



Secrétariat

Distr.
GÉNÉRALE

ST/SG/AC.10/C.3/2004/66
26 avril 2004

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-cinquième session, 5-14 juillet 2004
Point 12 c) de l'ordre du jour provisoire

HARMONISATION AVEC LE SYSTÈME GÉNÉRAL HARMONISÉ
DE CLASSIFICATION ET D'ÉTIQUETAGE
DES PRODUITS CHIMIQUES

Dangers physiques

Prescriptions relatives aux dangers physiques pour les peroxydes organiques
et les matières autoréactives et observations concernant
le document ST/SG/AC.10/C.3/2004/21

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

1. L'expert des États-Unis d'Amérique a reçu un document technique émanant de l'Organic peroxide producers safety division (OPPSD) de la Society for plastics industry (SPI), qui porte sur l'étiquetage et le classement des peroxydes organiques et des matières autoréactives. L'OPPSD n'a le statut d'observateur ni au sein du Sous-Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses (TMD) ni au sein du Sous-Comité d'experts du système général harmonisé (SGH) et elle n'a pas les moyens de présenter des documents pour examen par les Sous-Comités. Le document qu'elle a soumis fournit des informations et met en lumière des questions qui concernent l'étiquetage et le classement des peroxydes organiques et des matières autoréactives. Il contient aussi des observations sur la proposition de la Norvège (ST/SG/AC.10/C.3/2004/21) et des propositions d'autres étiquetages possibles. Y sont également recensés d'autres problèmes liés au classement en vigueur des peroxydes organiques et des

matières autoréactives, tandis que sont proposées des mesures qui devraient être examinées par les Sous-Comités. Ce document de l'OPPSD est présenté pour examen par les Sous-Comités du SGH et du TMD, afin qu'il puisse être tenu compte de leurs vues lors de l'examen de la proposition norvégienne (voir les annexes 1 et 2). Tout en remerciant la Norvège pour les travaux qu'elle a entrepris dans le but d'améliorer les prescriptions relatives à la signalisation des risques pour les peroxydes organiques, l'expert des États-Unis d'Amérique propose que soit examinée avec soin la question que la Norvège a soulevée et prie instamment les Sous-Comités de ne pas prendre de décision avant d'avoir procédé à un examen complet de toutes les autres possibilités. Il faut aussi remercier les organismes chargés de la sécurité, comme l'OPPSD, d'avoir participé et fourni de précieuses informations, nécessaires en vue d'aboutir à une solution dont toutes les personnes intéressées pourront bénéficier.

Annexe 1

Proposition de reclassement des peroxydes organiques

Ci-joint, on trouvera une proposition de reclassement des peroxydes organiques, consistant à les retirer de la classe 5 des matières comburantes et à les associer plus étroitement aux matières autoréactives. Les peroxydes organiques ne sont habituellement pas compatibles avec les matières comburantes et les dangers qu'ils présentent ne sont pas les mêmes. Cette constatation permet en partie de répondre à la proposition de la Norvège, qui vise à modifier l'étiquette pour les peroxydes organiques. Elle est toutefois aussi source d'inquiétude au sein de l'Organic peroxide producers safety division (OPPSD) de la Society for plastics industry (SPI), qui l'étudie depuis plusieurs années. Elle a été examinée par la communauté internationale et a fait l'objet de documents présentés aux réunions du groupe de travail EOS-IGUS.

L'OPPSD a été créée en 1962 dans le but d'organiser et de promouvoir la mise au point d'un système de classement des peroxydes organiques et des épreuves d'appui. Auparavant, les entreprises se chargeaient individuellement des activités de l'OPPSD, parce que les États-Unis ne disposaient pas d'un laboratoire national pour de telles études. L'OPPSD est aussi le coordonnateur en ce qui concerne les questions de sécurité liées aux peroxydes organiques. Elle a participé activement aux débuts de la mise au point du système de classement de l'ONU pour les peroxydes organiques et des épreuves habituellement employées pour ce faire. Conjointement avec la National fire protection association (NFPA), elle a élaboré le premier code national pour l'entreposage des peroxydes organiques et s'emploie actuellement à le mettre à jour.

L'OPPSD présente la proposition jointe, qui recommande de retirer les peroxydes organiques de la classe 5 des matières comburantes, avec lesquelles ils ne sont pas compatibles, et de les associer plus étroitement aux composés autoréactifs.

Annexe 2

Introduction

1. Dans les *Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses* des Nations Unies, les peroxydes organiques ont été classés avec les matières comburantes dans la classe 5, à l'évidence parce qu'ils sont formellement des dérivés du peroxyde d'hydrogène. En raison de cela, ils possèdent une structure oxygène-oxygène et donc un radical libre O. Les peroxydes organiques sont toutefois 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. L'inverse est vrai pour les matières comburantes de la division 5.1^{1,2}, qui ne sont pas compatibles avec les matières organiques et sont sensibilisées par elles;
- 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 ont toutefois généralement des propriétés semblables à celles des matières autoréactives et sont donc classés au moyen des mêmes épreuves et des mêmes diagrammes de décision qu'elles³. Alors qu'il est admis que leurs différences justifient une division distincte, le regroupement en vigueur les place dans des classes complètement distinctes. Il est recommandé que les matières autoréactives et les peroxydes organiques soient affectés à des divisions distinctes dans la classe 4.

2. Le transfert des peroxydes organiques dans la même classe que celle des matières autoréactives est conforme aux principes généraux des *Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses des Nations Unies* (treizième édition révisée). Il y est stipulé au paragraphe 4, sous l'intitulé «Principes fondamentaux de la réglementation du transport des marchandises dangereuses», que «À cette exception près, la réglementation doit avoir pour objet de rendre possible le transport en éliminant complètement le risque ou en le réduisant au minimum. Il s'agit donc tout autant d'assurer la sécurité que de faciliter le transport.». En outre, sous l'intitulé «Dispositions relatives à l'expédition», il est mentionné que «Chaque fois que des marchandises dangereuses sont présentées au transport, des mesures doivent être prises pour informer clairement tous ceux qui peuvent avoir affaire à ces marchandises pendant leur transport des risques potentiels qu'elles présentent. Depuis longtemps ces mesures consistent à

¹ *Section 2.5.1, p. 91, Règlement type – Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, treizième édition révisée, Nations Unies (voir également les 2.5.3.2.4, p. 95 à 106, et 2.5.3.5, p. 111).*

² *Swern, Organic Peroxides Vol III, Wiley-Interscience, 1972, p. 360.*

³ *Figures 20.1 a) et b), p. 214 et 215, Manuel d'épreuves et de critères – Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, troisième édition, Nations Unies.*

appliquer un marquage et un étiquetage spéciaux sur les colis pour indiquer les risques présentés.».

3. «Les étiquettes recommandées au 5.2.2.2 du Règlement type doivent être apposées sur les marchandises ou colis. Le système d'étiquetage est fondé sur le classement des marchandises dangereuses. Il a été conçu:

- Pour permettre de reconnaître facilement à distance les marchandises dangereuses de par l'aspect général des étiquettes (signes conventionnels, couleur, forme) qu'elles portent;
- Pour fournir de par la couleur des étiquettes une indication immédiate utile pour la manutention, le stockage et la séparation des marchandises.

L'utilité première du document de transport de marchandises dangereuses est de fournir des informations essentielles sur le risque lié aux marchandises qui sont présentées au transport ... des autorités nationales ou organisations internationales pourront, lorsqu'elles le jugent bon, exiger d'autres renseignements.».

4. La signalisation de renseignements relatifs aux dangers des peroxydes organiques peut être sensiblement améliorée en retirant les peroxydes organiques de la classe 5 des matières comburantes et en modifiant l'étiquette de façon à mieux représenter les risques réels existants, à savoir l'inflammabilité, la combustibilité et la stabilité thermique. La couleur et le signe conventionnel (pictogramme) de la division 5.2 en vigueur, qui sont identiques à ceux employés pour la division 5.1, impliquent à tort que les peroxydes organiques sont semblables aux matières comburantes et compatibles avec elles. En réalité, les peroxydes organiques et les matières comburantes devraient être séparés les uns des autres. Le Code maritime international des marchandises dangereuses exige par exemple que les peroxydes organiques soient séparés des matières comburantes pendant le transport.

Problème

5. 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 risques inhérents à l'étiquetage afin d'assurer la compatibilité, une reconnaissance facile et une intervention d'urgence appropriée en cas d'accident. Dans la proposition présentée par la Norvège (voir le document ST/SG/AC.10/C.3/2004/21), il est admis que les peroxydes organiques et les matières comburantes, qui appartiennent tous deux actuellement à la classe 5, sont fondamentalement différents et qu'il faut modifier l'étiquette de transport pour les peroxydes organiques afin de la différencier de celle des matières comburantes. Il y est aussi souligné qu'il est important de disposer d'une étiquette de transport qui soit reconnaissable à distance. L'expert des États-Unis d'Amérique abonde dans le sens de la Norvège et estime qu'il est important de bien signaler les dangers des peroxydes organiques aux services d'intervention d'urgence. Dans le document, il est aussi admis que les risques de combustion des matières comburantes sont différents de ceux des peroxydes organiques. L'expert des États-Unis d'Amérique est toutefois d'avis que la proposition de la Norvège ne résout pas comme il convient tous les problèmes qui ont été recensés. Il estime qu'il est justifié de modifier en profondeur le classement et la signalisation des risques pour les peroxydes organiques, afin de:

- Minimiser les accidents potentiels au cours des transports impliquant des matières telles que les matières comburantes;
- Réduire la probabilité que des procédures inadaptées d'intervention d'urgence soient employées en cas d'accident.

6. L'opinion courante selon laquelle les peroxydes organiques sont de forts oxydants est incorrecte, mais difficile à changer même chez certains chimistes (qui n'ont pas travaillé sur ces matières). Les peroxyacides organiques sont les plus forts oxydants parmi les peroxydes organiques, or ils sont flegmatisés par dilution avec des matières solides ou liquides organiques (y compris l'eau aussi). Le peroxyde de di-tert-butyle (DTBP) est un oxydant tellement faible qu'il ne libère que des traces d'iode dans une solution d'iodure de potassium. L'analyse est faite par chromatographie. L'étendue de la confusion ressort clairement de la citation suivante, extraite d'une revue technique réputée: «Di-t-butyl peroxide (DTBP) is a clear, colourless to yellow liquid. Like other organic peroxides, it is a powerful oxidizer...»⁴ (Le peroxyde de di-tert-butyle (DTBP) est un liquide transparent, dont la couleur varie de l'incolore au jaune. Comme les autres peroxydes organiques, c'est un puissant oxydant...). Dans la proposition norvégienne, il est supposé, comme généralement, que les peroxydes organiques commerciaux fournissent une grande partie de leur propre oxygène pour la combustion. Contrairement à une croyance courante, les peroxydes organiques n'en fournissent que très peu. Le DTBP, peroxyde organique courant, dont les volumes fabriqués sont importants, ne fournit lui-même qu'un vingt-quatrième de l'oxygène nécessaire à la combustion. La liaison oxygène-oxygène est toutefois énergétique, et il y a donc libération d'énergie lorsque cette liaison est rompue.

7. Dans la proposition norvégienne, le signe conventionnel de l'oxydation est conservé alors qu'il est admis que l'inflammabilité constitue un risque réel. L'expert des États-Unis est d'avis que, puisque l'inflammabilité est le véritable risque, le signe conventionnel devrait représenter une flamme. L'OPPSD a longuement débattu de la partie supérieure rouge unie de l'étiquette proposée par la Norvège, et il a été convenu qu'une partie supérieure rayée représentait plus précisément le risque. Les peroxydes organiques possèdent un large éventail de propriétés de combustion⁵, quelques-uns seulement ayant des propriétés de «liquide inflammable», signalées par une étiquette rouge unie. Par «liquide inflammable», on entend un liquide dont les propriétés diffèrent de celles de la combustion. Les liquides inflammables ont des points d'éclair à basse

⁴ Antrim et al., *Process Safety Progress*, 17, 3 (automne) 225.

⁵ L'ONU divise les peroxydes organiques en 7 classes, la première classe correspondant aux matières trop dangereuses pour être expédiées, tandis que la dernière classe correspond aux matières dont le risque est tellement faible qu'elles sont exemptes d'étiquetage des risques. Dans le code d'entreposage des États-Unis NFPA 432, les peroxydes organiques sont divisés en 5 classes, ne comportant pas la classe A de l'ONU qui, si elle était incluse, impliquerait 6 classes. Il faut toutefois noter la similitude. La principale différence est l'accent qui est mis par les États-Unis sur les propriétés de combustion et sur les prescriptions relatives à l'extinction de l'incendie, notamment les normes d'emballage autres que celles qui concernent l'intégrité physique. L'ONU ne reconnaît pas le caractère inflammable ou combustible des préparations à base de peroxydes organiques dans son classement, même pour les quelques peroxydes organiques qui ont des points d'éclair à basse température.

température, une faible énergie d'inflammation, souvent une large plage d'explosibilité des vapeurs et une forte densité de vapeur, les rendant particulièrement dangereux comparés aux liquides combustibles.

8. Les préparations à base de peroxydes organiques sont des matières combustibles et leur mélange avec des matières comburantes constitue donc un risque majeur, à éviter au cours de l'entreposage, de la manutention et du transport. Pour certaines proportions critiques, les mélanges peuvent en fait devenir explosifs. Une prise en charge appropriée des fuites est aussi très importante. Puisque la liaison des peroxydes est énergétique, les préparations commerciales à base de peroxydes organiques sont généralement flegmatisées par dilution (masse par groupe peroxy), habituellement au moyen de solvants organiques, de l'eau ou de matières solides inertes à point d'ébullition élevé. La dilution interne à l'aide 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.

9. Les matières autoréactives sont actuellement affectées à la division 4.1, de manière qu'elles partagent une division avec d'autres marchandises dangereuses avec lesquelles elles ne sont pas facilement compatibles (métaux en poudre qui nécessitent un traitement exactement opposé en matière de lutte contre l'incendie). Une étude des choix possibles a conduit à conclure que l'affectation des peroxydes organiques à la division 4.4 et des matières autoréactives à la division 4.5 permettrait de renforcer la sécurité au cours du transport.

Signalisation des risques

10. L'Organic peroxide producers safety division (OPPSD) de la Society for plastics industry (SPI) a étudié plusieurs possibilités d'étiquette de transport, y compris celle proposée par la Norvège. Elle a aussi examiné si les étiquettes non seulement permettaient d'identifier les risques des marchandises (peroxydes organiques) transportées mais étaient aussi faciles à reconnaître. Puisque les peroxydes organiques ne présentent pas de risque en tant que matières comburantes, mais sont dangereux lorsqu'ils sont regroupés avec des matières comburantes, il s'avère essentiel en matière de sécurité que les signes conventionnels de l'oxydation sur les étiquettes actuellement exigées soient remplacés par une flamme. La partie supérieure rayée rouge et blanche de l'étiquette indique les propriétés de combustion de la plupart des préparations à base de peroxydes organiques, tandis que la partie inférieure jaune se réfère à l'ancienne étiquette et permet aussi une lecture aisée du nom. Il est aussi proposé que sur les étiquettes de la classe 4 soit mentionnée au bas de l'étiquette le numéro de la division plutôt que seulement celui de la classe 4. Ceci permettrait aux services d'intervention d'urgence de mieux différencier les différents risques.

11. S'agissant des quelques peroxydes organiques qui sont aussi des liquides inflammables, l'OPPSD a envisagé une étiquette semblable à celle proposée par la Norvège pour indiquer le regroupement peroxyde organique – liquide inflammable. L'adoption d'une telle étiquette éviterait de devoir apposer une étiquette supplémentaire mais rendrait plus compliqués le choix des étiquettes et la reconnaissance des propriétés de combustion. Cette démarche ne tiendrait pas

compte de la question de compatibilité ni du fait que les peroxydes organiques sont plus proches des matières autoréactives que des matières comburantes.

12. Les étiquettes qui sont recommandées par l'OPPSD pour les peroxydes organiques et pour les matières autoréactives sont représentées ci-après:



(n° 4.4)

Division 4.4

Peroxydes organiques

Signe conventionnel (flamme); noir;
Fond: partie supérieure: blanche avec
sept rayures rouges verticales;
partie inférieure: jaune;
Chiffres '4.4' dans l'angle inférieur

(n° 4.5)

Division 4.5

Matières autoréactives

Signe conventionnel (flamme); noir;
Fond: partie supérieure: blanche avec
sept rayures rouges verticales;
partie inférieure: jaune;
Chiffres '4.5' dans l'angle inférieur

Proposition

13. Il est proposé que les peroxydes organiques soient retirés de la division 5.2 et affectés à la nouvelle division 4.4 et que les matières autoréactives soient retirées de la division 4.1 et affectées à la nouvelle division 4.5. Il est en outre proposé que soit employée une nouvelle étiquette dont la partie supérieure est rayée rouge et blanc, tandis que la partie inférieure est jaune, et que soit remplacé le signe conventionnel de matière comburante par une flamme. Toutes les étiquettes de la classe 4 devraient porter le numéro de la division dans l'angle inférieur.

14. La proposition norvégienne isole le problème et fournit un moyen permettant de parer aux insuffisances de la signalisation des risques. Il est toutefois de notre devoir d'encourager le Sous-Comité à adopter une solution globale, adaptée aux besoins, qui permette de parer à

l'ensemble des insuffisances, afin qu'il ne soit plus nécessaire à l'avenir d'apporter par petites touches des modifications au Règlement type, destinées au renforcement de la sécurité.

Motifs

15. Les modifications proposées permettront de renforcer considérablement la sécurité au cours du transport et de l'entreposage et de faire reposer les prescriptions réglementaires sur une base scientifiquement solide.
