NATIONS UNIES ST



Secrétariat

Distr. GÉNÉRALE

ST/SG/AC.10/C.3/2004/106 14 septembre 2003

FRANÇAIS

Original: ANGLAIS

COMITÉ D'EXPERTS DU TRANSPORT DES MARCHANDISES DANGEREUSES ET DU SYSTÈME GÉNÉRAL HARMONISÉ DE CLASSIFICATION ET D'ÉTIQUETAGE DES PRODUITS CHIMIQUES

Sous-Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses

Vingt-sixième session, 29 novembre-3 décembre 2004 Point 2 de l'ordre du jour provisoire

TEXTES ADOPTÉS PAR LE SOUS-COMITÉ À SES VINGT-TROISIÈME, VINGT-QUATRIÈME ET VINGT-CINQUIÈME SESSIONS ET PROPOSITIONS Y RELATIVES

Signalisation des dangers des peroxydes organiques

Communication de l'expert des États-Unis d'Amérique

Introduction

1. À sa vingt-cinquième session, le Sous-Comité a provisoirement adopté une proposition de la Norvège (voir le document ST/SG/AC.10/C.3/2004/21) visant à modifier l'étiquette des peroxydes organiques. Le Sous-Comité a admis que les peroxydes organiques et les matières comburantes, qui étaient actuellement affectés à la classe 5, étaient fondamentalement différents et qu'il fallait modifier l'étiquette et la plaque-étiquette des peroxydes organiques afin de mieux les différencier des matières comburantes. Le Sous-Comité a néanmoins conservé le signe conventionnel d'oxydation même si plusieurs experts s'accordaient à reconnaître que le danger associé aux peroxydes organiques était plutôt un danger d'inflammabilité. En effet, les préparations à base de peroxydes organiques étaient des combustibles, dangereux principalement en raison de leur inflammabilité et de leur vitesse de combustion. Les peroxydes organiques étaient généralement de faibles oxydants. L'expert des États-Unis d'Amérique estime que le signe conventionnel pour les peroxydes organiques devrait avoir la forme d'une flamme.

Il est d'avis que la prescription de signes conventionnels différents pour les matières comburantes et pour les peroxydes organiques améliorerait la prise de conscience des dangers que présentent ces marchandises dangereuses au cours du transport et sur le lieu du travail. Puisque les peroxydes organiques ne présentent que des dangers d'oxydation mineurs, mais sont dangereux lorsqu'ils sont regroupés avec des matières comburantes, on peut penser que le remplacement des signes conventionnels d'oxydation sur les étiquettes des peroxydes organiques par un signe conventionnel d'inflammabilité contribuerait à renforcer la sécurité. Dans le présent document, il est demandé au Sous-Comité d'examiner:

- Le remplacement du signe conventionnel employé pour les peroxydes organiques, notamment la flamme au-dessus d'un cercle, par une flamme afin de mieux représenter les dangers réels associés aux peroxydes organiques et de mieux différencier les étiquettes des matières comburantes de celles des peroxydes organiques;
- L'autorisation de signes conventionnels, soit noirs, soit blancs, en accord avec les autres étiquettes du 5.2.2.2.2.

Signe conventionnel d'inflammabilité ou d'oxydation sur les étiquettes et les plaques-étiquettes

- 2. Les peroxydes organiques ont initialement été classés avec les matières comburantes dans la classe 5, à l'évidence parce qu'ils sont formellement dérivés du peroxyde d'hydrogène. Ils possèdent une structure oxygène-oxygène et donc un radical oxygène libre (O), mais sont de faibles oxydants. Leurs propriétés sont en fait radicalement différentes de celles des matières comburantes de la division 5.1. Par exemple:
 - Les peroxydes organiques sont flegmatisés ou stabilisés (désensibilisés) par des matières organiques. En font même partie les peroxyacides qui sont les oxydants les plus forts de la division 5.2. Au contraire, les matières comburantes de la division 5.1, incompatibles avec les peroxydes organiques, sont sensibilisées par des matières organiques;
 - Les peroxydes organiques, en général, ne sont pas compatibles avec les matières comburantes de la division 5.1 en raison de leur composition organique et de leur rôle de combustible pour les matières comburantes.

Les peroxydes organiques ne sont pas de forts oxydants. Ce sont des combustibles. Leur mélange avec des matières comburantes constitue donc un danger majeur, à éviter au cours de l'entreposage, de la manutention et du transport. Ce mélange peut en fait, pour certains dosages critiques, devenir explosif. La prise en charge appropriée des déversements est aussi essentielle. Puisque la liaison avec les peroxydes organiques est énergétique, les préparations commerciales à base de peroxydes organiques sont généralement flegmatisées par dilution (masse par groupe peroxy), habituellement à l'aide de solvants organiques, de l'eau ou de matières solides inertes, à point d'ébullition élevé. La dilution interne au moyen d'une molécule de poids moléculaire élevé est aussi employée pour augmenter la stabilité. Lorsqu'un problème d'instabilité apparaît, la dilution avec un solvant à point d'ébullition élevé (par exemple, un plastifiant) est généralement la meilleure méthode de stabilisation (désensibilisation) des peroxydes organiques.

Pour les matières comburantes, ce serait au contraire le plus mauvais traitement à appliquer. Puisque les peroxydes organiques s'enflamment en général rapidement et sont incompatibles avec la plupart des matières comburantes et que le mélange combustible-matière comburante est extrêmement dangereux, il est d'importance capitale que les propriétés des matières comburantes et des peroxydes organiques puissent aisément être identifiées et que ces matières puissent être tenues à l'écart les unes des autres pendant le transport et l'entreposage.

- 3. Aux fins de la sécurité et de la conformité avec les dispositions relatives à l'expédition, énoncées dans le Règlement type de l'ONU, il est nécessaire de faire correspondre les dangers inhérents à l'étiquetage afin d'assurer la compatibilité, une reconnaissance facile et une intervention d'urgence appropriée en cas d'accident. Les étiquettes et les plaques-étiquettes ont été conçues pour permettre de reconnaître facilement à distance les marchandises dangereuses, de par l'aspect général des étiquettes (signes conventionnels, couleur, forme) qu'elles portent, et pour fournir, de par la couleur, les signes conventionnels et les chiffres sur les étiquettes, une indication immédiate utile pour la manutention, le stockage et la séparation des marchandises.
- 4. La signalisation de renseignements relatifs aux dangers des peroxydes organiques peut être sensiblement améliorée en différenciant mieux les étiquettes des peroxydes organiques de celles des matières comburantes. La modification de couleur qui a été adoptée en juillet permettra d'améliorer la situation actuelle, mais, dans le but d'assurer la sécurité en cas d'intervention d'urgence, de transport ou sur le lieu de travail, la prescription en outre de signes conventionnels différents sur les étiquettes des matières comburantes et des peroxydes organiques permettra aux personnes de mieux différencier les étiquettes respectives. Ceci est même essentiel pour les personnes qui ne discernent pas les différentes couleurs ou dans des situations où la fumée, le brouillard ou d'autres facteurs rendent la perception des couleurs difficile. On peut penser qu'une différenciation accrue au moyen de plusieurs éléments variables (couleur et signe conventionnel) permettra de diminuer le nombre d'accidents impliquant des matières telles que les matières comburantes et d'éviter l'emploi de procédures inadaptées d'intervention d'urgence en cas d'accident.
- Puisque dans la signalisation du SGH la couleur n'intervient pas comme élément variable 5. distinctif de signalisation des dangers, le signe conventionnel employé est particulièrement important. Actuellement, la signalisation du SGH pour les matières comburantes et les peroxydes organiques est la même, tandis que le signe conventionnel pour les matières autoréactives qui présentent des dangers semblables à ceux des peroxydes organiques a la forme d'une flamme. Il est important du point de vue de la sécurité au cours du transport de différencier les préparations à base de peroxydes organiques des matières comburantes, leur incompatibilité étant sujet de préoccupation lors de l'entreposage, du transport ou sur le lieu de travail, tandis que les procédures d'intervention d'urgence nécessaires sont différentes. L'emploi du même signe conventionnel tant pour les matières comburantes que pour les peroxydes organiques implique erronément que les peroxydes organiques sont semblables aux matières comburantes et compatibles avec elles. Il conviendrait de consulter le Sous-Comité du SGH et de le prier de donner ses vues quant à la question de savoir s'il fallait utiliser le même signe conventionnel pour les matières comburantes et pour les peroxydes organiques ou s'il valait mieux modifier le signe conventionnel pour les peroxydes organiques. Actuellement l'indication de danger pour les peroxydes organiques stipule «Le chauffage peut provoquer un incendie». Cette mention est plus conforme à un signe conventionnel qu'à celui ayant la forme d'une flamme que la forme d'une flamme au-dessus d'un cercle. Eu égard à l'année 2011 qui est la date de mise en application

proposée par la Norvège, il semble qu'il reste assurément du temps pour examiner cette question afin que soit assuré un niveau approprié de sécurité dans l'ensemble des secteurs.

Propositions

6. Le Sous-Comité du transport des marchandises dangereuses est prié d'examiner si les étiquettes devaient porter deux modèles de signe conventionnel (noir sur fond sombre ou blanc sur fond sombre) conformément aux autres étiquettes au 5.2.2.2.2 (voir les modèles d'étiquette n^{os} 2.1, 2.2, 3 et 4.3 par exemple). Ci-après sont donnés des exemples des étiquettes proposées pour les peroxydes organiques, telles qu'elles figureraient au 5.2.2.2.2 du Règlement type:



(n° 5.2)
Peroxydes organiques
Signe conventionnel (flamme): noir ou blanc
sur fond rouge (moitié supérieure) et jaune (moitié inférieure);
chiffre "5.2" dans le coin inférieur
