solides avec le temps et faciliter leur récupération manuelle sur les rivages. Il est parfois avantageux de tenter de briser ces émulsions pour les rendre plus fluides et permettre leur récupération en mer avec des pompes et des écrémeuses. Il existe donc des formulations contenant des tensioactifs et des solvants divers qui permettent de briser, au moins en partie, l'émulsion eau dans pétrole. Au niveau moléculaire, il faut inverser l'action structurante des asphaltènes et des résines à l'interface en introduisant dans la phase pétrole des petites molécules saturées (alcane légers), d'une part, et en faisant entrer des tensioactifs à HLB élevées dans les gouttelettes d'eau, d'autre part. Ainsi, l'émulsion aura tendance à s'inverser et à se disperser. C'est une technologie industrielle très bien connue des entreprises pétrolières qui font fréquemment face à ce type de problèmes à la fois dans les puits conventionnels et les puits à fracturation. C'est aussi le cas dans l'extraction du bitume des sables bitumineux. Cependant, l'industrie utilise des solvants toxiques (xylènes, mélange d'aromatiques, alcools divers et diésel) qui sont récupérés et recyclés dans le processus, mais qui seraient inacceptables dans le traitement de nappes de pétrole en mer. À notre connaissance, il n'y a pas d'agent inhibiteur ou

briseur d'émulsions qui soit enregistré auprès de l'Agence de protection environnementale américaine (USEPA, 2015).

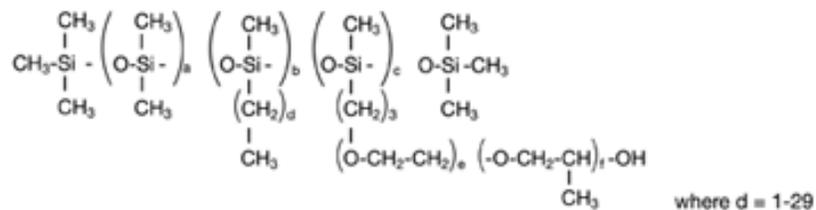
2.3 Les agents de récupération en surface

Il existe sur le marché des produits capables de réduire la surface d'une tache de pétrole pour ensuite en faciliter le ramassage ou encore le brûlage *in situ* (United States Department of the Interior, 2012). Ces produits «bergers» (herding agents) sont de deux catégories bien distinctes :

- produits à base de tensioactifs dans un solvant hydrosoluble;
- produits à base de polymères de silicone.

La plupart des travaux récents dans ce secteur ont été réalisés par la firme S.L. Ross Environmental Research Ltd en collaboration avec ExxonMobil dans certains cas (Buist et al., 2011). Le plus simple herder est constitué du Span-20 (65%) et du 2-éthyl-butanol (35%) ou encore du Span-80 (75%) dans le 2-éthyl-butanol (25%). Il s'agit de deux tensioactifs à faible HLB (tableau 1), peu solubles dans l'eau mais bien solubles dans l'éthylbutanol, un solvant couramment utilisé dans les dispersants. Le tensioactif avec son solvant sont appliqués à la surface de l'eau à proximité de la nappe de pétrole. Comme le solvant éthylbutanol est soluble dans l'eau, le tensioactif peu soluble a tendance à couvrir un maximum de surface pour réduire son énergie et, comme il est peu soluble dans le pétrole, il tend à repousser au loin le pétrole et donc à produire cet effet de regroupement des hydrocarbures déjà étalés en une couche mince. L'effet est d'épaissir la nappe en réduisant sa surface et faciliter son ramassage ou son ignition, si l'intention est de tenter une combustion *in situ*. L'effet se produit aussi à basse température, ce qui permet de rassembler du pétrole étendu à travers la glace flottante (Buist et al., 2010). L'effet est cependant de durée limitée (une heure) parce que le tensioactif se dissoudra lentement dans l'eau, se fragmentera et perdra sa cohésion en surface. Aussi, l'efficacité est bien meilleure avec une surface calme qui favorise l'étalement qu'une surface agitée qui morcelle la couche monomoléculaire du tensioactif.

Une nouvelle famille de produits bergers a été testée au cours des dernières années (United States Department of the Interior, 2012). Deux produits connus sous les noms de Silsurf A108 et Silsurf A004D (<http://www.siltech.com/index.php/silicone-polyethers-silsurf>) ont démontré de bonnes qualités de herder sous différentes conditions, incluant dans les eaux glacées. Quoique la formulation ne soit pas révélée complètement, on sait qu'il s'agit de polyéthers alkylés de silicone partiellement solubles dans l'eau. Plus spécifiquement, il s'agit de copolymères de polydiméthylsiloxanes avec des chaînes polyoxyéthylènes décrites précédemment. Selon le même procédé que le groupe précédent, le polymère est dissous dans un solvant soluble dans l'eau et il a tendance à s'étendre sur la plus grande surface possible quand il est déposé sur l'eau. Ce type de produit semble plus efficace que les tensioactifs du premier groupe probablement parce que le polymère de silicone a un poids moléculaire plus élevé et est moins sensible à la fragmentation.



Structure d'un polymère de silicone polyoxyéthylés fournie par Siltech Corp.

On connaît peu de chose de la toxicité de ces nouveaux composés pour les écosystèmes aquatiques mais on peut supposer qu'ils sont peu toxiques parce qu'ils font partis de la même famille de polyéthers de silicone utilisés dans les shampoings et autres produits de soins personnels. On ignore aussi le devenir de ces composés dans le milieu aquatique après leur utilisation et leur mélange plus ou moins important avec le pétrole.

2.4 Les agents de gélation et de précipitation

Dans la liste des produits de traitement du pétrole, on trouve aussi des «solidifiants» (USEPA 2015) qui sont des polymères ayant pour objectif la gélation du pétrole, c'est-à-dire rendre le pétrole sous une forme de gel pour en faciliter le ramassage. Selon Fingas (2013) ces produits ne présentent aucun intérêt véritable pour combattre un déversement pétrolier parce qu'il en faut une trop grande quantité pour obtenir un gel ou un solide et que leur efficacité n'a jamais été démontrée par des essais sur le terrain.

Les agents de précipitation sont des matériaux solides, généralement des minéraux comme de l'argile ou des carbonates réduits en poudre, qui ont pour fonction d'adsorber le pétrole, de le disperser et de l'entraîner vers le fond. Ils sont bannis dans la plupart des pays à cause des risques toxicologiques ainsi transférés vers l'écosystème benthique (Fingas, 2013). Des essais d'un agent de dispersion et de précipitation ont été effectués dans l'estuaire du Saint-Laurent afin de démontrer l'efficacité d'un tel produit pour lutter contre un accident pétrolier dans les eaux arctiques (Lee et al., 2011). Environnement Canada n'a pas de position claire sur l'utilisation ou non de ce type de produit.

2.5 Les agents de biodégradation

De multiples agents chimiques ont été développés (USEPA, 2015) pour accélérer la biodégradation du pétrole, soit directement dans l'eau ou dans les sédiments et les sols. Il s'agit dans tous les cas de nutriments hydrosolubles (sels d'ammonium, phosphates, nitrates) auxquels peuvent venir s'ajouter des carbohydrates et des produits naturels divers facilement assimilables par les communautés bactériennes locales. Ces apports de nutriments sont généralement bénéfiques à la biodégradation du pétrole même en conditions très sévères (Pelletier et al., 2004; Delille et al., 2009). Ces produits sont fortement recommandés quand l'application est possible car ils permettent une accélération de la décontamination par un processus naturel.

3.0 Utilisation des dispersants et autres agents de traitement

3.1 Arbre de décision quant à l'usage des dispersants

Il est généralement reconnu qu'une utilisation judicieuse des dispersants chimiques dans des circonstances appropriées peut être un moyen effectif d'accélérer la dispersion du pétrole brut et autres hydrocarbures dans l'eau de mer et, subséquemment, d'accélérer leur dispersion et leur biodégradation. Ce processus peut donc réduire les impacts environnementaux et économiques d'un déversement pétrolier. Cependant, la grande majorité des états reconnaissent des limites à l'utilisation des dispersants en fonction d'un certain nombre de facteurs locaux le plus souvent liés à des facteurs physiques des eaux côtières (courants, profondeurs, salinité, météo et saisons), à des facteurs écologiques (espèces menacées, colonies d'oiseaux et de mammifères marins) et à des facteurs économiques (pêcheries et tourisme). Par exemple, la majorité des pays qui bordent la mer Baltique n'autorisent pas l'utilisation des dispersants parce que cette mer est peu profonde et peu salée ce qui réduirait de beaucoup l'efficacité potentielle des dispersants. Par contre, d'autres pays comme la Grande-Bretagne et les États-Unis ont autorisé l'utilisation des dispersants dans un certain nombre d'accidents pétroliers, dont ceux de l'*Exxon Valdez* et de la plateforme *Deepwater Horizon*. À notre connaissance, les dispersants n'ont pas été utilisés dans un déversement d'envergure au Canada au cours des dernières années, quoique des tests et des essais en mer ont été réalisés par la Garde côtière canadienne et Environnement Canada à quelques reprises.

Nous avons mentionné dans les pages précédentes plusieurs des facteurs physiques et chimiques qui peuvent affecter l'efficacité d'un dispersant. À ceux-ci s'ajoutent des facteurs opérationnels et organisationnels qu'il est important de rappeler ici brièvement :

Facteurs	Description
Nature du pétrole	La composition chimique et la viscosité du pétrole sont des facteurs déterminant l'efficacité du dispersant. L'évaporation, le vieillissement, la photodégradation et l'émulsification sont des processus physico-chimiques qui modifient la nature du pétrole après le déversement. Le dosage adéquat du dispersant est difficile à déterminer et entraîne souvent un surdosage.
Fenêtre d'opportunité	La période de temps pendant laquelle le dispersant peut être efficace va de quelques heures à tout au plus 48h dans des conditions très favorables. Ensuite, l'émulsification et la fracturation des nappes rendent l'application du dispersant inutile. Une météo défavorable peut rendre l'application impossible par voie aérienne.
Salinité et température de l'eau	Les basses températures augmentent la viscosité et réduisent l'efficacité des dispersants, quoique une forte énergie de mélange peut compenser

Facteurs	Description
	pour cet effet. L'efficacité augmente avec la salinité. Les dispersants sont inutiles en eau douce et peu efficaces en eau saumâtre (<10 psu).
Logistique et méthodes d'application	La disponibilité à court terme des moyens d'application (avion, hélicoptère et bateau), des pompes et réservoirs et du dispersant lui-même ainsi que la coordination des opérations sur le terrain sont des facteurs déterminants de l'efficacité de la méthode des dispersants.
Monitoring et compte rendu	Nécessité d'un suivi en temps réel sur l'efficacité des opérations en mer pour permettre des ajustements aux techniques utilisées ou l'annulation des opérations si jugées inefficaces. L'énergie de mélange (état de la mer et force des vents) doit être constamment monitorée.
Animaux en surface	La présence de colonies d'oiseaux et mammifères marins à proximité de la zone d'opération peut influencer le choix des techniques d'application.

L'utilisation de dispersants est une décision prise au cas par cas qui nécessite un long processus de prise en compte des facteurs énoncés ci-haut et de plusieurs autres facteurs de nature environnementale et économique. Les étapes essentielles d'un tel processus sont schématisées à la figure 4.

Le schéma montre bien que les autorités doivent prendre rapidement cinq décisions successives qui exigent de nombreuses expertises dans des champs de compétence divers :

- Est-ce qu'un traitement mécanique (estacades, écrémeuses, pompes, pelleteuses, travailleurs de terrain) serait suffisant? La réponse dépend en particulier de l'importance du déversement, de sa localisation et de son accessibilité par voies terrestre et maritime. Il est souvent très difficile de déterminer l'ampleur d'un accident pétrolier en mer à cause de la nuit et de la météo.
- Est-ce que les moyens pour réaliser une application de dispersants et la logistique sont disponibles sur place ou pourraient être rendus disponibles dans une courte période de temps? Proximité d'un aéroport permettant de transporter le matériel spécialisé et le personnel? Peut-on obtenir un grand volume de dispersants d'un fournisseur et peut-on le transporter sur le site rapidement? Quels moyens d'application (bateaux de pêche, avions munis de gicleurs à dispersants, hélicoptères) seraient disponibles à court et à moyen terme?
- Est-ce que les conditions sont favorables à une application des dispersants? La météo conditionne généralement l'application par voie aérienne alors que les bateaux peuvent travailler dans des conditions plus difficiles comme une faible visibilité et des vents relativement forts. Est-ce que la fenêtre d'opportunité est toujours présente?
- Est-ce que l'utilisation des dispersants réduira vraiment les impacts du déversement en cours? C'est de loin la question la plus difficile qui risque de soulever le plus de débats parmi les décideurs et leurs conseillers techniques et scientifiques. Pour faciliter cette dernière décision, il est d'usage aux États-Unis d'établir des pré-autorisations pour

certaines sites que l'on sait à risques. Ainsi, toutes les discussions sur les risques environnementaux associés à l'emploi de dispersants pour certaines zones marines et les particularités de certains écosystèmes ou communautés animales qu'il faudrait, par exemple, protéger à tout prix d'une nappe de pétrole peuvent être faites en prévision d'un accident pétrolier.

3.2 Arbre de décision quant aux autres agents chimiques

On ne trouve pas dans la littérature scientifique de schéma de décision pour les autres agents chimiques que nous avons décrits précédemment parce qu'ils sont rarement utilisés à grande échelle, mais plutôt réservés à des zones très limitées. Les agents de lavage des galets, les agents de réduction des émulsions et les agents de type «herder» sont des produits contenant des tensioactifs des mêmes familles que ceux utilisés dans les dispersants. En ce sens, ils devraient être considérés comme des dispersants et l'arbre de décision pour leur utilisation devrait s'inspirer de celui proposé pour les dispersants.

L'intérêt ou non d'utiliser ces produits en fonction des risques et des bénéfices pour l'environnement a fait l'objet d'un autre rapport ayant pour titre «Un modèle de risque relatif pour prioriser les méthodes d'intervention en cas de déversement pétrolier sur les littoraux du golfe du Saint-Laurent» par Lemaire et collaborateurs (2015).

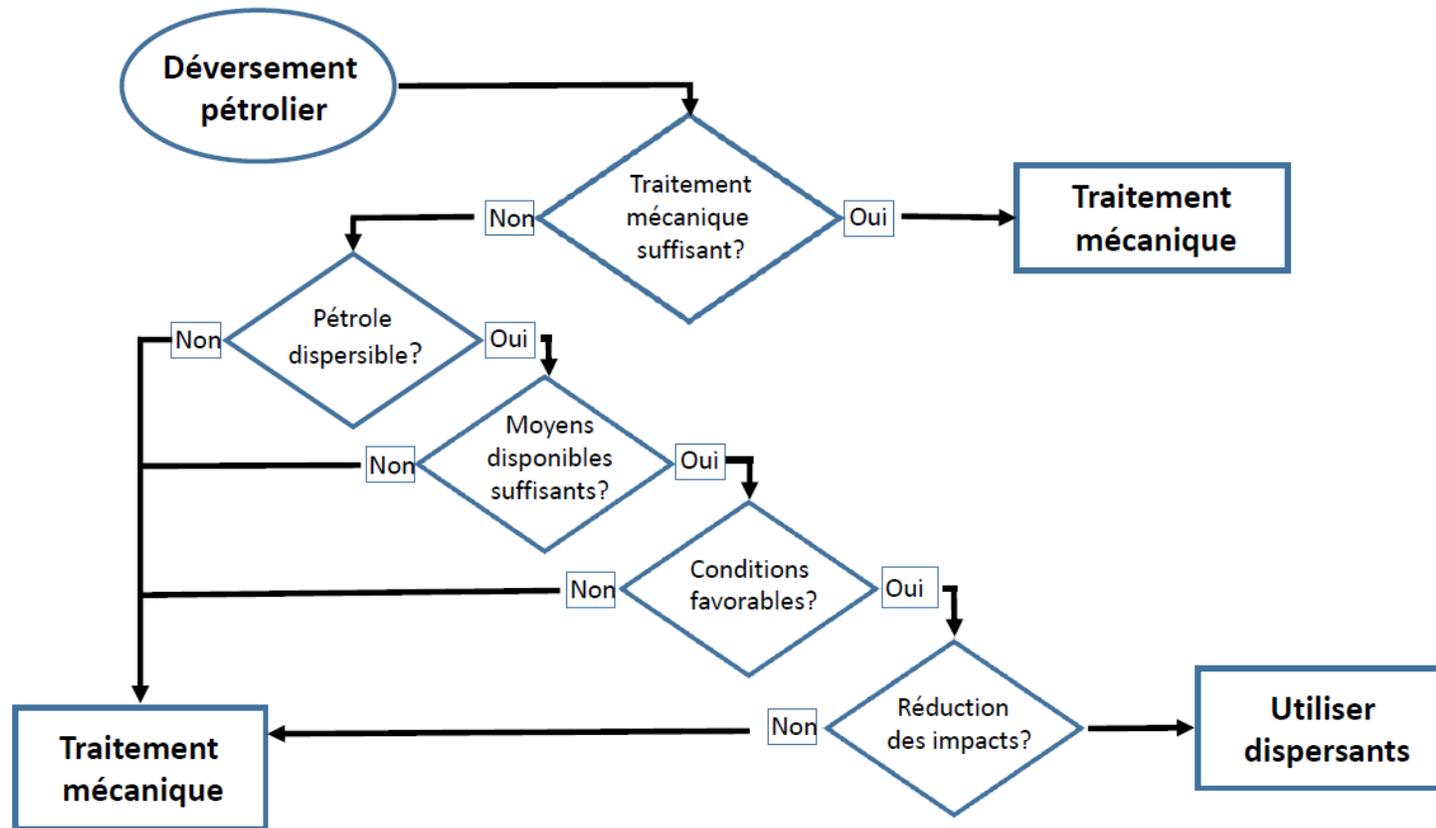


Figure 4

Arbre de décision simplifié pour évaluer l'opportunité d'utiliser des dispersants en réponse à un déversement pétrolier. Schéma traduit et adapté de NRC (2005), page 28, Figure 2-4.

4.0 Identification des lacunes et des besoins d'acquisition de connaissances sur le devenir des agents de traitement

L'utilisation massive des dispersants lors de l'accident de la plateforme *Deepwater Horizon* a brutalement relancé toute la controverse sur les dispersants qui dure depuis le tout début de leur utilisation en 1967. Le gouvernement américain a mis à la disposition des chercheurs universitaires, gouvernementaux et du secteur privé de très importantes sommes pour étudier les impacts environnementaux, économiques et sociaux du déversement du golfe du Mexique; déjà, un bon nombre de travaux ont été publiés dans les journaux scientifiques et souvent mis à la portée des médias et du public en général. Nous avons mentionné certains de ces travaux dans les pages précédentes, notamment ceux portant sur les effets de la dispersion en grande profondeur et ceux portant sur la dissolution des HAPs par les dispersants et leur incorporation dans les sédiments. Plusieurs travaux sur les effets du pétrole sur les mammifères marins ont aussi été publiés, mais il est généralement impossible de relier certains effets à la présence ou non des dispersants. Enfin, notons une récente revue critique de Prince (2015) qui met en doute la portée réelle de plusieurs travaux de toxicologie environnementale réalisés en laboratoire en utilisant des concentrations jugées irréalistes, des espèces non représentatives du milieu ou encore sur des périodes de temps trop courtes. Une telle prise de position de la part d'un chercheur nettement identifié à l'industrie pétrolière devrait provoquer une réplique de plusieurs chercheurs dont les travaux sont questionnés et ainsi faire avancer le débat.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'essentiel de la controverse sur l'utilisation des dispersants tourne autour de deux questions de fond :

- Les dispersants sont-ils vraiment efficaces pour disperser une nappe de pétrole en conditions réelles en mer? Et pour combien de temps?
- Le remède est-il pire que la maladie? Les dommages causés par le pétrole dispersé ont-ils des conséquences à long terme plus graves que ceux causés à court terme par une marée noire sur les côtes?

Il est maintenant bien établi que les dispersants approuvés par les agences environnementales de plusieurs pays sont peu toxiques par eux-mêmes, étant constitués de tensioactifs et solvants d'usage courant dans les produits de lessive et même dans les produits de soins personnels. Il est aussi bien démontré que ces produits sont rapidement biodégradés par les communautés bactériennes marines. L'efficacité de ces dispersants a été très bien démontrée par divers tests de laboratoire et aussi par des tests en grands bassins à vagues sous des conditions très favorables. L'efficacité en mer est beaucoup plus difficile à démontrer, sauf de façon qualitative par des images aériennes montrant des photos de pétrole dispersé (Fingas, 2015). Il n'y a pratiquement aucune donnée quantitative sur le «resurfacing», c'est-à-dire le retour du pétrole dispersé vers la surface après la migration des tensioactifs dans l'eau ou le pétrole. La très grande majorité des essais de dispersants ont été réalisés avec des pétroles conventionnels à faible

viscosité et à température du laboratoire. Les fiouls moyens et lourds ne sont pas dispersibles à une température inférieure à 10°C selon les travaux de Li et al. (2010). Nous ne disposons d'aucune donnée sur la possible dispersion des bitumes dilués par des dispersants commerciaux. Compte tenu de la nature de ce pétrole, on peut raisonnablement supposer qu'il serait très difficile à disperser après la perte par évaporation du diluant qui peut constituer jusqu'à 30% du volume total. Néanmoins, des essais d'émulsification d'eau dans le pétrole et de dispersion des dilbits devraient être réalisés aux températures et salinités rencontrées dans l'estuaire et le golfe Saint-Laurent.

Des travaux préliminaires menés dans nos laboratoires de l'ISMER montrent que les dilbits de l'ouest canadien adhèrent très fortement à toute surface solide comme le verre et le plastique et sont pratiquement impossibles à nettoyer, sauf avec l'emploi d'un solvant toxique comme le dichlorométhane. Ce comportement de forte adhésion est associé à la présence d'une proportion importante d'asphaltènes et de résines dans les dilbits. En cas d'un déversement en milieu marin et aussi en milieu dulcicole des dilbits, on peut s'attendre à d'importantes difficultés de nettoyage des plages de galets et des littoraux rocheux avec des techniques classiques de jets d'eau sous pression ou même de jets d'eau chaude généralement non recommandés. Il y aurait lieu de tester les agents de lavage décrits à la section 2.1 avec du dilbit adhérent à des galets et, si nécessaire, tenter de développer une formulation qui soit mieux adaptée à la chimie particulière des dilbits.

La toxicité aiguë des dispersions de pétrole est très bien documentée pour la majorité des pétroles conventionnels, mais beaucoup moins pour les fiouls moyens et lourds et pas du tout pour les dilbits. Les effets à moyen et long termes du pétrole dispersé sont beaucoup plus difficiles à déterminer parce qu'ils sont difficiles à distinguer des effets d'un pétrole non dispersé ou d'un pétrole ayant refait surface après dispersion. C'est notamment cette difficulté sur les effets à long terme de la dispersion qui alimente la controverse décrite précédemment.

Il est aussi clairement établi que la dispersion chimique du pétrole augmente sa biodégradabilité par les communautés bactériennes déjà présentes sur le site d'un déversement. Ceci a été démontré pour de nombreux sites de par le monde, aussi bien en milieu tempéré que froid, incluant des zones subpolaires et polaires (Delille et al., 2007). Cependant, il reste beaucoup de questions posées quant à la persistance de certaines composantes du pétrole, comme les alcanes lourds, les résines et les asphaltènes. Ces composés sont difficiles à analyser et ne sont pas classés parmi les substances prioritaires, ce qui fait que la grande majorité des rapports et articles sur la dégradation des pétroles avec ou sans dispersion n'analysent pas les fractions récalcitrantes. Est-ce que la dispersion chimique modifie l'action des bactéries sur les fractions persistantes? La question est posée.

Le devenir du pétrole dispersé en profondeur ou encore à proximité des côtes qui entre en contact avec des sédiments reste une question peu étudiée. Est-ce que la faune benthique profonde est véritablement atteinte et modifiée par la présence du pétrole dispersé qui collerait vers le fond? Des travaux de laboratoire avec des protocoles souvent trop simplifiés ont montré des résultats contradictoires selon les espèces étudiées et les indicateurs mesurés. Il n'y a que peu de données de terrain sur le sujet, de nouveau à cause de la grande difficulté à discerner les effets d'une

dispersion de pétrole avec ceux d'autres contaminants ou stressors se trouvant aux mêmes endroits en même temps. Enfin, on ne trouve pas d'étude sur les effets possibles des nettoyeurs de plage et des agents de récupération de surface.

5.0 Recommandations sur les actions à prendre

Compte tenu de l'augmentation probable du transport du pétrole brut, des fiouls lourds et des bitumes dilués sur l'estuaire et le golfe Saint-Laurent au cours des prochaines années, il est proposé au MDDELCC de poursuivre son programme de documentation et de recherche active sur le comportement et les effets de ces pétroles sur les écosystèmes lacustres et marins, ainsi que sur les outils disponibles ou à développer pour combattre des déversements en conditions nordiques. Parmi ces éléments, il est aussi du plus grand intérêt pour le gouvernement du Québec de prendre position le plus rapidement possible quant à l'utilisation ou non des dispersants dans les eaux du système Saint-Laurent. Dans le cas d'une position favorable aux dispersants, il est proposé de mettre en place un mécanisme de pré-approbation de certaines zones marines où les dispersants pourront être autorisés en suivant l'arbre de décision décrit dans ce rapport. Cet arbre de décision a la qualité d'être relativement simple tout en prenant en compte l'ensemble des facteurs qui peuvent influencer l'utilisation des dispersants. Un tel schéma est couramment utilisé par les autorités américaines lors d'accidents pétroliers dans les secteurs côtiers possédant déjà une pré-autorisation pour l'utilisation des dispersants. Enfin, il est fortement suggéré de porter une attention toute particulière aux bitumes dilués qui présentent des risques particuliers, mal connus des scientifiques. Un programme spécifique sur leur dispersabilité et les méthodes de nettoyage de ces bitumes devrait être rapidement mis en place.

6.0 Bibliographie générale

Cette bibliographie comprend à la fois les documents cités dans le texte ainsi que d'autres articles et documents pouvant avoir de l'intérêt pour le lecteur.

Abdelrahim, M. (2012). Measurement of interfacial tension in hydrocarbon/water/dispersant systems at deepwater conditions. Thèse de maîtrise, Louisiana State University, 88 pp.

Adams, J., M. Swezey and P. V. Hodson (2014). Oil and oil dispersant do not cause synergistic toxicity to fish embryos. *Environ. Toxicol. Chem.* 33: 107-114.

Aina, R., L. Palin and S. Citterio (2006). Molecular evidence for benzo[a]pyrene and naphthalene genotoxicity in *Trifolium repens* L. *Chemosphere* 65: 666-673.

Ajjolaiya, L. O., P. S. Hill, A. Khelifa, R. M. Islam and K. Lee (2006). Laboratory investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil-mineral aggregates. *Mar. Pollut. Bull.* 52: 920-927.

Almeda, R., S. Baca, C. Hyatt and E. J. Buskey (2014). Ingestion and sublethal effects of physically and chemically dispersed crude oil on marine planktonic copepods. *Ecotoxicology* 23: 988-1003.

Almeda, R., S. Bona, C. R. Foster and E. J. Buskey (2014). Dispersant Corexit 9500A and chemically dispersed crude oil decreases the growth rates of meroplanktonic barnacle nauplii (*Amphibalanus improvisus*) and tornaria larvae (*Schizocardium* sp.). *Mar. Environ. Res.* 99: 212-217.

Almeda, R., C. Hyatt and E. J. Buskey (2014). Toxicity of dispersant Corexit 9500A and crude oil to marine microzooplankton. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 106: 76-85.

Al-Sabagh, A.M., A.J. Atta (1999). Water-based non-ionic polymeric surfactants as oil spill dispersants. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 74: 1075-1081.

Al-Sabagh, A.M., S.H. El-Hamouly, A.M. Atta, M.R. noor El-Din, and M.M. Gabr (2007). Synthesis of some oil spill dispersants based on sorbitol esters and their capability to disperse crude oil on seawater to alleviate its accumulation and environmental impact. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 28: 661-670.

Belore, R., K. Trudel, J.V. Mullin and A. Guaring (2009). Large-scale cold water dispersant effectiveness experiments with Alaskan crude oils and Corexit 9500 and 9527 dispersants. *Mar. Pollut. Bull.*, 58:118-128.

Buist, I., S. Potter and S.E. Sorstrom (2010). Barents Sea field test of herder to thicken oil for in-situ burning in drift ice. *AMOP*, 725-742.

Buist, I., S. Potter, T. Nedwed and J. Mullin (2011). Herding surfactants to contract and chicken oil spills in pack ice for *In-situ* burning, *Cold Reg. Sci. Technol.* 67: p. 3-23

Brandvik, P.J. and P.S. Daling (1998). Optimisation of oil dispersant composition by mixture design and response surface methods. *Chemomet. Intel. Lab. Sys.*, 42: 63-72.

Campo, P., A. D. Venosa and M. T. Suidan (2013). Biodegradability of Corexit 9500 and dispersed South Louisiana crude oil at 5 and 25 degrees C. *Environ. Sci. Technol.* 47: 1960-1967.

Canevari, G.P., 1969. The role of chemical dispersants in oil cleanup. In: *Oil on the sea* (D. P. Hoult, éd.), p. 29-62. Plenum Press, New-York, 114 pp.

CEDRE <http://www.cedre.fr/en/spill/ixtoc/ixtoc.php>

Chandrasekar, S., G. A. Sorial and J. W. Weaver (2006). Dispersant effectiveness on oil spills e impact of salinity. *ICES J. Mar. Sci.*, 63: 1418-1430.

Chapman, H., K. Purnell, R. J. Law and M.F. Kirby (2007). The use of chemical dispersants to combat oil spills at sea: A review of practice and research needs in Europe. *Mar. Pollut. Bull.*, 54:827-838.

Chianelli, R. R.; M. Siadati, A. Mehta, J. Pople, O.L. Carbognani and L.Y. Chiang (2007). Self-assembly of asphaltene aggregates: synchrotron, simulation and chemical modelling techniques applied to problems in the structure and reactivity of asphaltenes. In: *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, Mullins, O. C.; Sheu, E. Y.; Hammami, A.; Marshall, A. G., Eds. Springer: New York, 2007;

Clayton, J. R. (1992). Oil spill dispersants: mechanisms of action and laboratory tests. C K Smoley & Sons. pp. 9–23. ISBN 0-87371-946-8.

Daling, P.S., D. Mackay, N. Mackay, and J.P. Brandvik (1990). Droplet size distributions in chemical dispersant of oil spills: towards a mathematical model. *Oil Chem. Pollut.*, 7; 173-198.

Delille, D., F. Coulon and É Pelletier (2007). Long term changes of bacterial abundance, hydrocarbon concentration and toxicity during a biostimulation treatment of oil-amended organic and mineral sub-Antarctic soils. *Polar Biol*: 30: 925-933

Delille, D., É. Pelletier, A.R. Blanco and J.-F. Ghiglione (2009). Effects of nutrient and temperature on degradation of petroleum hydrocarbons in sub-Antarctic coastal seawater. *Polar Biol.*, 32 :1521-1528.

Delvigne, G.A.L., and C.E. Sweeney (1988). Natural dispersion of oil. *Oil Chem. Pollut.*, 3 : 281-310.

Dussauze, M., K. Pichavant-Rafini, S. Le Floch, P. Lemaire and M. Theron (2015). Acute toxicity of chemically and mechanically dispersed crude oil on juvenile sea bass (*Dicentrarchus labrax*): Absence of synergistic effects between oil and dispersants. *Environ Toxicol Chem.* In press.

Environment Canada (Environmental Protection Service) (1980). A selected bibliography on the fate and effects of oil pollution relevant to the Canadian marine environment. 2nd Edition. Environmental Impact Control Directorate, report EPS 3-EC-80-5, 191 pp. Ottawa, Canada.

Environment Canada (Environmental Protection Service) 1982. Oil and dispersants in Canadian seas – Research appraisal and recommendations (J.B. Sprague, J.H. Vandermeulen, P.G. Wells, edit.). Environmental Impact Control Directorate, report EPS 3-EC-82-2, 185 pp. Ottawa, Canada.

Environment Canada (2013). Properties, composition and marine spill behaviour, fate and transport of two diluted bitumen products from the Canadian oil sands. Federal Government Technical Report, Ottawa, Canada. 85 pp.

Etkin, D.E. (1998). Factors in the dispersant use decision-making process: historical overview and look to the future. *Proceedings of the Twenty-First Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar*: pp. 281-304.

Fisheries and Environment Canada (Environmental Protection Service) (1978). A selected bibliography on oil spill dispersants. Environmental Impact Control Directorate, report EPS 3-EC-78-2, 98 pp. Ottawa, Canada.

Fingas, M., I. Bier, M. Bobra and S. Callaghan (1991). Studies on the physical and chemical behavior of oil and dispersant mixtures. *Oil spill conference proceeding, American Petroleum Institute*, p. 5419-426.

Fingas, M., Wang, Z.D., Fieldhouse, B.G., and Smith, P. (2003). The correlation of chemical characteristics of an oil to dispersant effectiveness. *Proceedings of the 26th Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar*. Environment Canada, Ottawa, Canada, pp. 679–730

Fingas, M. F. (2013). The basics of oil spill cleanup. Boca Raton, Fla., CRC Press/Taylor & Francis.

Gardiner, W. W., J. Q. Word, J. D. Word, R. A. Perkins, K. M. McFarlin, B. W. Hester, L. S. Word and C. M. Ray (2013). The acute toxicity of chemically and physically dispersed crude oil to key Arctic species under Arctic conditions during the open water season. *Environ. Toxicol. Chem.*32: 2284-2300.

Geitner, N. K., B. Wang, R. E. Andorfer, D. A. Ladner, P. C. Ke and F. Ding (2014). Structure-function relationship of PAMAM dendrimers as robust oil dispersants. *Environ. Sci. Technol.* 48: 12868-12875.

Gong, Y., J. Fu, S. E. O'Reilly and D. Zhao (2015). Effects of oil dispersants on photodegradation of pyrene in marine water. *J. Hazard Mater.* 287: 142-150.

Gong, Y., X. Zhao, S. O'Reilly, T. Qian and D. Zhao (2014). Effects of oil dispersant and oil on sorption and desorption of phenanthrene with Gulf Coast marine sediments. *Environ. Pollut.* 185: 240–249.

Gray, J. L., L. K. Kanagy, E. T. Furlong, C. J. Kanagy, J. W. McCoy, A. Mason and G. Lauenstein (2014). Presence of the Corexit component dioctyl sodium sulfosuccinate in Gulf of Mexico waters after the 2010 Deepwater Horizon oil spill. *Chemosphere* 95: 124-130.

- Hinkle, A., E.J. Shin, M.W. Liberatore, A.M. Herring and M. Batzle (2008). Correlating the chemical and physical properties of a set of heavy oils from around the world. *Fuel*, 87 : 3065-3070.
- Holmes, N.A., (1969). Effects of Torrey Canyon pollution on the marine life. In: *Oil on the sea* (D. P. Hoult, éd.), p. 1-3. Plenum Press, New-York, 114 pp.
- Lee, K., Z. Li, B. Robinson, P.E. Kepkay, M. Blouin, et B. Doyon (2011) Field Trials of *in-situ* Oil Spill Countermeasures in Ice-Infested Waters. International Oil Spill Conference Proceedings: March 2011, Vol. 2011, No. 1, p. 211-160.
- Ji, Z., G., W. R. Johnson and G. L. Wikel (2014). Statistics of extremes in oil spill risk analysis. *Environ, Sci, Technol*, 48: 10505-10510.
- Li, Z., K. Lee, T. King, M.C. Boufadel and A.D. Venosa (2010). Effects of temperature and wave conditions on chemical dispersion efficacy of heavy fuel oil in an experimental flow-through wave tank. *Mar. Pollut. Bull.*, 60, 1550-1559.
- Liu, Y., R. H. Weisberg, C. Hu, and L. Zheng, (2011). Tracking the deepwater horizon oil spill: a modeling perspective. *Eos*, 92: 45-52.
- Martin, J. D., J. Adams, B. Hollebone, T. King, R. S. Brown and P. V. Hodson (2014). Chronic toxicity of heavy fuel oils to fish embryos using multiple exposure scenarios. *Environ. Toxicol. Chem.* 33: 677-687.
- Martinelli, F. N. 1984. The status of Warren Spring Laboratory's rolling flask test. p. 55-68 *In Oil Spill Chemical Dispersants, Research, Experience, and Recommendations*. ASTM STP 840. O. E. Allen, ed. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, Pennsylvania.
- McFarlin, K. M., R. C. Prince, R. Perkins and M. B. Leigh (2014). Biodegradation of dispersed oil in Arctic seawater at -1 °C. *PLOS One* 9: e84297.
- Mitchell, F. M. and D. A. H. (2000). The acute and chronic toxicity of the dispersants Corexit 9527 and 9500, water accommodated fraction (WAF) of crude oil, and dispersant enhanced WAF (DEWAF) to *Hydra viridissima* (green hydra). *Wat. Res.* 34: 343-348.
- Mukherjee, B., J. Turner and B. A. Wrenn (2011). Effect of oil composition on chemical dispersion of crude oil. *Environ. Eng. Sci.*, 28: 497-506.
- Mukherjee, B. B.A. Wrenn and P. Ramachandran (2012). Relationship between size of oil droplet generated during chemical dispersion of crude oil and energy dissipation rate: Dimensionless, scaling, and experimental analysis. *Chem. Eng. Sci.*, 68, 432-442.
- Committee on Effectiveness of Oil Spill Dispersants. (1989). *Using oil spill dispersants on the sea*. National Research Council (U.S.). Washington, D.C., National Academy Press. 335 pp.
- National Research Council (NRC). (2005). *Oil Spill Dispersants: Efficacy and Effects*. Washington, DC: National Academies Press.

OSAT (2011). Summary report for fate and effects of remnant oil in the beach environment. Operation Science Advisory Team (OSAT-2). US Coast Guard.

Ozhan, K. and S. Bargu (2014). Distinct responses of Gulf of Mexico phytoplankton communities to crude oil and the dispersant Corexit 9500A under different nutrient regimes. *Ecotoxicology* 23: 370-384.

Parkham, P. (2010). Oil spills: legacy of the *Torrey Canyon*. *The Guardian*, 24 June 2010. <http://www.theguardian.com/environment/2010/jun/24/torrey-canyon-oil-spill-deepwater-bp> (consulté 04-04-2015.)

Parker A.M., I. Ferrer, E.M. Thurman, F.L. Rosario-Ortiz, and K.G. Linden (2014). Determination of COREXIT components used in the Deepwater Horizon cleanup by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry. *Anal. Met.*, 6: 5498-5502.

Parker, S. L., J. Lipman, J. A. Roberts and S. C. Wallis (2015). A simple LC-MS/MS method using HILIC chromatography for the determination of fosfomycin in plasma and urine: application to a pilot pharmacokinetic study in humans. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 105: 39-45.

Pelletier, É., D. Delille and B. Delille (2004). Crude oil bioremediation in sub-Antarctic intertidal sediments: chemistry and toxicity of oiled residues. *Mar, Environ. Res.* 57:311-327

Perhar, G., and G.B. Arhonditsis (2014). Aquatic ecosystem dynamics following petroleum hydrocarbon perturbations: A review of the current state of knowledge. *J. Great Lakes Res.*, 40 (Suppl. 3), 56-72.

Place, B., B. Anderson, A. Mekebri, E. T. Furlong, J. L. Gray, R. Tjeerdema and J. Field (2010). A role for analytical chemistry in advancing our understanding of the occurrence, fate, and effects of Corexit oil dispersants. *Environ. Sci. Technol.* 44: 6016-6018.

Place B.J., M.J. Perkins, E. Sinclair, A.L. Barsmian, P.R. Blakemore, and J.A. Field (2015). Trace analysis of surfactants in Corexit oil dispersant formulations and seawater. *Deep-Sea Res, Part II* (in press)

Prince, R. C. and J. D. Butler (2014). A protocol for assessing the effectiveness of oil spill dispersants in stimulating the biodegradation of oil. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21: 9506-9510.

Prince R.C. (2015). Oil spill dispersants: boon or bane? *Environ. Sci. Technol.*, 49: 6376-6384.

Reed, M., E. Johansen, J.B. Brandvik, P. Daling, A. Lewis, R. Fiocco, D. Mackay and R. Prentki (1999). Oil spill modeling towards the close of the 20th century: Overview of the state of the art. *Spill Sci. Technol. Bull.*, 5: 3-16.

Rico-Martinez, R., T. W. Snell and T. L. Shearer (2013). Synergistic toxicity of Macondo crude oil and dispersant Corexit 9500A to the *Brachionus plicatilis* species complex (Rotifera). *Environ. Pollut.* 173: 5-10.

- Riehm, D.A. and A.V. McCormick (2014). The role of dispersants interfacial tension in effective crude oil dispersion. *Mar. Pollut. Bull.* 84: 155-163.
- Rodd, A. L., M. A. Creighton, C. A. Vaslet, J. R. Rangel-Mendez, R. H. Hurt and A. B. Kane (2014). Effects of surface-engineered nanoparticle-based dispersants for marine oil spills on the model organism *Artemia franciscana*. *Environ. Sci. Technol.*, 48: 6419-6427.
- Schrope, M. (2013). Researchers debate oil-spill remedy. *Nature*, 493: 461.
- Shaw, D. J. (1980). *Introduction to colloid and surface chemistry*. London ; Butterworths, 273 pp.
- Seidel, M., S. Kleindienst, T. Dittmar, S.B. Joye, and P.M. Medeiros (2015). Biodegradation of crude oil and dispersants in deep seawater from the Gulf of Mexico: Insights from ultra-high resolution mass spectrometry. *Deep-Sea Res., Part 2*, (in press).
- Speight, J. G. (2014). *The chemistry and technology of petroleum*. Boca Raton, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Strausz, O. P. and E.M. Lown (2003). *The Chemistry of Alberta Oil Sands, Bitumens, and Heavy Oils*. AERI: Calgary, AB.
- Swirling Flask Dispersant Effectiveness Test, (1994). Revised Standard Dispersant Toxicity Test and Bioremediation Agent Effectiveness Test. Appendix C to 40 CFR 300.
- Trudel, K. R.C. Belore, J.V. Mullin and A. Guarino (2010). Oil viscosity limitation on dispersibility of crude oil under simulated at-sea conditions in a large wave tank. *Mar. Pollut. Bull.*, 60: 1606-1614.
- US EPA (2015). National Contingency Plan Product Schedule (May 2015) <http://www2.epa.gov/sites/production/files/2013-08/documents/schedule.pdf>
- White, D., Ask, I., and Behr-Andres, C. (2002). Laboratory study on dispersant effectiveness in alaskan seawater. *J. Cold Reg. Eng.*, 16: 17–27.
- Yan, Z., J.A.W. Elliott and J.H. Masliyah (1999). Roles of various bitumen components in the stability of water-in-diluted-bitumen emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 22: 329–337
- Zhao, X., Y. Gong, S. E. O'Reilly and D. Zhao (2015). Effects of oil dispersant on solubilization, sorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment-seawater systems. *Mar. Pollut. Bull.* 92: 160-169.
- Zuijdgeest, A. and M. Huettel (2012). Dispersants as used in response to the MC252-spill lead to higher mobility of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil-contaminated Gulf of Mexico sand. *PLoS One* 7: e50549.