

Fiche accidentologie du IEVOLI SUN 2000

Table des matières

L'accident	2
Circonstances	2
Organisation des opérations	3
Connaissance du produit : Méthyl Ethyl Cétone ou MEC.....	4
Connaissance du produit : Alcool Iso Propylique ou IPA.....	6
Connaissance du produit : styrène.....	8
Observations et mesures.....	9
Caractéristiques et comportements généraux des 3 produits chimiques	10
Comportement du MEC et de l'IPA étudiés au CEDRE.....	12
Comportement du styrène étudié au CEDRE.....	13
Styrène : essais d'écotoxicité et tests organoleptiques effectués au CEDRE.....	19
Le traitement de l'épave.....	20
Autres accidents avec déversement de styrène.....	21
Cas de pompages d'hydrocarbures similaires	23

L'occident

Le lundi 30 octobre 2000 à 4h30, le CROSS Corsen reçoit un appel de détresse d'un chimiquier battant pavillon italien, le *levoli Sun*. Il se trouve en pleine tempête à 45 nautiques au nord de l'île de Batz, avec un équipage de 14 personnes. Il vient de Fawley (Royaume-Uni) et fait route vers Barcelone avec 6 000 tonnes de produits chimiques à bord.

Le capitaine signale une voie d'eau dans son double-fond, sur l'avant. Le préfet maritime de l'Atlantique envoie l'*Abeille Flandre*, prépositionnée à Ouessant, porter assistance au navire. Un Super Frelon et une équipe d'évaluation sont appelés pour intervenir. Sur zone à 8h05, ils constatent l'état grave du navire et procèdent à l'hélicoptère de l'équipage. L'opération est achevée avec un plein succès à 9h20. A 12h00, le préfet maritime déclenche le plan Polmar-mer.

L'*Abeille Flandre* arrive sur zone. Compte tenu des conditions météo-océaniques, le risque d'un échouement et d'une pollution majeure sur le littoral des Côtes d'Armor apparaît rapidement comme une évidence. Après analyse des options possibles, une équipe est hélitreuillée à bord du *levoli Sun* et passe une remorque à l'*Abeille Flandre*. Le remorquage commence à 17h15, route à 4 nœuds au Nord-Est, la seule possible compte tenu des conditions météorologiques et de la situation du navire.

Le 31 octobre, à 9h00, aux deux tiers du chemin vers l'abri du Cotentin, le *levoli Sun* sombre à 9 nautiques au nord des Casquets (12 d'Aurigny et 20 du cap de la Hague) par 70 m de fond.

Circonstances

En quelques heures, la situation a changé de mains. C'est maintenant le préfet maritime de la Manche et de la Mer du Nord qui prend la conduite des opérations côté français. Il sait, depuis le 30 octobre en fin de journée, que le navire a 160 tonnes de fioul lourd et 40 tonnes de diesel en soute et que sa cargaison se compose de 3 998 tonnes de Styrène, de 1027 tonnes de Méthyl Ethyl Cétone (MEC) et de 996 tonnes d'Alcool Iso Propylique (IPA).

Styrène	
Quantité (tonnes)	3 998
Propriétaire	Shell, Hollande
Provenance	Rotterdam, Pays-Bas
Destination	Berre, France
Méthyl Éthyl Cétone (MEC)	
Quantité (tonnes)	1 027
Propriétaire	Exxon, Royaume-Uni
Provenance	Fawley, Royaume-Uni

Destination	Gênes, Italie
Alcool isopropylique (IPA)	
Quantité (tonnes)	996
Propriétaire	Esso Chemical, Belgique
Provenance	Rotterdam, Pays-Bas
Destination	Barcelone, Espagne

Compte tenu du risque potentiel de pollution atmosphérique généré par la présence de styrène dans la cargaison et de pollution de l'eau par le fioul de propulsion, des missions de surveillance aérienne et nautique sont immédiatement lancées à l'aide de navires et d'aéronefs français et britanniques. La circulation maritime est modifiée. Les premières observations ne laissent apparaître que quelques nappes.

Organisation des opérations

Le navire a coulé dans les eaux internationales, à la limite entre les eaux françaises, britanniques et anglo-normandes. Immédiatement, dans le cadre du Manche Plan, les autorités anglaises envoient plusieurs représentants de la Maritime and Coastal Agency (MCA) à Cherbourg où le préfet maritime a activé son PC Polmar. De son côté, le préfet de la Manche déclenche le plan Polmar-Terre le mardi 31 octobre à 19h00. Il établit le PC Polmar rassemblant l'ensemble des services à la préfecture de Saint-Lô.

La zone de défense Ouest, coordinateur Polmar -Terre, a ouvert à son tour, le 1^{er} novembre, une cellule *levoli Sun* dans son PC zonal de Rennes, toujours opérationnel sur la pollution de l'*Erika*.

Un dialogue approfondi, piloté par le Secrétaire Général de la Mer, est engagé entre les experts nationaux et ceux de l'armateur, quant aux solutions techniques de traitement du risque représenté par l'épave. Après accord des autorités anglaises et françaises, l'armateur et son P&I Club passent un contrat avec Smit Tak Co, le 10 avril 2001, en vue d'intervenir sur la cargaison du *levoli Sun* : le largage contrôlé dans la mer du MEC, de l'IPA et du diesel puis le pompage du styrène et du fioul lourd. Le traitement de l'épave s'est terminé le 31 mai 2001.

La coopération internationale a très rapidement et très efficacement fonctionné lors de cet accident. Le Manche Plan a été mis en œuvre avec les britanniques qui ont été étroitement associés à toutes les phases de l'opération. Le *Neuwerk* navire spécialisé allemand a été mobilisé dans le cadre de l'Accord de Bonn. Des échanges permanents d'information ont eu lieu avec la Commission Européenne. A l'initiative du gouvernement italien, 7 experts sont venus aider leurs homologues français dans le cadre de la Task Force d'intervention européenne.

Un an après l'*Erika*, l'accident du *levoli Sun* est là pour nous rappeler que les pollutions par hydrocarbures dues à des pétroliers ne sont pas les seuls dangers qui menacent

nos côtes.

En termes de sécurité humaine, de pollution du milieu marin, les chimiquiers peuvent représenter un danger bien plus important, par les produits qu'ils transportent, sans oublier leur fioul de propulsion.

De plus, cet accident a montré une fois encore les limites des connaissances en matière :

- de comportement des produits chimiques déversés dans l'eau de mer ou retenus dans les citernes d'un navire au fond ;
- de leur impact potentiel sur la flore et la faune marines.

Dans ce cas encore les aspects environnementaux et économiques seront liés.



Le levoli Sun en train de sombrer

Connaissance du produit : Méthyl Ethyl Cétone ou MEC

1 - Caractéristiques

- synonymes : MEETCO, butanone, 2-butanone, butane-2-one, méthyl acétone, méthylpropanone
- formule : C_4H_8O ou $CH_3COCH_2CH_3$ · masse moléculaire : 72,10 · cat. MARPOL : III
- code danger n° UN : 1193 · n° CAS : 78-93-3 · classe IMDG : 3.2 · classe danger : 33
- aspect, état à température ambiante (20°C) : liquide incolore, odeur agréable proche acétone (DMK)
- densité relative a l'eau : 0,81 · densité relative a l'air : (vapeur) 2,4
- point de fusion : -86°C · point d'ébullition : +79,6°C
- point d'éclair : -6 à -1°C · pression de vapeur : 77,5 mm Hg (20°C)
- solubilité dans l'eau : 353 g/L (à 10°C) / 263 g/L (à 20°C)
- % évaporation / % dissolution : 44% / 56%

2 - Comportement physico-chimique du produit

- stabilité : produit stable.
- dans l'air : très volatil, mélange explosif avec l'air (LIE : 1,8 – LES : 11,5% vol.), vapeurs plus lourdes que l'air. Auto-inflammation à 505-515°C.
- dans l'eau : pas de réaction mais très soluble.
- réactivité avec d'autres produits : peut réagir avec les oxydants, violent avec l'oléum, les acides chlorosulfonique, sulfurique et nitrique, les amines aliphatiques...

3 - Techniques de lutte en cas de déversements

- mesures d'urgence :
 - isoler : 50 m autour du site
 - rester en amont du vent
 - éviter les points bas et aérer avant de pénétrer dans un endroit clos
 - éliminer toute source d'allumage, si possible : arrêter la fuite.
 - empêcher l'infiltration dans les égouts, le sous-sol, les endroits clos, le plan d'eau du port... par des merlons ou des digues de terre ou de sable.
 - éviter de toucher le produit et de respirer ses vapeurs (demeurer au vent)

Possibilités de transfert ou de transbordement : pompe anti-déflagrante, cuve de stockage plastique (polyéthylène, polypropylène, butyle).

- déversement sur terre-plein ou à quai : évacuer une bande de 300 m sous le vent, confiner puis récupérer ou laisser évaporer selon le volume et la faisabilité.
- déversement dans l'eau : contenir l'expansion du produit par barrage flottant, récupérer par écrémage s'il y a une nappe de plus d'un mm, sinon laisser évaporer en surveillant les sources éventuelles d'allumage.

4 - Risques pour les intervenants

- limites d'intervention : risque majeur = extrême inflammabilité à caractère explosif en mélange avec l'air, propagation des vapeurs lourdes au ras du sol ou du plan d'eau (après étalement rapide dans les égouts, darse, port...).
- risques d'intoxication : limite d'exposition pour 1 heure de 100 ppm dans l'air (290 mg/m³). Avertissement par l'odeur agréable perceptible dès 2 ppm soit 6mg/m³ (selon sensibilité de l'odorat de 1 à 150 mg/m³).
- le contact direct accidentel de la peau avec le liquide ne présente pas de danger (décoloration temporaire pour 5 mn de contact).
- choix des équipements de protection : oui, appareil respiratoire autonome, tenue de protection complète, gants et bottes de caoutchouc.

5 - Risques pour l'environnement

- effets immédiats : faible toxicité sur les poissons ($LC_{50}=1,3$ à $8,9$ g/L) mais risque de production de composés organohalogénés plus toxiques que le MEK initial, si le milieu contient des halogènes libres.

- persistance : décomposition photochimique rapide dans l'air. Dans le sol ou en milieu aqueux, pas de bioaccumulation (biodégradation rapide : par ex. 20 mg/L disparaissent en 2 à 3 jours en milieu aqueux aérobie).

Connaissance du produit : Alcool Iso Propylique ou IPA

1 - Caractéristiques

- synonymes : IPA, Alcool isopropylique, Alcool propylique secondaire, Isopropanol, 2-Hydroxypropane, 2-Propanol, Dimethylcarbinol, Propanol, Hartosol, Propol

- formule : C_3H_8O ou $(CH_3)_2CH-OH$ · masse moléculaire : $60,10$ · cat. MARPOL : III

- code danger n° UN : 1219 · n° CAS : 67-63-0 · classe IMDG : 3.2 · classe danger : 33

- aspect, état à température ambiante ($20^\circ C$) : liquide mobile incolore, odeur d'alcool

- densité relative à l'eau : $0,785$ à $20^\circ C$ · densité relative à l'air : $2,67$

- point de fusion : -86 à $-89^\circ C$ · point d'ébullition : $+82,4^\circ C$

- point d'éclair : $+12^\circ C$ · pression de vapeur : 32 mm Hg à $20^\circ C$ (57 mm Hg à $30^\circ C$)

- solubilité dans l'eau : soluble en toute proportion et miscible dans l'alcool, l'acétone...

- % évaporation / % dissolution : 19% / 81% · viscosité : $78-79$ cst à $20^\circ C$, 85 cst à $25^\circ C$

2 - Comportement physico-chimique du produit

- stabilité : produit stable.

- dans l'air : très inflammable et volatil surtout en cas de déversement à terre (point d'inflammation $400^\circ C$), explosif pour des températures $> 12^\circ C$, limites d'explosion = $2,3$ à $12,7\%$ vol.

- dans l'eau : flotte et se mélange (dissolution totale avec dégagement de chaleur) ; selon la température et le vent légère évaporation ; non corrosif.

- réactivité avec d'autres produits : réaction violente avec les oxydants puissants, l'aluminium à chaud, les acides sulfurique et nitrique, les amines aliphatiques, les bases fortes, les isocyanates...

3 - Techniques de lutte en cas de déversements

- mesures d'urgence :

- isoler 50 m autour du site
- rester en amont du vent
- éviter les points bas
- aérer avant de pénétrer dans un endroit clos
- éliminer toute source d'allumage, si possible : arrêter la fuite.
- empêcher l'infiltration dans les égouts (boucher les avaloirs), les endroits clos (risque d'explosion) et l'atteinte du plan d'eau du port par des merlons ou des digues de terre ou de sable.
- éviter de toucher le produit et de respirer ses vapeurs (demeurer au vent).

- possibilités de transfert ou transbordement : utiliser une pompe anti-déflagrante et une cuve de stockage plastique (polyéthylène, polypropylène, butyle).

- déversement sur le terre-plein ou à quai : évacuer une bande de 300 m sous le vent, drainer et confiner pour récupérer ou absorber en point bas. En fin de chantier, laver à l'eau ou laisser évaporer les traces résiduelles.

- déversement dans l'eau : si l'on a pu empêcher l'arrivée au plan d'eau, le confinement est impossible (dissolution totale rapide). Laisser l'alcool se disperser et s'évaporer en surveillant les sources éventuelles d'allumage.

4 - Risques pour les intervenants

- limites d'intervention : risque majeur = l'inflammabilité à caractère explosif en mélange avec l'air, propagation des vapeurs lourdes au ras du sol ou du plan d'eau (après étalement rapide dans les égouts, darse, port...).

- risques d'intoxication : peu toxique, le seuil d'exposition est de 400 ppm (980 mg/m³) sur courte durée : 15mn (IDLH) et de 3 100 ppm pour une exposition de 8h (TLV).

Avertissement du danger par perception de l'odeur entre 40 et 100 ppm. Risque de nausée, vomissement et effet narcotique à haute dose > 500 ppm.

- choix des équipements de protection : contrôle à l'explosimètre. Tenue de protection selon besoins. En espace clos et/ou longue durée : protection des voies respiratoires.

5 - Risques pour l'environnement

- effets immédiats : toxicité moyenne dans l'eau sur les poissons (LC50 de 900 à 1100 mg/L en 24h).

- persistance : pas de bioaccumulation. Biodégradation assez rapide dans l'eau (1/2 vie de quelques jours).

Connaissance du produit : styrène

1 - Caractéristiques

- synonymes : styrène monomère, Ethénylbenzène, Phényléthylène, Styrol, Vinylbenzène
- formule : $C_6H_5-CH=CH_2$ · masse moléculaire : 104,14 · cat. MARPOL : B
- code danger n° UN : 2055 · n° CAS : 100-42-5 · classe IMDG : 3.3
- aspect, état à température ambiante (20°C) : incolore à jaune pâle
- densité relative à l'eau : 0,906 · densité relative à l'air : 3,6
- point de fusion : -30,6°C · point d'ébullition : 145,2°C
- point d'éclair : 31°C · pression de vapeur : 670 Pa à 20°C
- solubilité dans l'eau : 40 mg dans 1 L d'eau distillée à 13°C, 20 mg dans 1 L d'eau de mer à 13°C (données Cedre)
- IDLH / TWA : 700 ppm / 50 ppm · viscosité : 0,7 mpa.s à 25°C

2 - Comportement physico-chimique du produit

- stabilité : la stabilité est assurée par ajout d'inhibiteur de polymérisation (exemple : 4-tert-Butylcatechol) à une teneur allant de 10 à 15 ppm.
- dans l'air : très volatil, mélange explosif avec l'air (LIE : 1,1% - LSE : 6,1% vol.), température d'auto-inflammation : 490°C, vapeurs plus lourdes que l'air avec un seuil d'odeur de 0,1 ppm.
- dans l'eau : insoluble mais sous l'action de la lumière solaire le produit peut polymériser.
- réactivité avec d'autres produits : peut réagir violemment avec les agents oxydants forts de type peroxydes ainsi qu'avec les bases, les acides et les halogénures.

3 - Techniques de lutte en cas de déversements

- mesures d'urgence :
 - confiner les populations dans un rayon de 500 m autour de la nappe
 - en cas d'incendie, le styrène risque d'exploser en masse : évacuer dans un rayon de 1 km (distance dépend des quantités mises en jeu)
 - rester en amont du vent
 - éviter les points bas
 - aérer avant de pénétrer dans un endroit clos.
 - empêcher l'infiltration dans les égouts (boucher les avaloirs) et les endroits clos (risque d'explosion).

- déversement sur terre-plein ou à quai : évacuer une bande de 500 m sous le vent, drainer et confiner pour récupérer ou absorber en point bas. Éviter l'atteinte du plan d'eau du port par des merlons ou des digues de terre ou de sable.
- déversement dans l'eau : si possible empêcher la nappe d'atteindre les rives ou le rivage à l'aide de barrages flottants, puis envisager de la confiner avant de la récupérer, de l'absorber.

4 - Risques pour les intervenants

- limites d'intervention : risque majeur = l'inflammabilité à caractère explosif, propagation des vapeurs qui rend difficile une intervention sur plan d'eau.
- risques d'intoxication : produit classé irritant pour les yeux ; l'aspiration de produit dans les poumons au-delà d'un certain seuil peut être à l'origine d'une pneumonie chimique. Une exposition répétée peut provoquer des lésions du foie ainsi que des atteintes du système nerveux.
- appareils de mesure : contrôle à l'aide d'un explosimètre, d'un détecteur à photoionisation (type PID équipé de la lampe appropriée au styrène) ainsi que de tubes réactifs Draeger :

- Monostyrolène 10/a n°6723301 de 10 à 200 ppm ;
- Monostyrolène 10/b n°6733141 de 10 à 250 ppm ;
- Monostyrolène 10/c n°CH27601 de 50 à 400 ppm.

- choix des équipements de protection : porter une combinaison étanche aux liquides et aux vapeurs organiques (type 3) et un masque respiratoire complet (yeux, bouche et menton) équipé d'un filtre anti-gaz et vapeur organique de type A2. Des gants type laminé polyéthylène éthyl vinyl alcool.

Attention : le caoutchouc butylique, le néoprène et le chlorure de polyvinyle ont un temps de protection inférieur à 1 h.

5 - Risques pour l'environnement

- effets immédiats : produit considéré comme toxique (toxicité aiguë de 1 à 10 mg/l) et la concentration prévisible sans effet est de 41 micro-g/l. En eau de mer, la toxicité varie entre 2 à 100 mg/l selon les organismes en cause.

- persistance : produit peu bioaccumulable, persistance estimée à environ 1 semaine.

Observations et mesures

Comités d'experts

Début novembre, les comités d'experts mobilisés par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) et, à Rennes, par le Préfet délégué à la zone de défense Ouest, ont précisé les caractéristiques du risque présenté par le styrène et les mesures à prendre pour assurer la protection des intervenants et, le cas échéant, des populations littorales (en cas d'inhalation de vapeurs de styrène ou de consommation de produits de la mer ayant absorbé du styrène).

À l'initiative du comité national d'experts mis en place par le Ministère de

L'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, plusieurs expériences ont été engagées dans les installations du CEDRE pour étudier le comportement du styrène à la surface de l'eau, les risques de polymérisation dans le navire et la contamination, en cas de fuite, de produits halieutiques (crabes, moules et huîtres) avec analyses par le laboratoire municipal de Rouen et tests olfactifs par l'IPSN (Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire).

Observations et mesures

En mer, outre les actions de police de la navigation et de protection des navigateurs, la Marine nationale a coordonné, en coopération étroite avec les autorités et les moyens britanniques, des opérations de détection et de mesure des polluants. Une surveillance régulière des abords de l'épave a été assurée à l'aide de ses moyens aéronautiques (avions et hélicoptères), de ceux des douanes et des garde-côtes anglais, afin de détecter d'éventuelles traces de polluants en surface.

Avec ces moyens et ceux des Affaires maritimes, des prélèvements d'air et d'eau ont été régulièrement effectués au profit du comité d'experts de la zone de défense Ouest. La plupart des prélèvements ont été analysés par le LASEM (Laboratoire d'Analyse, de Surveillance et d'Expertise de la Marine) de Cherbourg. À terre et à Aurigny, durant les premières semaines, les marins-pompiers de Marseille et une Unité d'Instruction et d'Intervention de la Sécurité Civile (UIISC) ont été placés sous l'autorité du Préfet de la Manche pour réaliser un réseau de détection des vapeurs de styrène dans l'atmosphère, dont les mesures se sont toujours révélées négatives.

De son côté, l'Ifremer a également mis en place un réseau de surveillance de la qualité du milieu marin pour analyser l'eau et la matière vivante.

Caractéristiques et comportements généraux des 3 produits chimiques

Méthyl Ethyl Cétone (MEC)

Le Méthyl Ethyl Cétone (MEC) est utilisé dans la synthèse des solvants (peintures, colles), comme solvants d'extraction (papiers, déparaffinage des huiles) et en synthèse organique. C'est un produit stable très volatil et explosif en mélange avec l'air. Ses vapeurs, plus lourdes que l'air et son odeur agréable, sont perceptibles à une concentration de 2 ppm. Selon MARPOL, ce produit est classé III comme l'IPA.

Méthyl Ethyl Cétone (MEC)

Formule	CH ₃ CO C ₂ H ₅
Code danger	N° UN : 1193 - Classe IMDG : 3.2
Aspect à 20%	Liquide incolore, odeur d'acétone
Densité relative	Eau : 0,81 - Air : 4,4
Point d'éclair	- 6 à -4°C

Solubilité	Très soluble dans l'eau : 353 g/l à 0°C
------------	--

Alcool Iso Propylique (IPA)

L'Alcool Iso Propylique est utilisé dans la synthèse des solvants (peintures, vernis), l'extraction des huiles essentielles, la purification de produits pharmaceutiques, la déshydratation du sucre, de l'amidon, du platine, en synthèse organique et dans les antigels. C'est un produit stable très inflammable et très volatil. Il flotte et se mélange à l'eau. Il est classé III selon MARPOL : substance pratiquement non toxique pour la vie aquatique, pas de bioaccumulation dans le sol ou en milieu aqueux. Les risques de toxicité présentés par l'IPA pour l'homme et l'environnement sont donc très faibles. Le risque porte plutôt sur l'incendie-explosion en cas de dégagement massif dans l'air.

Formule	$(CH_3)_2 - CH - OH$
Code danger	N° UN : 1219 - Classe IMDG : 3.2
Aspect à 20%	Liquide mobile incolore
Densité relative	Eau : 0,785 - Air : 2,67
Point d'éclair	+ 12°C
Solubilité	Soluble en toute proportion dans l'eau

Alcool Iso Propylique (IPA)

Styrène

Le styrène est un composé de base utilisé dans la fabrication des polymères et copolymères (polystyrène, ABS-Acrylonitrile Butadiène Styrène, caoutchouc synthétique, résines, polyesters, alkyles styrènes, résines échangeuses d'ions) et en synthèse organique. C'est un produit très volatil et explosif en mélange avec l'air. Pendant son transport, sa stabilité est assurée par l'ajout d'inhibiteur de polymérisation. Ses vapeurs, plus lourdes que l'air, sont classées irritantes pour les yeux et les poumons. Son seuil de détection olfactive est de 0,4 ppm. Selon MARPOL (classification créée par l'OMI-Organisation Maritime Internationale), ce produit entre dans la catégorie B : substances qui sont bioaccumulées et dont la persistance est de l'ordre d'une semaine ou inférieure à une semaine, ou qui sont susceptibles d'altérer les aliments d'origine marine, ou qui sont modérément toxiques pour la vie aquatique. En eau de mer, son seuil de toxicité immédiate varie entre 2 et 100 mg/l selon les organismes en cause. Le risque porterait donc essentiellement sur le panache formé par l'évaporation du produit en cas de déversement massif.

Styrène, styrène monomère

Formule	C ₆ H ₅ - CH = CH ₂
Code danger	N° UN : 2055 - Classe IMDG : 3.3
Aspect à 20%	Liquide incolore à jaune pâle
Densité relative	Eau : 0,906 - Air : 3,6
Point d'éclair	+ 31°C
Solubilité	280 mg/l à 20°C

Comportement du MEC et de l'IPA étudiés au CEDRE

Afin d'évaluer le comportement du MEC et de l'IPA en cas de relargage contrôlé, les cinétiques de dissolution de ces produits ont été étudiées au CEDRE dans une colonne de plexiglas, spécialement conçue à cet effet, de 3,5 m de hauteur et de 16 cm de diamètre, remplie d'eau de mer. Les produits ont été injectés à l'aide d'une pompe à des profondeurs et des débits variables. Afin de visualiser le comportement de ces produits, un colorant (le rouge organol) leur a été additionné.

Le MEC :

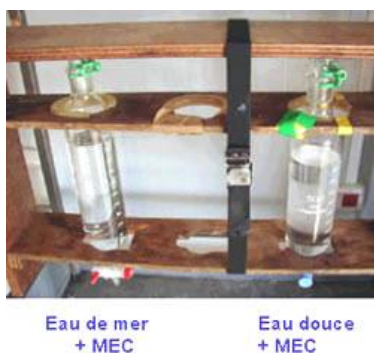
Mesure de la solubilité

- Dans l'eau de mer :

Des essais portant sur la solubilité du MEC dans l'eau de mer ont été réalisés au CEDRE à la demande du comité national d'experts *levoli Sun*. Une solubilité de 158 g/L à 25°C a été mesurée.

- Dans l'eau douce :

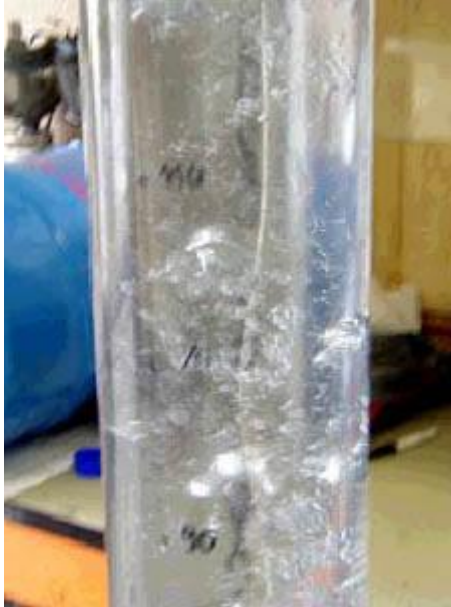
La solubilité est de 223 g/L à 25 °C.



Comportement du MEC

Malgré la forte solubilité du MEC dans l'eau de mer (158 g/L à 25°C), la quasi-totalité du produit arriverait en surface en cas de relargage brutal non contrôlé, le temps de remontée étant trop bref pour une bonne dissolution.

Par contre, si le débit est très faible, avec formation de bulles due au MEC, ces bulles n'atteignent pas la surface, le MEC s'étant dissout dans le parcours de remontée.



Méthyl Ethyl Cétone ©CEDRE



Méthyl Ethyl Cétone (MEC) + colorant ©CEDRE

Le MEC est classé comme produit soluble mais les résultats obtenus montrent que le relargage doit être effectué à faible débit. En effet, il n'est pas possible d'exclure la formation d'une nappe en surface, ayant potentiellement un impact sur l'environnement et sur les intervenants.

L'IPA :

Les tests réalisés ont montré que l'IPA est un produit qui se solubilise immédiatement dans l'eau de mer sans présenter de danger particulier.

Comportement du styrène étudié au CEDRE

Solubilisation

Afin de mieux appréhender les problèmes de solubilité en laboratoire, qui ne prennent en compte, dans la documentation, qu'une dissolution dans l'eau douce, un essai comparatif a été réalisé au laboratoire du CEDRE, avec de l'eau de mer et de l'eau distillée.

Les analyses ont révélé une solubilisation deux fois plus importante du styrène dans l'eau douce que dans l'eau de mer (40 mg/L contre 20 mg/L dans les conditions du test) ce qui doit conduire à reconsidérer la valeur de référence de 200 mg/L.

Évaporation

Des expérimentations en extérieur ont été réalisées afin d'appréhender le comportement du styrène après déversement à la surface de l'eau de mer (déversement de 10 litres de styrène à la surface d'un plan d'eau de 10 m² avec agitateur).

Les cinétiques d'évaporation et de dissolution ont été particulièrement étudiées ainsi que l'éventualité d'une polymérisation.



Déversement de styrène ©CEDRE

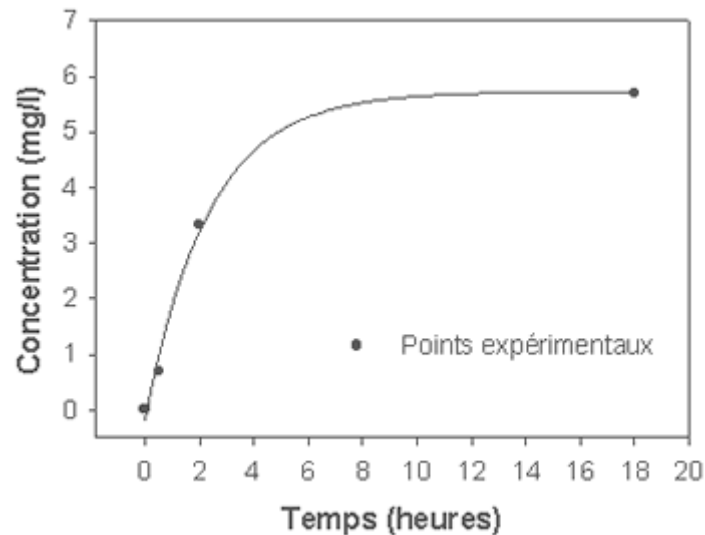
Concernant les processus d'évaporation, les mesures d'explosibilité sont restées tout au long de l'expérimentation inférieures au seuil de détection des appareils (deux explosimètres de marques différentes). Les analyses réalisées sur les dégagements gazeux par les sapeurs-pompiers de la ville de Brest n'ont pas révélé de façon significative la présence de styrène à l'état gazeux (emploi des tubes Dräger). Il est cependant à noter qu'une forte odeur de styrène se dégageait du bac expérimental.

Dissolution

Les échantillons prélevés afin d'évaluer les processus de dissolution ont permis de mettre en évidence l'évolution de la concentration en styrène dans la colonne d'eau. Cette courbe atteint son maximum après 18 heures. Il n'y avait plus de styrène à la surface de l'eau en fin de test et dans le même temps, plus de possibilité de dissolution.

La valeur maximale de 6 mg/l est bien inférieure aux valeurs de référence disponibles dans la littérature (de l'ordre de 200 mg/l).

La répartition du styrène en fin d'expérimentation est la suivante : 99,4 % dans l'air et 0,6 % dans la colonne d'eau.



Evaluation des processus de dissolution du styrène dans l'eau
©CEDRE

Polymérisation

L'aptitude à polymériser du styrène dans des conditions marines a été étudié au CEDRE. Après un temps de contact d'environ 2 heures, il apparaîtrait que le styrène puisse former des micro-émulsions. L'aspect du produit sous cette nouvelle forme était proche de celui d'un polymère mais les analyses ont montré qu'il s'agissait toujours du styrène monomère initial.

Dans ces conditions de test qui se veulent aussi réalistes que possible, le comportement principal du produit est donc l'évaporation. Le processus de dissolution est très limité (valeur maximale de 6 mg/l) et de toute manière très inférieure à la valeur de référence documentaire (dissolution allant jusqu'à 200 mg/l).



Mesure de l'explosivité ©CEDRE

Il est à noter qu'aucun risque d'explosivité n'a été décelé, ni des valeurs dans l'atmosphère supérieures à 10 ppm. Cependant, la différence d'échelle avec un déversement massif en mer ne permet pas de présumer des teneurs qui pourraient être atteintes dans un cas réel. Enfin, aucun phénomène de polymérisation n'a été détecté ; la formation de micro-émulsions sous l'action des vagues pourrait expliquer des colorations particulières du styrène et conduire à penser qu'il s'agit d'un produit différent.



Produit après déversement ©CEDRE



Prélèvement d'eau ©CEDRE

Ce qui est décrit ici ne vaut que dans les conditions de l'expérience et pour sa durée. Ces résultats ne doivent donc être pris que comme une indication. Le produit peut se comporter de manière sensiblement différente après un séjour sous pression, éventuellement en contact partiel avec de l'eau, puis une remontée en surface et un séjour en conditions maritimes réelles. Des prélèvements d'échantillons sur site sont essentiels pour lever le doute.

En complément de ce travail expérimental en extérieur, des analyses en laboratoire ont été réalisées afin de confirmer la composition du styrène, qui nous a été communiquée par Shell comme pur à 99,9%, avec :

- 12,7 mg/kg de stabilisateur (PTBC) ;
- 0,9 mg/kg de polystyrène ;
- 36 mg/kg d'aldéhyde ;
- 3 mg/kg de peroxyde ;
- moins de 0,2 mg/kg de chlore ;
- moins de 0,2 mg/kg de soufre ;
- 75 mg/kg d'eau.

Le message de SHELL, en date du 1er novembre 2000, précise que tous ces éléments sont typiques d'un styrène selon les normes ASTM (organisme de normalisation américain) en vigueur.

Informations complémentaires sur le styrène : selon le centre britannique (Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science) le styrène ne devrait pas polymériser en moins de :

- 170 jours à 15,6°C
- 1 an à 4-5°C

Ces éléments donnent donc un délai de 7 mois au moins sans polymérisation, dans les conditions de température à attendre sur zone.

Résultats des tests concernant l'étude de la polymérisation dans des conditions marines dont une partie a eu lieu dans un bassin extérieur d'eau de mer, l'autre partie au laboratoire.

Protocole

En extérieur :

Des cuves en inox de 160 et 200 litres ont été maintenues immergées dans un bassin extérieur d'eau de mer du CEDRE afin de déceler les premiers signes d'amorce d'une éventuelle polymérisation du produit, avec :

- du styrène stabilisé dans une cuve totalement hermétique (Pf),
- du styrène stabilisé dans une cuve faiblement ouverte sur l'eau du bassin grâce à une petite bonde (Po),
- du styrène stabilisé dans une cuve complètement ouverte (Go),
- du styrène non stabilisé dans une cuve complètement ouverte sur l'eau du bassin (Go ns).

Les cuves ont été immergées le vendredi 22 décembre 2000. Les analyses sont réalisées selon les protocoles communiqués par Shell Chimie.

Au laboratoire du CEDRE :

Un essai s'est déroulé en laboratoire à 30°C, à échelle réduite dans deux béchers en inox :

- l'un avec du styrène stabilisé et une circulation d'eau,
- l'autre avec du styrène stabilisé sans circulation d'eau.

Résultats

En extérieur :

Dans le bassin extérieur, seul le styrène sans inhibiteur de polymérisation, en contact large avec l'eau, a présenté un début de polymérisation sensible, mais qui reste encore très mineur (1%) (figure 1).

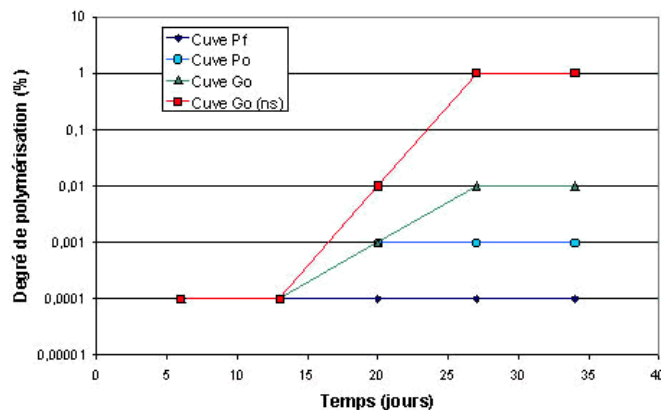


Figure 1: Cinétique de polymérisation du styrène contenu dans les cuves expérimentales ©CEDRE

En ce qui concerne le styrène additionné d'inhibiteur de polymérisation (pTBC), aucun processus de polymérisation n'a pu être mis en évidence. Cependant, il est important de souligner que la concentration en pTBC a considérablement chuté pour le styrène contenu dans les cuves ouvertes (Figure 2).

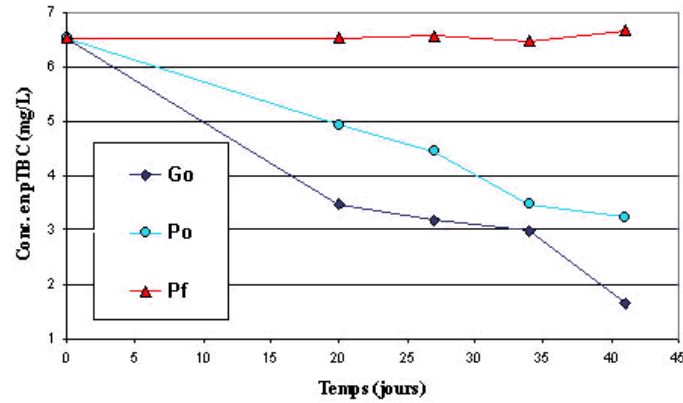


Figure 2 : Evolution des teneurs en pTBC du styrène des différentes cuves ©CEDRE

Au laboratoire :

Après 10 jours d'immersion dans de l'eau à 30°C (température où les processus de polymérisation sont plus rapides à se mettre en place), le styrène contenu dans les béciers ne s'est toujours pas polymérisé, que ce soit en présence ou non d'agitation. Après 70 jours, les deux volumes de styrène ont présenté des taux de polymères légèrement supérieurs à 1%.



Immersion de cuves en inox dans un bassin extérieur d'eau de mer ©CEDRE



Contrôle de la polymérisation du produit ©CEDRE

Styrène : essais d'écotoxicité et tests organoleptiques effectués au CEDRE

1er essai

Il a été démontré que des crabes exposés à des concentrations en styrène de l'ordre de 4 ppm pendant une période de 200 heures présentaient des teneurs en polluant (chair et branchies) allant de 5 à 15 ppm (cf. Figures 1 et 2).

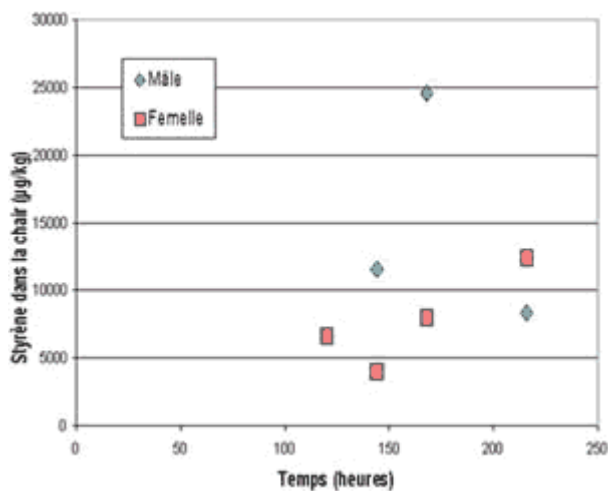


Figure 1: Teneurs en styrène de la chair des crabes
©CEDRE

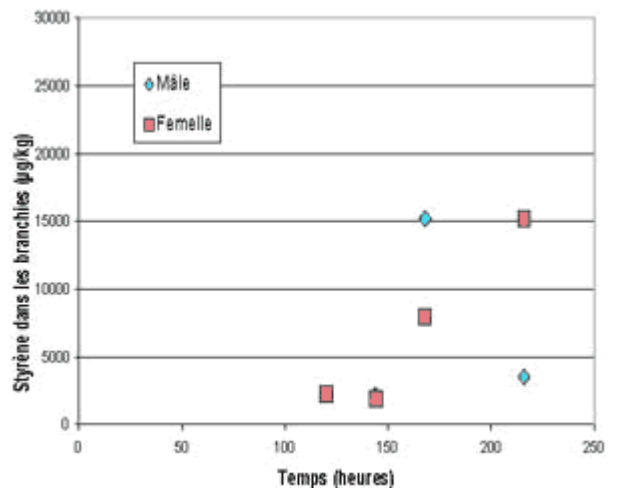


Figure 2: Teneurs en styrène des branchies des crabes
©CEDRE

En complément à ces analyses, des tests olfactifs ont été réalisés au sein du laboratoire d'olfactométrie de l'Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire (IPSN).

L'exposition des crabes au styrène a été efficace puisque la concentration dans la chair peut atteindre 24 600 µg/kg. Les résultats olfactifs provenant de l'étude de l'IPSN indiquent que l'odeur de styrène est facilement détectable dans les conditions de cette expérimentation. Les crabes témoins ont été parfaitement identifiés comme non contaminés, tout comme les crabes exposés au styrène, considérés comme contaminés.

Ainsi à partir d'une contamination de 5 000 µg/kg (5 ppm), il est possible de détecter avec certitude la présence de styrène par l'odorat.

2ème essai

La période de contamination est de 8 jours avec un prélèvement d'animaux à différents temps, pour analyses et transfert vers les bacs de décontamination. La décontamination est également étudiée sur une durée maximale de 8 jours.

D'après les résultats du laboratoire de Rouen, les crabes exposés présentent des contaminations allant de 10 100 à 22 100 $\mu\text{g/kg}$ pour la chair et de 3 200 à 33 000 $\mu\text{g/kg}$ pour les branchies. Les crabes témoins ne sont pas contaminés, avec moins de 1 $\mu\text{g/kg}$. Après une décontamination de 144 heures faisant suite à des expositions de 48h et 148h, il est encore possible de détecter du styrène, respectivement 20 et 121 $\mu\text{g/kg}$ pour la chair.



Laboratoire de Rouen ©CEDRE



Analyse de la contamination des crabes ou styrène ©CEDRE

Le traitement de l'épave

L'épave du *levoli Sun* a été localisée et reconnue le 1er novembre, par le sonar puis le Poisson Auto Propulsé (PAP) du chasseur de mines *Céphée* de la Marine nationale. Cette reconnaissance a permis de savoir que le chimiquier était entier. Il est posé sur le côté babord (flanc gauche) avec un angle de 120° à 90 m sur un fond de sable et de petites roches dans une zone de fort courant.

Le 8 novembre, le *Northern Prince*, financé par les assureurs du propriétaire du *levoli Sun*, intervient avec un robot sous-marin pour effectuer une reconnaissance complète de l'épave.

Différentes propositions pour le traitement de la cargaison (produits chimiques et hydrocarbures) faites par les assureurs ont été examinées par un comité d'experts composé de représentants du :

- Ministère des Transports
- Ministère de l'Environnement
- CEDRE
- Ceppol

Après accord des autorités anglaises et françaises, l'armateur et son P&I Club passent un contrat avec Smit Tak Co le 10 avril 2001, en vue d'intervenir sur la cargaison du *levoli Sun*.

La durée prévue pour le traitement est de 6 semaines. L'opération est conduite par le *Smit Pioneer*, bâtiment multi-fonctions appartenant à SMIT International. Deux barges de récupération sont entreposées sur le pont afin de récupérer les produits pompés : une barge de 2 000 m³ pour le styrène et une barge de 370 m³ pour le fioul lourd (IFO 180). La surveillance de la zone est assurée par l'*Ailette*, bâtiment armé pour la lutte antipollution, affrété par la Marine nationale. L'opération s'est déroulée en 6 phases :

- repérage des soutes
- pose de plaques de base et perçage de la première coque du *levoli Sun*
- examen de l'espace entre les coques
- perçage de la deuxième coque et relâchement directement en mer du MEC et de l'IPA, opération réalisée à débit contrôlé
- pompage et stockage du styrène sur le *Smit Pioneer* puis transfert du produit sur un chimiquier l'*Angela*. Le transfert est effectué dans une rade abri du sud de la Grande-Bretagne
- contrôle final de l'épave et de la zone de travail par ROV (Remotely Operated underwater Vehicle - véhicules sous-marin téléguidés).

Les opérations ont débuté le 12 avril 2001 et se sont achevées le 31 mai 2001, après 51 jours d'intervention entièrement réalisée par robots et dans des conditions de mer et de courant difficiles.

Autres accidents avec déversement de styrène

Le styrène, dont la production mondiale dépasse 10 millions de tonnes par an, est une des matières premières de base de la vaste industrie des résines et plastiques. Il en est constamment transporté des volumes importants, par voie terrestre et maritime. De nombreux établissements industriels en possèdent des stocks, en cuves, fûts ou bidons. Les risques d'accident sont donc importants et les bases de données sur les fuites et déversements accidentels de produits chimiques contiennent toutes plusieurs cas impliquant du styrène. Ces bases de données, malheureusement très incomplètes et souvent très sommaires, recensent essentiellement des accidents intervenus dans quelques pays à haut niveau de développement, comme les USA, le Canada, le Japon, la France. Ainsi, un accident sur lequel le CEDRE a été mobilisé, celui du chimiquier N° 1 *Chung Mu* en Chine du Sud (1995), n'est répertorié nulle part.

À notre connaissance, aucun accident n'a conduit à une situation comparable à celle du *levoli Sun* : une grande quantité de styrène monomère piégée dans une épave. Cela ne veut pas dire qu'une telle situation ne s'est jamais rencontrée. Mais ceux qui en ont eu l'expérience, si c'est arrivé, n'ont pas jugé utile de mettre leur information à la disposition de la communauté internationale.

Vous trouverez ci-dessous une synthèse de notre propre expérience et des données disponibles dans les fichiers auxquels nous avons pu accéder.

France

Le 15 octobre 2000, un choc dans l'écluse de Fresnes-sur-Escaut, près de Valenciennes, provoque une fuite d'une cinquantaine de mètres cubes de styrène sur l'une des 10 cuves de 180 m³ d'une péniche provenant de Belgique. L'intervention des sapeurs-pompiers conduit des plongeurs à colmater la fuite tandis que des barrages sont installés en aval pour protéger l'Escaut de toute pollution. 14 personnes de 3 maisons d'habitation situées à proximité sont évacuées pendant quelques heures. 4 enfants, souffrant d'irritations, sont hospitalisés mais sortent très rapidement (source : revue "Face au risque", n° 364). Le CEDRE, qui n'a pas été mobilisé sur cet accident, n'a pas d'information sur d'éventuels impacts concernant la faune et la flore aquatiques.

Chine

Le 9 mars 1995, le cargo *N°1 Chon Stone* entrainé en collision avec le [N°1 Chung Mu](#), un chimiquier de 3 500 tonnes de jauge brute chargé de styrène monomère, dans le chenal d'accès du port de Zhanjiang (Chine du sud).

Le 5 février 2000 un déversement de styrène suite à un accident de poids lourd dans la région administrative spéciale de Hong Kong est signalée. On observe un écoulement par le système d'évacuation des eaux pluviales dans le site protégé de Mai Po et une mortalité de poissons non quantifiée.

Canada

Environ 11 tonnes de styrène ont été déversées accidentellement en milieu portuaire, dans des opérations de chargement et déchargement, par les chimiquiers *Stolt Castle* (Québec, le 22 décembre 1980), *Silver Magpie* (Sarnia, 29 septembre 1981), *Stolt Sydness* (Montréal, le 19 avril 1983).

Japon

Abordé par un autre navire, près de Shimokita, le 23 juin 1988, le chimiquier *Sakura*, chargé de 20 000 tonnes de styrène, méthanol et dichlorure d'éthylène, a déversé en mer 235 tonnes de styrène par une brèche d'une cuve de 1 335 m³, au-dessus de la ligne de flottaison. Le produit déversé s'est évaporé en quelques heures, sans polymérisation. Il n'y a pas eu d'atteinte ni du littoral, ni des ressources marines.

Un autre accident a impliqué le 14 mars 1988, près de Nojima, le chimiquier *Maasgusar*, chargé de 36 000 tonnes de 10 produits chimiques différents, dont 2 000 tonnes de styrène. Nous n'avons pas plus de détails.

Sources : correspondance avec le Centre japonais pour la prévention des désastres maritimes et l'Institut japonais de recherche sur les navires.

USA

Le site Internet de la NOAA donne quelques détails sur la pollution de la barge *Kathie G aux USA* le 8 septembre 1988. Transportant 3 500 tonnes de styrène, la barge s'est échouée autour de minuit dans le Mississippi, à 140 miles au nord de Bâton Rouge (Louisiane) et a perdu une quantité estimée entre 200 et 800 tonnes de produit. De fortes odeurs et des problèmes respiratoires ont été signalés dans les environs. Le produit déversé s'est rapidement polymérisé sous le soleil de la journée suivante. Des barrages ont été placés jusqu'à 30 milles en aval et 4 personnes intoxiquées par les vapeurs ont reçu de l'assistance médicale. La NOAA a organisé une information du public et des médecins locaux, en particulier sur les aspects de potabilité de l'eau.

Un accident similaire est intervenu sur le canal côtier de Louisiane le 26 janvier 1992, suite à une collision entre deux barges. L'une d'elles, qui transportait un peu plus de 14 000 tonnes de styrène, a perdu la presque totalité de sa cargaison. La section de canal a été fermée, des odeurs fortes ont été senties pendant plus de 10 jours et une rive marécageuse a été fortement polluée par un produit qui s'est partiellement polymérisé. Il a pu être vérifié à cette occasion que le styrène monomère est repérable sur l'eau par capteurs infra-rouges, ce qui concorde avec les observations du capteur à infra-rouges de l'avion POLMAR 2 sur le produit de l'*levoli Sun*.

Trois autres déversements de moindre ampleur sont répertoriés aux USA :

- un déversement de 650 litres de styrène dans les égouts par une compagnie industrielle à Philadelphie (Pennsylvanie) le 13 août 1986 ;
- un déversement de cuve contenant du styrène, du xylène et de l'éthyl-benzène à Chesapeake (Virginie) le 3 août 1987 ;
- un déraillement de train entraînant un déversement de 56 m³ de styrène dans la rivière Ohio près de Louisville (Kentucky) le 19 décembre 1996.

Les documents en notre possession sur ces accidents ne signalent ni mesures d'évacuation ou confinement de population, ni études d'impact sur la faune et la flore aquatiques.

Cas de pompages d'hydrocarbures similaires

Cette méthode, non retenue pour le pompage de l'*Erika*, qui imposait un réchauffage techniquement difficile du fioul au fond, est bien adaptée au cas de la cargaison (styrène) du *levoli Sun*, qui ne demande pas à être réchauffée. Elle dispose de références solides. En voici trois exposées ci-dessous.

Récupération des soutes du paquebot estonien *Estonia* (1996 - Mer Baltique)

L'*Estonia*, ferry de 21 794 tonneaux de jauge brute, long de 157 mètres et large de 24 mètres, a chaviré par gros temps en 1996, provoquant la mort de plus de près de 852 personnes. L'épave repose couchée sur le flanc par 60 mètres de fond. La quantité maximale d'hydrocarbures qu'elle contenait était estimée à 418 tonnes. La décision prise avait été de vider les soutes de leur combustible par pompage, avant couverture par un sarcophage de béton afin de protéger les corps des 700 victimes. Cependant cette dernière opération a été repoussée à la suite de l'intervention des familles.

L'opération de pompage des soutes de l'*Estonia* :

- n'a fait appel à aucun plongeur,
- a été entièrement téléopérée en utilisant plusieurs ROV (Remotely Operated Vehicle - véhicule sous-marin téléguidé) et un ROLS (Remote Operated Off Loading System - robot sous-marin adapté pour le perçage),
- a mobilisé 2 navires à positionnement dynamique dont l'un positionné en secours,
- a duré 42 jours,
- a coûté 6 MF (soit environ 4,6 M€),
- a permis la récupération de 258 tonnes d'hydrocarbures,
- a été réalisée par les compagnies Frank Mohn AS (système de pompage ROLS), Northern Engineering AS (ROV), Taifun Engineering Oy (pompes), Alfons Hakans Oy (remorqueurs).

Allègement de l'épave du pétrolier sud-coréen *Yuil-n°1* (1998 - Corée du Sud)

Le *Yuil-n°1*, pétrolier de 1 591 tonneaux de jauge brute long de 80,75 mètres et large de 12 mètres a fait naufrage alors qu'il était remorqué après s'être échoué. Il a coulé par 70 mètres de fond à 1 mille de la côte et repose sur le flanc. Il transportait 2 870 tonnes de fioul lourd, dont une partie s'est échappée lors du naufrage. La quantité maximale d'hydrocarbures restée à bord de l'épave était estimée à 1 400 tonnes. L'opération de pompage des soutes du *Yuil-n°1*:

- n'a fait appel à aucun plongeur,
- a été entièrement téléopéré en utilisant un ROV et un ROLS,
- a mobilisé 1 barge ancrée sur 4 lignes de mouillages, 2 navires d'assistance et de lutte antipollution,
- a duré 60 jours,
- a coûté 40,7 MF (soit environ 8,2 M€),
- a permis la récupération de 665 tonnes d'hydrocarbures,
- a été réalisée par la compagnie Smit Tak assisté de Frank Mohn AS (système de pompage ROLS) et de Racal Survey (gestion du ROV).

Allègement de l'épave du pétrolier sud-coréen *Osung-n°3* (1998 - Corée du Sud)

L'*Osung-n°3*, pétrolier de 1 115 tonneaux de jauge brute long de 70,30 mètres et large de 10,50 mètres a fait naufrage après s'être échoué. Il a coulé par 80 mètres de fond et repose droit sur sa quille. Il transportait 1 614 tonnes de fioul lourd, dont une partie s'est échappée lors du naufrage. La quantité maximale d'hydrocarbures restée dans l'épave était estimée à 1 400 tonnes.

L'opération de pompage des soutes du *Osung-n°3*:

- n'a fait appel à aucun plongeur,
- a été entièrement téléopérée en utilisant un ROV et un ROLS,
- a mobilisé 1 barge ancrée sur 4 lignes de mouillages, 2 navires d'assistance et de lutte antipollution,
- a duré 69 jours (avec des interruptions),
- a coûté 7,4 MF (soit environ 7,5 M€),
- a permis la récupération de 27 tonnes d'hydrocarbures,

- a été réalisée par la compagnie Smit Tak assistée par Frank MoGhn AS (ROLS) et Racal (ROV).

Dans ce cas comme dans le précédent, les documents que nous avons exploités précisent que des procès-verbaux de fin de travaux ont été établis, attestant qu'il ne restait pas plus de quelques mètres cubes de fioul dans les épaves. Les estimations des quantités piégées dans les épaves étaient donc largement surévaluées, ce qui est fréquent : l'évaluation du déversement au moment du naufrage est souvent inférieure à la réalité et une épave qui ne fait pas l'objet d'un suivi permanent peut suinter sans qu'on le sache. Les épaves ont été laissées en place sur la base de ces procès-verbaux.